DRIFTS-Untersuchungen heterogener Reaktionen atmosphärisch relevanter Spurengase auf Eis- und Säurehydrat-Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der

Universität Essen

vorgelegt von

Helge Mark Reinhardt

Essen

Juli 2001

Vorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
Referent:	Prof. Dr. R. Zellner
Korreferent:	Prof. Dr. E. Hasselbrink
Tag der mündlichen Prüfung:	24.09.2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Essen auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Zellner, dem mein besonderer Dank für die Bereitstellung dieses interessanten und vielseitigen Themas und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit unter so hervorragenden Arbeitsbedingungen gilt.

Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Ernst-Peter Röth danke ich für die hilfreichen Diskussionen und vielseitigen Gespräche und die Vermittlung bei individuellen Fragestellungen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für Ihre stetige Hilfsbereitschaft, die zu einem überaus freundschaftlichen und kollegialen Arbeitsklima beigetragen hat. Insbesondere gilt mein Dank meiner Messraum- und Bürokollegin Frau Dr. Karin Dämmer für die freundschaftliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Herren Dirk Gründer und Fritz Stricker sowie den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die Unterstützung bei der Lösung kleinerer und größerer technischer Probleme.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau und meinem Sohn für die menschliche Unterstützung und Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Seit der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis [Farman et al. 1985] wurden heterogene Reaktionen auf stratosphärischen Aerosolpartikeln zunehmend Gegenstand der Forschung. Die Bedeutung der heterogenen Chemie in der Atmosphäre besteht in der Ermöglichung von Stoffumwandlungen und Umverteilungen, die als reine Gasphasenprozesse physikalisch und chemisch nicht erfolgen können. Die Umwandlungsprozesse in der Stratosphäre im Besonderen führen zu einem schnellen Aufbau von aktiven ClO_x- und auch BrO_x-Katalysatoren, die zu einem schnellen, temporären Ozonabbau über der Antarktis, bzw. auch über der Arktis (mesoskalige PSCs) führen. Stoffumwandlungen wie die Chloraktivierung und die Denoxifizierung sind somit in entscheidendem Maß an das Auftreten von Partikeln, d.h. von polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) und des stratosphärischen Sulfat-Aerosols (SSAs) gebunden.

Die Stratosphäre enthält unter kalten Bedingungen während des polaren Winters verschiedene Arten von Partikeln mit variierender chemischer Zusammensetzung. Da jedoch H_2O als amorphe oder kristalline Phase stets ein Bestandteil dieser Teilchen ist, können diese Teilchen teils Hydrolysereaktionen auslösen, durch Adsorption von weiteren Spurengasen wie HCl und HBr aber auch Disproportionierungen und Umwandlungsprozesse von Reservoirgasen promovieren.

Über der Antarktis erfolgt in der polaren Nacht eine starke Abkühlung der Luftmassen, gefolgt von deren Absinken, das zu einer Isolierung kalter Luftmassen führt [Anderson et al. 1989]. Daraus resultiert ein Trichter mit schnell umlaufenden Luftmassen (1 Umlauf alle fünf Tage) und einer langsamen Abwärtsbewegung in seinem Zentrum [Andrews et al. 1987]. Die Ausbildung dieses Polarwirbels führt zu einem stark eingeschränkten Luftaustausch zwischen diesem Wirbel und seiner Umgebung, d.h. zwischen sich abkühlenden Luftmassen in seinem Inneren und der Umgebung, und verhindert daher den Eintrag warmer Luftmassen.

Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen zwei Aerosol-Hauptkategorien: Den polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) und den unterkühlten atmosphärischen Schwefelsäuretröpfchen (SSA). PSCs sind im Vergleich zu den SSAs stark angewachsene Teichen, die teils flüssige aber auch gefrorene Kompartimente enthalten.

Die Atmosphäre enthält eine natürliche Aerosolschicht in Höhen zwischen 12 km und 30 km. Bei den Partikeln dieser Schicht handelt es sich um flüssige Schwefelsäuretröpfchen mit Teilchengrößen von 0.1 µm und Teilchenzahlenkonzentrationen von 1-10 cm^{-3} [Seinfeld et al. 1998], die aus der Oxidation von COS und SO_2 stammen (ebenfalls aus dem Eintrag von Vulkaneruptionen) [Stockwell et al. 1983], gefolgt von der bimolekularen Nukleation mit H_2O. Mit abnehmender Temperatur adsorbieren die Partikel Wasser und resultieren in der Bildung von 60% und 40% Schwefelsäure bei T = 200 K bzw. T = 190 K [Steele et al. 1981, Carlslaw et al. 1997]. Bei einer Kristallisation dieser Phasen wäre für typische atmosphärische Bedingungen (40-75% H_2SO_4) entsprechend dem Phasendiagramm (Kapitel 3.1.5) die Bildung von SAT ($H_2SO_4 \times 4\ H_2O$) zu erwarten.

Neben den SSAs enthält die Atmosphäre auch PSCs vom Typ I, die im Wesentlichen aus HNO_3 bestehen [Fahey et al. 1989]. Entsprechend dem Phasendiagramm der HNO_3 (Kapitel 3.1.3) wäre bei typischen Bedingungen der unteren Stratosphäre NAT (Salpetersäuretrihydrat) der Hauptbestandteil dieser Partikel ([HNO_3] = 5 ppb_v, [H_2O] = 3 ppm_v). Deren Bildung in der Stratosphäre ist, im Gegensatz zu der Bildung von PSC Typ II, die im Wesentlichen aus Wassereis bestehen und über die Kondensation von Wasser auf einem Kondensationskeim gebildet werden, noch ein Forschungsaspekt.

Binäre H_2SO_4/H_2O-Phasen bleiben flüssig und beginnen unterhalb von T = 183-193 K HNO_3 und andere Spurengase (HCl) aufzunehmen, wodurch ein Wachstum unterhalb von T = 193 K zu ternären unterkühlten Lösungen $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ zu STS (supercooled ternary solutions) (PSC Typ 1 b) resultiert. Bei einer geringen Erwärmung des STS kann der HNO_3-Anteil verdampfen und somit die Kristallisation zu SAT einleiten. SAT kann daraufhin als Nukleus zu der nachfolgenden Kondensation von NAT (PSC Typ I a) und der weiteren Kondensation von Eis (PSC Typ II) dienen (Abbildung 1.1).

Die reine stratosphärische Gasphasenchemie mit den involvierten NO_x- und ClO_x-Zyklen ist nicht in der Lage, den temporären schnellen Ozonverlust über der Antarktis oder die zeitlich eng begrenzten Regionen verstärkten Ozonabbaus in der Arktis zu erklären und zu interpretieren.

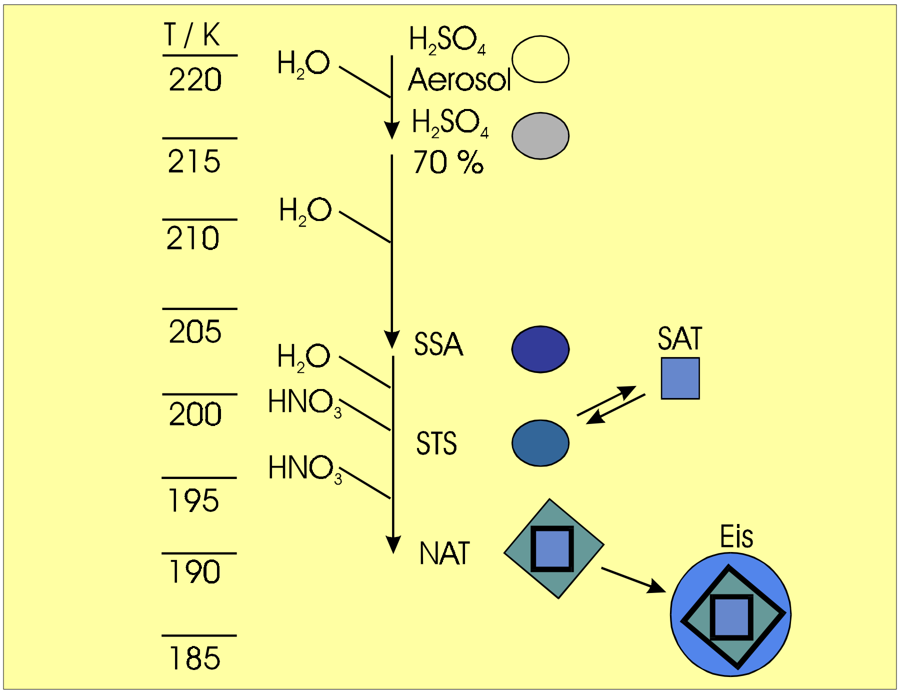


Abbildung 1.1: Schematische Abfolge der Bildung von PSCs

Das Ozonloch in der Antarktis ist räumlich auf die Höhen zwischen 12 und 24 km begrenzt, wobei das Auftreten von PSCs zwischen 10 und 25 km Höhe beobachtet wird, so dass es sich um einen Mechanismus des Ozonabbaus handelt, der sich von der PSC-freien Hintergrundatmosphäre unterscheidet.

Der Ozonabbau in der unteren Stratosphäre im Winter bzw. Frühling der Antarktis ist mit der Aktivierung von Reservoirverbindungen wie HCl und $ClONO_2$, die in der ungestörten Stratosphäre 90% des anorganischen Chlors enthalten, aber auch der entsprechenden Bromverbindungen, verbunden. Die Konvertierung photochemisch inaktiver Reservoirgase durch heterogene Reaktionen auf festen Oberflächen in der Stratosphäre zu photochemisch aktiven Substanzen, die zu der Freisetzung von ozonabbauenden Verbindungen wie Cl-, ClO-, Br- und BrO-Radikalen führt, wird als Halogenaktivierung bezeichnet, die stets mit der Denoxifizierung gekoppelt ist.

Die Denoxifizierung führt zu einer starken Verminderung der NO_x- (NO und NO_2) Konzentrationen, so dass kein Radikalfänger für die Rückbildung der Reservoirgase vorhanden ist, und somit eine Begrenzung der Konzentrationszunahme der ozonabbauenden Radikale in der Stratosphäre vermieden wird.

Daraus resultiert ein starker Anstieg der aktiven Radikale, z.B. auf Konzentrationen von ClO von ca. 1 ppb_v, was die normale Hintergundkonzentration dieses Spurengases ungefähr um einen Faktor 100 übersteigt [Anderson et al. 1989]. Ist jedoch der Prozess der HNO_3-Kondensation mit einem Teilchenwachstum verbunden, kann die HNO_3 zumindest temporär aus den Regionen des Teilchenwachstums durch Sedimentation entfernt werden (Denitrifizierung), bis sie letztlich in geringeren Höhen aufgrund der ansteigenden Temperaturen wieder freigesetzt werden kann. Dieser vertikale Umverteilungsprozess bewirkt somit eine zusätzliche räumliche Trennung von Radikalen und Radikalfängern und verzögert über die nun verminderte Rückbildung der Reservoirgase eine Erholung der Stratosphäre nach einem intensiven Ozonabbau.

Das Spurengas HCl kann leicht aus der Gasphase an den PSCs adsorbiert werden, gefolgt von der heterogenen Reaktion mit Chlornitrat (Reaktion 1.1). Diese Reaktion stellt eine der wichtigsten chloraktivierenden Prozesse in der Stratosphäre dar. Die Löslichkeit von HCl im normalen stratosphärischen Aerosol ist gering, aber die Wasseraufnahme bei Temperaturen unterhalb von T = 200 K erhöht die Effektivität dieses einleitenden Schrittes. Das gasförmige Reaktionsprodukt Cl_2 wird photolysiert (Reaktion 1.2), während die Salpetersäure in der festen Phase verbleibt und die Rückbildung der Reservoirgase (Reaktion 1.4) verhindert. Es ergeben sich folgende Reaktionen:

$$ClONO_2(g) + HCl(s) \rightarrow Cl_2(g) + HNO_3(s) \qquad [1.1]$$

$$Cl_2(g) + h\nu \rightarrow 2\,Cl \qquad [1.2]$$

$$2\,Cl + 2\,O_3 \rightarrow 2\,ClO + 2\,O_2 \qquad [1.3]$$

$$\underline{ClO + NO_2 + M \rightarrow ClNO_2 + M} \qquad [1.4]$$

$$NO_2(g) + HCl(s) + 2\,O_3 \rightarrow ClO(g) + HNO_3(s) + 2\,O_2 \qquad [1.5]$$

Die in der Gasphase ebenfalls sehr langsame Umsetzung von Chlornitrat mit Wasser erfolgt als heterogener Reaktionspfad (Reaktion 1.6) sehr schnell und effektiv und führt zu der Bildung von HOCl, das ebenfalls photolysiert wird oder in heterogener Reaktion mit adsorbierter HCl molekulares Chlor bilden kann.

$$ClONO_2(g) + H_2O(s) \rightarrow HOCl(g) + HNO_3(s) \qquad [1.6]$$

In der polaren Nacht führt die Anwesenheit von N_2O_5, das als typischer Vertreter der Nachtchemie in der Atmosphäre gilt, da es am Tage leicht photolysiert, ebenfalls in einer heterogenen Reaktion zu der Bildung des photolyse-instabilen Nitrylchlorids (Reaktion 1.7).

$$N_2O_5(g) + HCl(s) \rightarrow ClNO_2(g) + HNO_3(s) \qquad [1.7]$$

Der Mechanismus des Ozonabbaus über der Antarktis ist somit eine Folge einer ungewöhnlichen Meteorologie, die das Auftreten und das Wachstum von Teilchen ermöglicht, die wiederum heterogene Reaktionen ermöglichen. Gekoppelt mit den resultierenden tiefen Temperaturen und dem einfallenden Sonnenlicht im Anschluss an die polare Nacht, ergibt sich somit der Mechanismus des Ozonabbaus. Die Reservoirspezies bilden in heterogenen Reaktionen mit PSCs photolyse-instabile Produkte, die bei Sonnenaufgang ozonabbauende Radikale freisetzen.

Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung der ozonabbauenden Zyklen unter Beteiligung von chlorhaltigen Spezies.

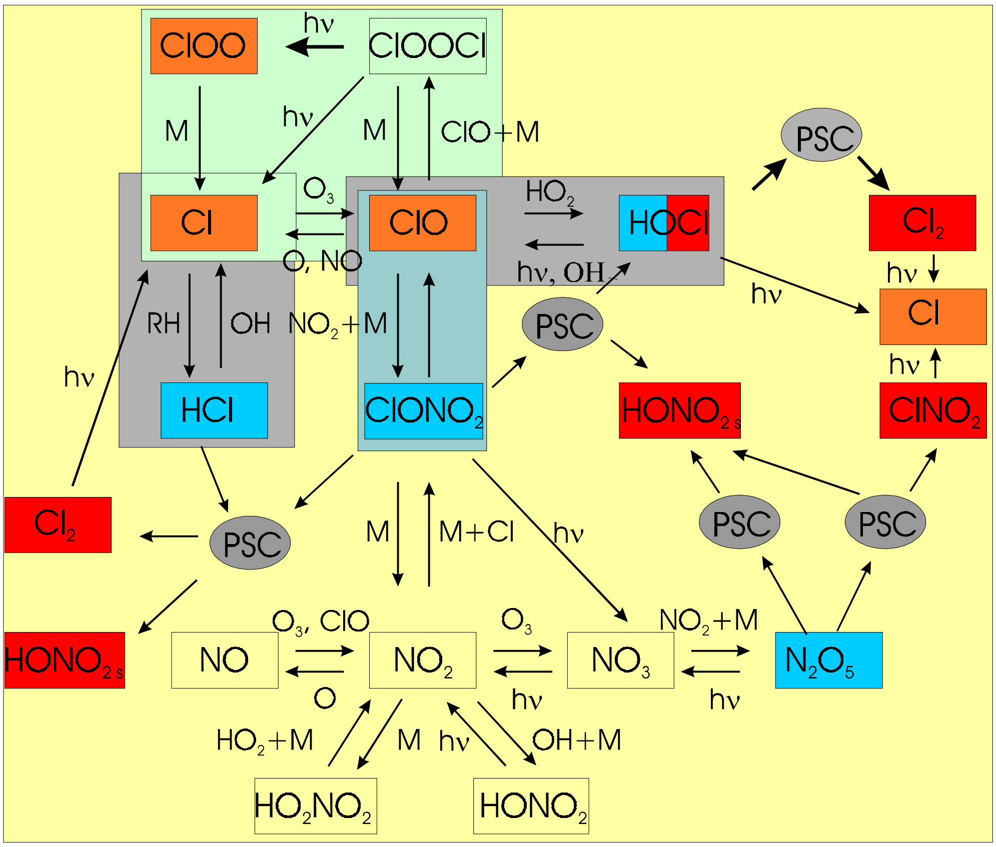


Abbildung 1.2: Katalytischer Zyklus der ozonabbauenden chlorhaltigen Spezies

In diesem Schema sind neben den PSCs die Reaktionsprodukte der heterogenen Reaktionen (rot unterlegt), die Photofragmente (orange unterlegt) sowie die Reservoirgase (blau unterlegt) dargestellt. Desweiteren sind die Selbstreaktion von ClO (grünes Rechteck), sowie die Kopplung des ClO_x- mit dem HO_x-Zyklus (graues Rechteck) ebenfalls abgebildet.
In der polaren Nacht wird NO_x als HNO_3 in der festen Phase aufgenommen und kann daher seine ausgleichende Wirkung der Bildung von Reservoirgasen nicht erfüllen. Der massive Ozonabbau erfordert somit die Abwesenheit von NO_x, wobei der Hauptprozess der Verminderung der HNO_3-Konzentration in der Gasphase im Wesentlichen über die Bildung von NAT erfolgt, da die heterogenen Reaktionen der Reservoirgase alleine nicht die starke, erforderliche Denoxifizierung ermöglichen können. Der starke Anstieg der Konzentration von ClO führt bei ausreichend hohen Konzentrationen zu einem Ozonabbau über Interhalogen-zyklen, da die Abwesenheit von O-Atomen die Vollendung des Zyklus verhindert. Als Hauptzyklus, der unter diesen Bedingungen zu einem Ozonabbau führt, wurde der ClO_x/ClO_x-Zyklus identifiziert [Molina et al. 1987].

$$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M \qquad [1.8]$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2 \qquad [1.9]$$

$$ClO_2 + M \rightarrow Cl + M + O_2 \qquad [1.10]$$

$$\underline{2\ Cl + 2\ O_3 \rightarrow 2\ ClO + 2\ O_2} \qquad [1.11]$$

$$2\ O_3 + h\nu \rightarrow 3\ O_2 \qquad [1.12]$$

Die einleitende Rekombination zu Cl_2O_2 wird mit abnehmender Temperatur schneller, so dass dieses Reaktionsschema niedrige Temperaturen und Sonnenlicht benötigt und daher vorwiegend am Ende der polaren Nacht ablaufen kann. Für typische Konzentrationen von [ClO] = 1 ppb_v und Temperaturen T = 190 K, produziert dieser Zyklus einen Ozonabbau von 1 ppm_v innerhalb von 40 Tagen. Aufgrund der Anwesenheit von bromierten Spezies und von HO_2 ergeben auch die ClO_x/BrO_x- und ClO_x/HO_2-Zyklen einen effektiven Abbau von Ozon.
Die Interpretation der Chemie des antarktischen Ozonabbaus war der entscheidende Schritt der Erforschung der heterogenen Chemie in der Stratosphäre und Troposphäre und stellt nach wie vor den überregional auf-

fälligsten Aspekt bzw. Ereignis der heterogenen Umwandlungsprozesse in der Atmosphäre dar.

Heterogene Prozesse an gefrorenen bzw. festen Oberflächen sind allerdings nicht ausschließlich auf Vorgänge innerhalb des Polarwirbels oder an die Bildung mesoskaliger PSCs gebunden, da Spurengase wie N_2O_5 und auch HNO_3 ebenfalls mit Partikeln der natürlichen Aerosolschicht reagieren können. Desweiteren führen die Emissionen des Luftverkehrs gerade im Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zu der Bildung fester Oberflächen durch Koagulations- und Kondensationsprozesse, die wiederum einen Beitrag zu dem Auftreten von Zirruswolken liefern. Zirruswolken, die entweder als *cirrus* (dünne, feine Eiskristalle), *cirrus stratus* (weisse Eiskristalle) und *cirrus cumulus* (Schäfchenwolken) auftreten, bieten aufgrund ihrer Zusammensetzung ebenfalls Oberflächen für heterogene Reaktionen wie Hydrolysen und Disproportionierungen. Die Zusammensetzung und die Struktur (Teilchengrößen) der Zirruswolken haben einen entscheidenden Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre [Ström et al. 1998]. Chemische Umwandlungsvorgänge von Spurengasen beeinflussen die chemische Identität und somit die Kristallgrößenverteilung der natürlichen Zirren, was eine Beeinflussung des Beitrags der Zirren zu dem Strahlungshaushalt bewirkt [Ström et al. 1994, Wyser et al. 1998].

Die vorliegenden Untersuchungen heterogener Reaktionen an Modelloberflächen mit atmosphärischer Relevanz sollen zur Klärung verschiedener Aspekte der Reaktionen an festen, gefrorenen Oberflächen dienen. Die Untersuchungsmethode schließt sowohl die in-situ Analyse der heterogenen Reaktionen über die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie, als auch die Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung (Produkte) in einer gekoppelten Anordnung mit FTIR-Spektroskopie, ein.

Um den Einfluss heterogener Reaktionen auf die Chemie der Atmosphäre quantifizieren zu können, sind aussagekräftige kinetische Parameter dieser Reaktionen unerlässlich. Die ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten geben den reagierenden Anteil der mit der Oberfläche stossenden Teilchen an. Neben der Ermittlung kinetischer Daten besteht ein zentraler Aspekt dieser Arbeit in der mechanistischen Beschreibung der heterogenen Umsetzungen.

Die Beschaffenheit der Oberfläche sowie deren Feuchte hat eine zentrale Bedeutung für die Effektivität dieser Umwandlungsvorgänge. Desweiteren hängt die reaktive Aufnahme eines Spurengases im entscheidenden Maß von dem Wasseranteil der festen Phase und von der chemischen Identität ab. So kann z.B. die reaktive Aufnahme durch einen ionischen Zusatz vermindert werden, was ebenfalls zu einer Änderung des Reaktionsmechanismus führen kann.
Die durchgeführten Untersuchungen erlauben die Bestimmung quantitativer Daten unter spektroskopischer Kontrolle der Umsetzungen auf der festen Oberfläche. Es gelingt somit die spektroskopische Charakterisierung der Einzelkomponenten unter den experimentellen Bedingungen, die während der Reaktionen vorliegen. Sie ist die erste Studie, die eine konsequente und umfassende Bestimmung kinetischer Daten heterogener Reaktionen verschiedener Spurengase (HNO_3, NO_2, N_2O_5, HCl, NH_3) auf amorphen und kristallinen Hydraten der HNO_3, H_2O, HCl, H_2SO_4, variierender chemischer Identität (Hydratwasseranteil) und Morphologie einbezieht.

2 Experimenteller Aufbau und Messmethodik

2.1 Zusammenfassende Übersicht

Die Umsetzung von Gasphasenspezies auf festen Oberflächen wurde in dieser Arbeit einerseits durch Analyse der Gasphase mit FTIR-Spektroskopie und andererseits in-situ auf der festen Oberfläche mit Diffuser-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Abbildung 2.1 zeigt das Blockschaltbild des experimentellen Aufbaus, der aus 7 Teilen besteht:

- Gasdosiersystem,
- FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 66),
- Personal-Computer (Opus 2.1),
- DRIFTS Reaktionszelle (Harrick CHC-CHA) mit DRIFTS Spiegelanordnung (Harrick DRP-BR3),
- FTIR-Spektrometer (MIDAC),
- White-Zelle,
- Personal-Computer (Grams 386).

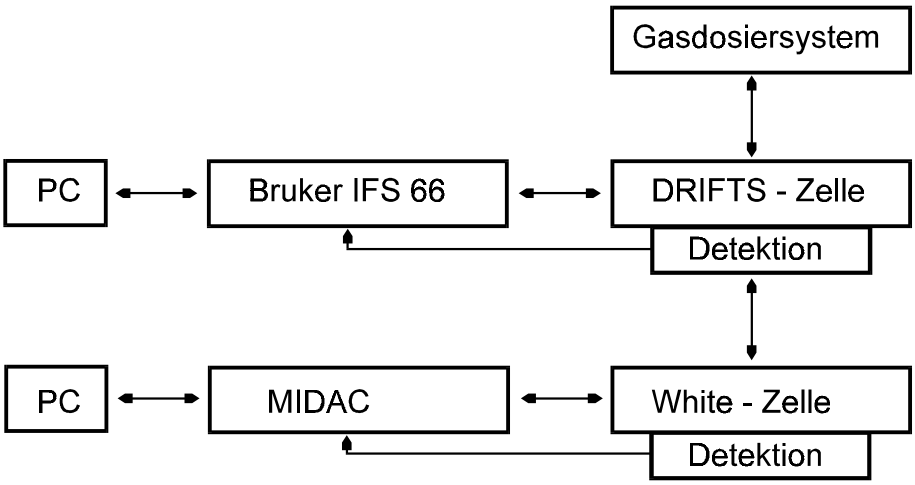


Abbildung 2.1: Blockschaltbild des verwendeten experimentellen Aufbaus

Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie wird als geeignete optische Methode zur Ermittlung qualitativer und quantitativer Informationen von heterogenen Reaktionen auf festen, gefrorenen Oberflächen vorgestellt.

Die Reaktionen von NO_x, NO_y, NH_3 und HCl auf Eis und binären Systemen, die Modellcharakter atmosphärisch relevanter Oberflächen aufweisen (PSC Typ I und II), wurden in einem neukonstruiertem kontinuierlichem Strömungssystem analysiert. Um heterogene Reaktionen in-situ analysieren zu können, wurde eine kommerzielle, modifizierte DRIFTS-Reaktionskammer (Harrick CHC-CHA), die an ein Strömungssystem angeschlossen war, in der Probenkammer eines FTIR-Spektrometers (Bruker IFS 66), das mit einer Optik für Spektroskopie in diffuser Reflexion (Harrick DRP-BR3) modifiziert war, eingebaut. Abbildung 2.2 zeigt die schematische Anordnung der DRIFTS-Einheit und der Gasphasenanalytik im Strömungssystem.

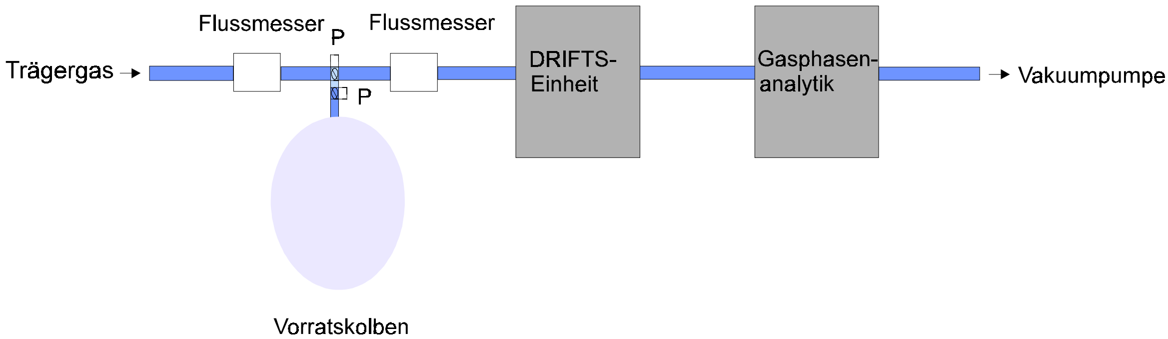


Abbildung 2.2: Schematische Übersicht der Reaktionsapparatur

2.1.1 Beschreibung der DRIFTS-Einheit

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, besteht die DRIFTS-Reaktionskammer aus einer Edelstahl-Vakuumkammer, die einen mittig angeordneten, kegelförmigen Probenträger enthält. Drei Gasanschlüsse verbinden die Vakuumkammer mit dem Strömungssystem, wobei jeder gasförmig zugeführte Analyt diese über einen Gasanschluss unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche passieren kann. Die Vakuumkammer wird durch einen Dom, der zwei CaF_2-Fenster und ein Beobachtungsfenster aus Quarzglas enthält, abgeschlossen. Zur Thermostatisierung der Vakuumkammer gegenüber der Umgebung dient eine Kühlwasserspülung innerhalb der doppelwandig ausgeführten Zelle.

Die Temperatur des Probenhalters, der direkt über einen Kühlfinger mit einem flüssigen Stickstoffreservoir verbunden ist, kann von T = 150-573 K stufenlos variiert werden, wobei die Probentemperatur über ein unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche angeordnetes Thermoelement (Typ K von T = -200°C-1371°C) bestimmt wird.

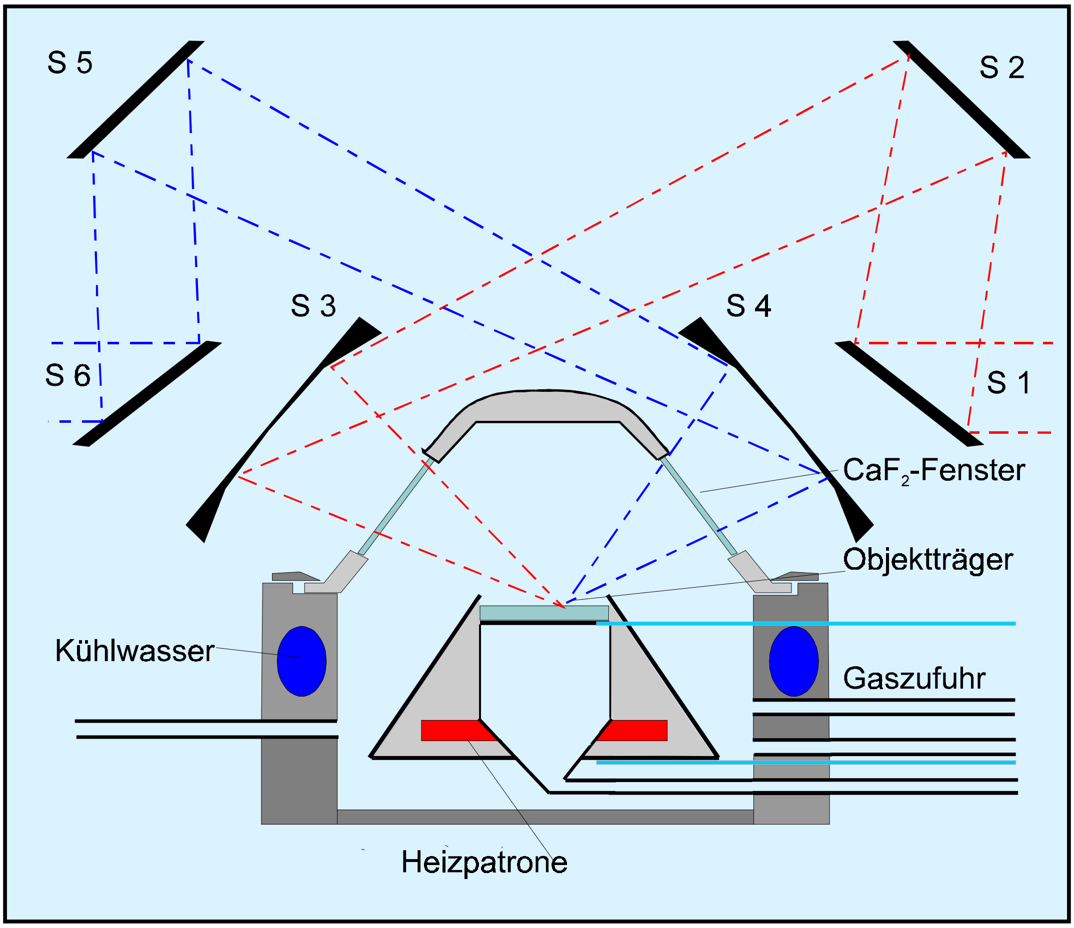


Abbildung 2.3: Aufbau und Strahlengang der DRIFTS-Zelle

Zur Steuerung der Gegenheizung befindet sich ein zweites Thermoelement (Typ K) direkt unterhalb der Heizpatrone. Die Temperatursteuerung erfolgt über ein Temperatur- und Prozesssteuergerät (Watlow Controls Serie 998).

Auf den temperierbaren Probenträger wird zunächst ein Referenzmaterial in reproduzierbarer Füllhöhe und Fülldichte aufgetragen, wozu ein spezielles Werkzeug angefertigt wurde. Auf diesem Hintergrundmaterial können die jeweils zu betrachteten Oberflächen auskondensiert (Eis), oder durch Ko-Kondensation (binäre Systeme) erzeugt werden. Anschließend werden die Reaktanden verdünnt in einem Trägergasstrom der Probenoberfläche zugeführt und die Umsetzung in-situ spektroskopisch verfolgt.

Mit Hilfe einer Spiegelanordnung für diffuse Reflexion wird der IR-Strahl über einen feststehenden Spiegel S1 auf einen justierbaren Spiegel S2 geleitet und von dort über einen Parabolspiegel S3 (6:1 90° Ellipsoid) auf die Probenoberfläche eingekoppelt. Die Probenoberfläche enthält ein geeignetes Referenzmaterial welches gut reflektierend, wenig absorbierend und chemisch inert sein soll (Kapitel 5.1). Der diffuse Anteil der Reflexion wird über einen zweiten Parabolspiegel S4 (6:1 90° Ellipsoid) gesammelt und dem MCT-Detektor über eine Spiegeloptik mit einem weiteren justierbaren Spiegel S5 und feststehenden Spiegel S6 zugeführt.

Die Analyse der erhaltenen Fourier-transformierten Spektren erfolgt entsprechend der Kubelka-Munk-Funktion, die die gesamte Reflexion der Probe als Verhältnis der Streuung des Referenzmaterials und der Absorption der Reaktanden beschreibt.

Die Interferogramme werden mit Hilfe eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers der Firma Bruker (IFS 66) aufgenommen. Das FTIR-Spektrometer verfügt über einen Carbidstift als Lichtquelle (angenähertes Strahlungsverhalten eines schwarzen Strahlers) und einen Strahlenteiler aus Kaliumbromid. Der Strahlenteiler besteht aus einer Schicht aus einem Material mit einer hohen Brechzahl (Germanium) aufgedampft auf eine infrarot-transparente Kaliumbromidplatte, und kann dementsprechend zwischen 40 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} Wellenzahlen eingesetzt werden.

Der Globar wird durch Anlegen einer Spannung über eine interne Spannungsquelle auf einer Betriebstemperatur von T = 1500 K gehalten. Eine Überhitzung des Globargehäuses wird durch eine kontinuierliche Spülung mit bidestillierten Wasser vermieden.

Die Spektren können wahlweise mit einem bei Zimmertemperatur arbeitenden DTGS- (Deutero-Glycin-Sulfat-) oder einem mit flüssigen Stickstoff gekühlten MCT- (Quecksilber-Cadmium-Tellurid-) Detektor aufgenommen werden. Während der MCT-Detektor zu der Gruppe der Halbleiterdetektoren zählt, gehört der DTGS-Detektor mit seiner geringeren Ansprechgeschwindigkeit zu der Gruppe der pyroelektrischen Detektoren. Es handelt sich hierbei um Ferroelektrika, die unterhalb der Curie-Temperaturen elektrisch polarisieren, wodurch ein Strom resultiert, der dem Messsignal des Detektors entspricht.

Die Spektren werden mit einer Auflösung von 0,5-2 cm^{-1} aufgenommen, wozu jeweils 128 Einzelspektren co-addiert werden. Diese Auflösung wurde gewählt, um möglichst viele Informationen, also einen grossen Wellenlängenbereich im Hinblick auf die Bildung der festen Reaktionsprodukte, zu erhalten. Zur Aufnahme der Spektren dient ausschließlich der MCT-Detektor, da dieser eine wesentlich geringere Aufnahmezeit benötigt.
Die Auskopplung von IR-Strahlung geringer Divergenz erfolgt mit drei verstellbaren Spiegeln, die über die Steuersoftware geregelt werden können. In Abhängigkeit von der verwendeten Apertur ergibt sich ein Durchmesser der IR-Strahlung von 25-37 mm. Das IR-Gerät selbst, ebenso wie der Strahlengang, der innerhalb eines angepassten Gehäuses verläuft, wird mit wasser- und kohlendioxidarmer Pressluft gespült. Die Messungen werden bei konstanter Temperatur durchgeführt, da das gesamte Labor mit einem Klimagerät auf T = (295 $\pm$ 5) K temperiert wird. Im Hinblick auf eine Schwingungsdämpfung ist die gesamte Apparatur auf einer 10 cm dicken Granitplatte, die durch Gummikegel von dem Tischgestell abgesetzt ist, angeordnet. Die erhaltenen Spektren werden mit einem Spektrometerrechner (IBM-kompatibler PC, 80486 Prozessoren) und der Software Opus der Firma Bruker aufgenommen und bearbeitet.

2.1.2 Gasphasen-Analytik

Zur Analyse der Gasphase dient eine Durchflusszelle, die in Reihe mit der DRIFTS-Einheit geschaltet ist. Die Durchflusszelle ist mit Endflanschen versehen, die eine Spiegelanordnung nach White mit einem Spiegelabstand von 50 cm aufnehmen. Es können somit 84 Durchgänge ausreichender Strahlungsintensität erzielt werden, so dass bei einem Volumen von 20 cm^3 eine Absorptionsweglänge von 42 m erreicht wird. Der Gesamtdruck und die Temperatur in der Durchflusszelle können über ein Manometer bzw. über zwei Thermoelemente abgelesen werden. Einseitig angeordnet verfügt die White-Zelle über zwei Hilfsflansche, die zwei 2 KBr-Fenster aufnehmen, so dass die Analyse der Gasphasenzusammensetzung ab 600 cm^{-1} erfolgen kann.
Die Spektrenaufnahme erfolgt über ein MIDAC FTIR-Spektrometer, indem jeweils 8 Einzelspektren bei einer Auflösung von 1 Wellenzahl co-addiert werden. Somit gelingt die Analyse der Gasphase im Anschluss an die heterogene Reaktion auf der festen Oberfläche.

Darüber hinaus konnte somit die Zusammensetzung der kondensierten Filme nach der Verdampfung analysiert werden. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgt über einen zweiten MCT-Detektor.

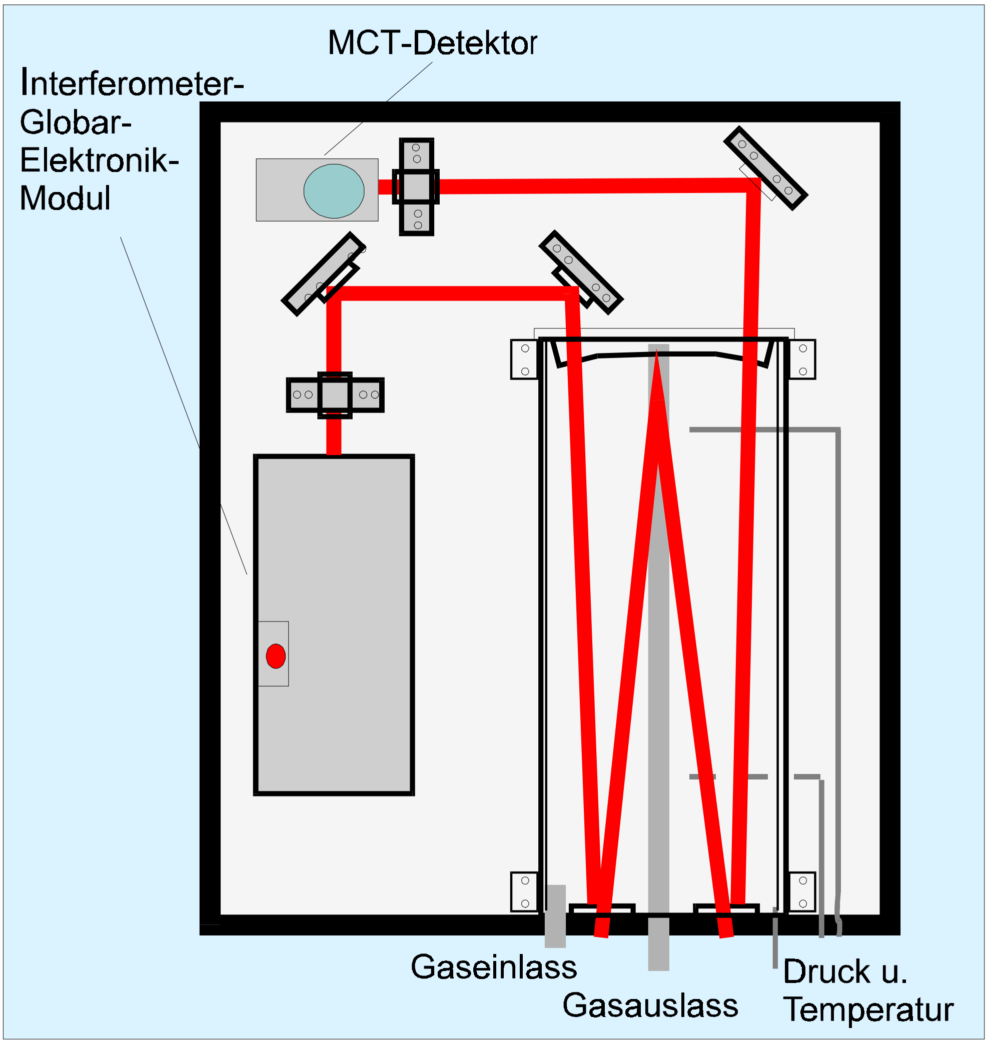


Abbildung 2.4: MIDAC-Spektrometer mit White-Zelle

Die Archivierung der erhaltenen Spektren erfolgt über das Betriebssystem des Messrechners (Windows 3.11), wobei die Steuerung des Spektrometers mit Hilfe der Messsoftware GRAMS durchgeführt wird.

2.1.3 Strömungssystem

Ein Stickstoffträgergasstrom wurde mit einem Fluss von 20-40 cm^3 min^{-1} bei Gesamtdrücken von 10 bis 30 mbar durch die Probe geleitet. Die in einem Vorratsvolumen eingebrachten Gasmischungen wurden stets in ausreichender Zeit vor den Experimenten zubereitet, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Über ein Nadelventil werden die Mischungen der Reaktanden in Stickstoff (12 l- und 6 l-Glaskolben) dem Trägergasstrom zudosiert und innerhalb des Untersuchungszeitraums eine konstante Leckrate eingestellt.
Das Strömungssystem wird über Flussmesser und Druckmessköpfe (MKS Typ 626 Drucktransmitter 0-1000 mbar, MKS Typ 122 A Drucktransmitter 0-1000 mbar, Sensortechnik Wiedemann Typ SO3 0-20 mbar Drucktransmitter, Sensortechnik Wiedemann Typ SO3 Drucktransmitter 0-100 mbar), die den Druck innerhalb des Vorratsvolumens, in der White-Zelle sowie unmittelbar vor und nach der DRIFTS-Einheit ermitteln, protokolliert.

2.2 Grundzüge der FTIR-Spektroskopie

2.2.1 FT-Spektrometer

Mit einem FT-Spektrometer werden alle Wellenlängen simultan und während der gesamten Aufnahmezeit der Spektren detektiert (Multiplex-Vorteil), wodurch sich eine geringere Aufnahmezeit zur Erzielung einer ausreichenden Qualität der Spektren ergibt. Zeitlich veränderliche Signale wirken sich desweiteren über den gesamten Spektralbereich aus, wodurch sich auch über die Messzeit gemittelte Spektren gewinnen lassen. Ein weiterer Vorteil der FT-Geräte besteht in der gleichzeitigen Aufnahme des Interferogramms eines HeNe-Lasers, der zu der Kalibration des Verfahrwegs des Interferometerspiegels dient. Aus diesem Grunde ergibt sich eine hohe Wellenlängengenauigkeit des Spektrums (Connes-Vorteil).
Das Kernstück des FTIR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer (Abbildung 2.5), das aus einem Strahlenteiler und einem beweglichen sowie einem feststehenden Spiegel aufgebaut ist. Die Strahlung der Lichtquelle trifft auf den Strahlenteiler, wobei im Idealfall 50% der Strahlung reflektiert und 50% transmittiert wird.

Die beiden Teilstrahlen treffen nun auf die Spiegel (Spiegel 1 und 2), werden reflektiert und gelangen erneut auf den Strahlenteiler. Der von Spiegel 1 reflektierte Strahl trifft somit mit halber Intensität auf den Detektor. Ebenso gelangt der vom beweglich gelagerten Spiegel reflektierte Teilstrahl erneut auf den Strahlenteiler, wobei wiederum 50% der Strahlung durchgelassen und 50% zum Detektor reflektiert werden. Somit erreicht nur maximal 50% der ursprünglichen Strahlungsintensität den Detektor, während die andere zurück auf die Lichtquelle reflektiert wird. Eine Parallelverschiebung des beweglich gelagerten Spiegels verändert nun die Weglänge eines auf den Detektor gelangenden Teilstrahls, woraus eine Änderung der Phasendifferenz und damit eine Änderung der Interferenzamplitude resultiert. Ist der Abstand zwischen beiden Spiegeln gleich, ist der Gangunterschied (δ) Null, so dass nur konstruktive Interferenz zwischen den beiden vereinigten Teilstrahlen erfolgen kann, und die Amplitude verstärkt wird. Dann erreicht den Detektor die maximale Intensität der ausgesandten Strahlung, abzüglich der Verluste durch Reflexionen und Nichtidealität.

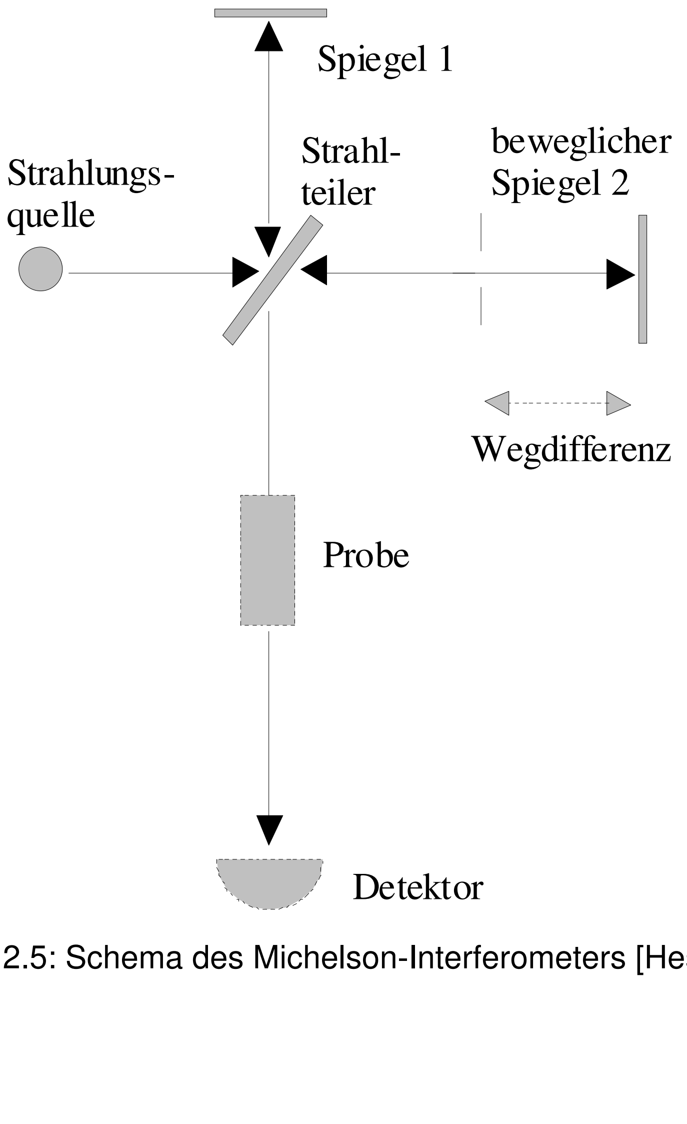


Abbildung 2.5: Schema des Michelson-Interferometers [Hesse et al. 1987]

Bei einer polychromatischen Strahlung ergibt sich nur bei einem Gangunterschied von δ = 0 die maximale Lichtintensität, während alle anderen konstruktiven Interferenzen nur lokale Maxima ergeben. Eine Veränderung der Spiegeleinstellung führt zu einer Veränderung des Gangunterschieds, so dass in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenz auftritt. Der Verlauf der Intensität am Detektor in Abhängigkeit von der Wegdifferenz wird als Interferogramm bezeichnet.

2.2.2 Fourier-Transformation

Mit dem Michelson-Interferometer wird die Strahlung der Lichtquelle (Carbidstift) durch den beweglichen Spiegel cosinusförmig moduliert. Die erhaltene monochromatische Intensität als Funktion des Gangunterschieds ist gegeben durch [Genzel 1975]:

$$I_\nu(\delta) = B_0(\tilde{\nu}) \cdot \cos^2\left(2 \cdot \pi \cdot \frac{\tilde{\nu}}{2} \cdot \delta\right) \qquad [2.1]$$

$I_\nu(\delta)$ = Intensität in Abhängigkeit vom Gangunterschied
$B_0(\tilde{\nu})$ = Intensität bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, modifiziert um eine Instrumentenfunktion
$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}]
δ = Gangunterschied der Strahlen [cm^{-1}]

Die resultierende Gesamtintensität erhält man als das Integral über alle Wellenzahlen, die den Detektor erreichen:

$$I(\delta) = \int_0^\infty B_0(\tilde{\nu}) \cdot \cos^2\left(2 \cdot \pi \cdot \frac{\tilde{\nu}}{2} \cdot \delta\right) d\tilde{\nu} \qquad [2.2]$$

Die Intensität als Funktion der Wellenzahl lässt sich dann durch die Fourier-Transformation gewinnen:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^\infty I(\delta) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \tilde{\nu} \cdot \delta) d\delta \qquad [2.3]$$

Ein Interferogramm liefert somit die Information über die Intensität jeder vorhandenen Frequenz. Durch Integration über den Gangunterschied (in den Grenzen von minus bis plus unendlich), lässt sich das Spektrum (Intensität versus Wellenlänge) ermitteln.

Da das Interferogramm durch Phasenverschiebungen unsymmetrisch werden kann, ist bei Abweichungen vom „idealen“ Verhalten eine komplexere Fourier-Transformation erforderlich, die neben Cosinus- auch Sinus- Terme berücksichtigen kann.
Die Begrenzung des Spiegelwegs führt allerdings zum Auftreten von Seitenbanden bei der Fourier-Transformation, die sich durch Apodisation (Blackmann-Harris-Apodisation) reduzieren lassen. Apodisation bezeichnet die Multiplikation des Interferogramms mit einer Gewichtsfunktion. Allerdings vermindert eine Apodisation auch die Auflösung des erhaltenen Spektrums und führt zu einer Bandenverbreiterung. Die Qualität hängt somit von der Genauigkeit ab, mit der die Spiegelweglänge ermittelt werden kann. Ein reales Interferogramm enthält jedoch neben den Cosinuswellen auch Sinuswellen, die durch die Nichtidealität des Beamsplitters erzeugt werden. Durch Multiplikation des Spektrums mit einer Gewichtsfunktion hoher Auflösung ist es aber möglich, die Nichtidealität auszugleichen (Merz`sche Phasenkorrektur).

2.3 Grundzüge der Kubelka-Munk-Funktion

Reflexionsspektroskopie bezeichnet die spektrale Untersuchung von Licht, das von einem zumeist festem Körper zurückgeworfen wird. Sie unterscheidet sich in drei Grundtypen, die in der Praxis stets zusammen, wohlgleich in unterschiedlichen Anteilen auftreten. Bei den drei Grundtypen handelt es sich um die Reguläre Spiegel- (specular reflection), die Interne Spiegel- (internal reflection) und die Diffuse Reflexion (diffuse reflection) einer Oberfläche. Kennzeichnend für die Reflexionsspektroskopie ist, dass, weitgehend unabhängig vom Teilchendurchmesser, die einfallende Strahlung teilweise direkt an der Oberfläche reflektiert, teilweise aber auch in die Probe eindringt, bzw. abgelenkt wird, wobei ein Anteil nach Beugung, Brechung und Reflexionen an inneren Ebenen wieder diffus aus dem Analyten austreten kann. Das Adjektiv „diffus“ bezieht sich also primär auf eine breite Winkelverteilung. Während dieser Prozesse kann aber neben Reflexion auch Absorption erfolgen, die als Schwächung der Reflexion im Spektrum sichtbar wird. Dadurch wird in Absorptionsbanden weniger Strahlung reflektiert als in absorptionsarmen Spektralbereichen, in denen der Untergrund durchscheinen kann.

Obgleich eine strenge Theorie der Mehrfachstreuung [Schmidt 2000] bislang nicht existiert, wird die diffuse Reflexionsspektroskopie im allgemeinen über eine Zweikonstanten-Theorie, die in den 30iger Jahren von Kubelka und Munk [Kubelka et al. 1931] entwickelt wurde, beschrieben. Sie ersetzt das Lambert-Beersche Gesetz der Absorptionsspektroskopie und führt bei konstanten Streumodul zu einem Spektrum, das sich komplementär zu Transmissionsspektren verhält, wobei sich jedoch die Absorptionsbanden weniger voneinander unterscheiden. Diese Nivellierung hat ihre Ursache in der Mittellung über verschieden lange Wege in der Probe.
Das phänomenologische Modell von Kubelka und Munk setzt voraus, dass der reflektierte Anteil der Strahlung isotrop, also winkelunabhängig ist. Damit soll sichergestellt werden, das jede Schicht, in die man sich die Probe parallel zerlegt denken kann, in Einstrahlungs- wie in Reflexionsrichtung mit gleicher Winkelverteilung des Strahlungsflusses bestrahlt wird. Dies verlangt auch, dass die Probe von aussen diffus bestrahlt wird, was allerdings in der Praxis nicht gegeben ist. Es ist aber zu vermuten, dass sich schon in geringsten Eindringtiefen eine isotrope Winkelverteilung eingestellt hat.
Der Ansatz von Kubelka und Munk basiert auf einer eindimensionalen Bilanzierung des Strahlungstransports. Es wird eine Probe angenommen, die in der Ebene ihrer Oberfläche und senkrecht dazu unendlich ausgedehnt ist. Der Reflexionsgrad umfasst somit die gesamte wieder ausgetretene Strahlung unabhängig davon, wo Reflexion und Absorption in der Probe erfolgen.
Aus der Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe folgt eine Schwächung des Strahlungsflusses und eine Richtungsumkehr. Diese werden durch ein Absorptionsmodul und ein Streumodul (K und S) beschrieben. Auf jede Schicht der Probe fällt Strahlung von zwei Seiten: Von der von aussen bestrahlten Oberfläche her und in umgekehrter Richtung durch die von den darunterliegenden Schichten reflektierte Strahlung. In beiden Richtungen wird der Strahlungsfluss durch Absorption und Streuung in einer Schicht vermindert, während er durch die Streuung des entgegengesetzten Flusses vergrößert wird. Die Kubelka-Munk Theorie liefert die wesentliche Aussage, dass bei Mehrfachbestrahlung und diffuser Streuung die mittlere Weglänge innerhalb der Probe doppelt so gross ist wie bei kollimierter senkrechter Einstrahlung. Um den Strahlungstransport in einem gleichzeitig stark streuenden und absorbierenden Medium zu beschreiben,

wird der Lichtstrom in zwei gegenläufige Ströme eingeteilt: Der einfallende Lichtstrom I fließt in die Probe hinein, der gestreute Teilstrom J aus der Probe heraus.

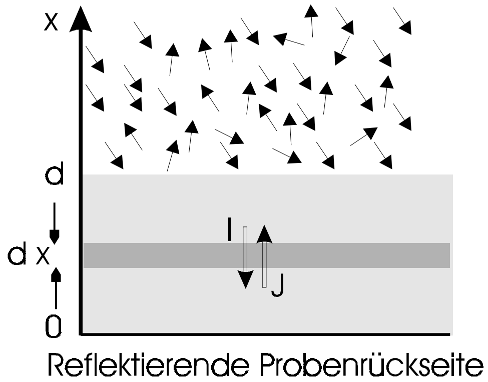


Abbildung 2.6: Phänomenologisches Modell der diffusen Reflexion nach Kubelka und Munk (Richtungskonvektion: I fließt aus + x Richtung in die Probe hinein, J fließt aus -x Richtung aus der Probe heraus)

Die Intensitätsabnahme der einfallenden Strahlung dI in einer Schicht dx ergibt sich zu (mit k = Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] und s = Streukoeffizient [cm^{-1}]):

$$- dI = - k\, I\, 2\, dx - s\, I\, 2\, dx + s\, J\, 2\, dx \qquad [2.5]$$

Der von unteren Schichten kommende, reflektierte Strahlungsfluss dJ wird ebenfalls in einer Schicht dx geschwächt bzw. verstärkt:

$$dJ = - k\, J\, 2dx - s\, J\, 2\, dx + s\, I\, 2\, dx \qquad [2.6]$$

Je größer die Schichtdicke dx, um so mehr wird die einfallende Strahlung geschwächt und der rückwärtige Strahlungsfluss J gestärkt. Mit 2k = K und 2s = S gelangt man zu Differentialgleichungen, die den Absorptions- und Streuvorgang beschreiben:

$$- d\, I = - K\, I\, d\, x - S\, I\, d\, x + S\, J\, dx \qquad [2.7]$$

$$d\, J = - K\, J\, d\, x - S\, J\, d\, x + S\, I\, d\, x \qquad [2.8]$$

bzw.

$$- dI/dx = - (K + S)\, I + S\, J \qquad [2.9]$$

$$dJ/dx = - (K + S)\, J + S\, I \qquad [2.10]$$

mit den Randbedingungen

$x = 0$: $(J/I)_{x = 0} = R_0 \equiv$ Reflexion des Untergrundes,

$x = d$: $(J/I)_{x = d} = R_d \equiv$ Reflexion der Probe an der Oberfläche

Nach Substitution von (S + K)/S = 1 + K/S = a erhalten die Differentialgleichungen die Form:

$$- dI/Sdx = - a\, I + J \qquad [2.11]$$

$$dJ/Sdx = - a\, J + I \qquad [2.12]$$

Mit einer weiteren Substitution von J/I = b und Division der obigen Gleichungen durch I und J sowie anschließender Addition ergibt sich folgende Gleichung,

$$db/Sdx = (b^2 - 2\, a\, b + 1) \qquad [2.13]$$

die über die gesamte Schichtdicke, bzw. in den angegebenen Grenzen integriert werden muss (Gleichung 2.14).

$$\int_{R_0}^{R_d} \frac{db}{(b^2 - 2ab + 1)} = S \int_0^d dx \qquad [2.14]$$

Integrationsgrenzen:

$x = 0 \rightarrow (J/I)_{x=0} = R_0$ Reflexion des Untergrunds

$x = d \rightarrow (J/I)_{x=d} = R_d$ Reflexion der Probe an der Oberfläche

Führt man die Integration durch, erhält man für die Reflexion der Probe an der Oberfläche [Bergmann, Schaefer 1993]:

$$R_d = \frac{1 - R_0 (a - \sqrt{(a^2 - 1)}\coth(\sqrt{(a^2 - 1)} \cdot S \cdot d)}{a - R_0 + \sqrt{(a^2 - 1)}\coth(\sqrt{(a^2 - 1)} \cdot S \cdot d)} \qquad [2.15]$$

Dabei zeigt Abbildung 2.7 die Reflexion der Probe an der Oberfläche für verschiedene Verhältnisse von K/S bei vollständiger Reflexion des Untergrundes ($R_0 = 1$) als Funktion der Streukraft ($S \cdot d$). Es wird deutlich, dass die resultierende Kurve für starke Absorptionen (z.B. K/S = 10) einen exponentiellen Abfall, ähnlich dem Lambert-Beerschen Gesetz, zeigt. Mit abnehmender Absorption (K/S = 0.01) ergibt sich eine deutlich verminderte Abnahme der Reflexion mit ansteigender Streukraft. Abbildung 2.8 zeigt den Verlauf der Funktion 2.15 für eine Reflexion des Untergrunds von $R_0 = 0.5$.

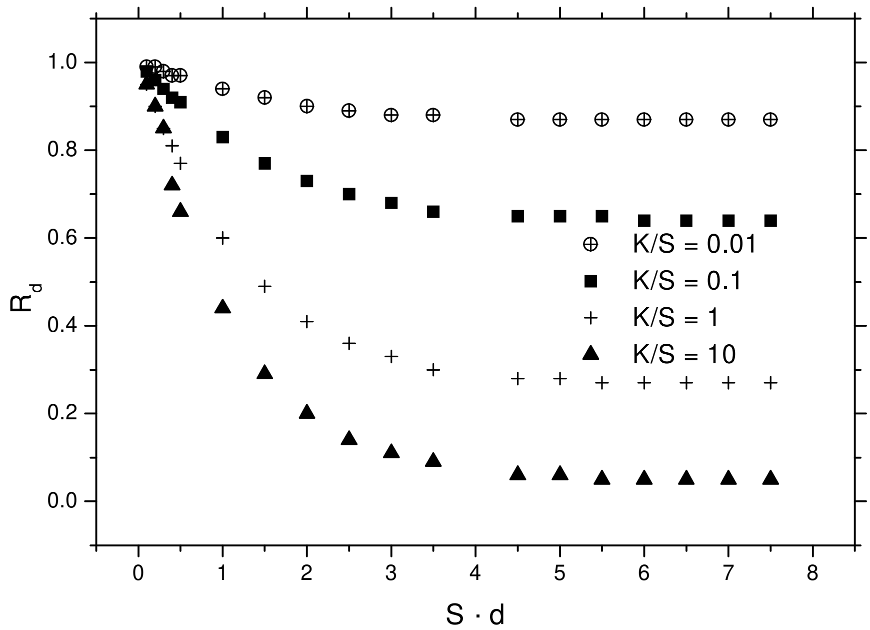


Abbildung 2.7: Berechnete Reflexion entsprechend Gleichung 2.15 als Funktion der Streukraft ($S \cdot d$) für verschiedene Verhältnisse von K/S bei vollständiger Reflexion des Untergrunds (R_0 = 1)

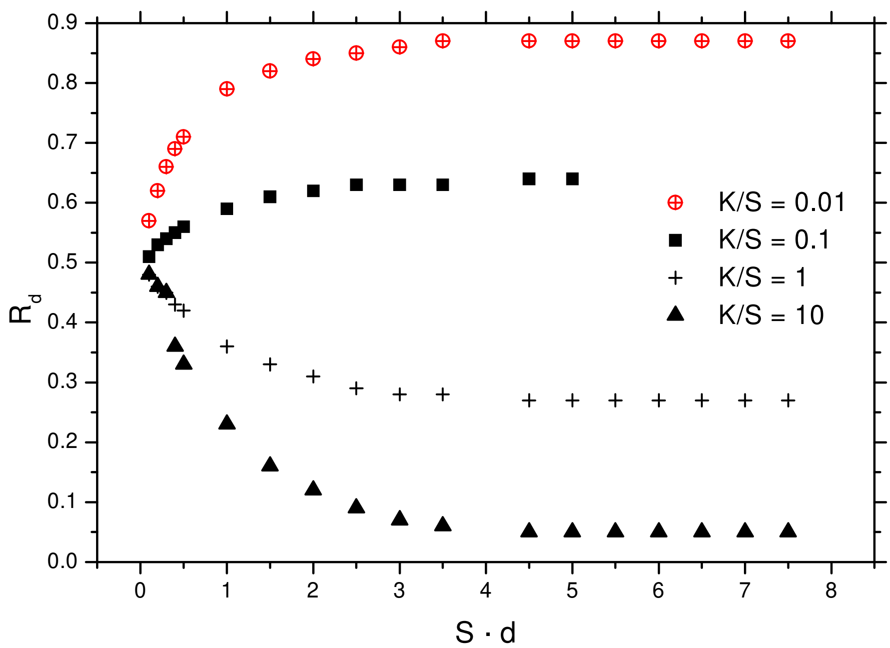


Abbildung 2.8: Berechnete Reflexion entsprechend Gleichung 2.15 als Funktion der Streukraft ($S \cdot d$) für verschiedene Verhältnisse von K/S bei einer Reflexion des Untergrunds von R_0 = 0.5

Im Fall einer starken Absorption (K/S = 10) vermindert sich die Streuung mit zunehmender Schichtdicke bzw. Streukraft. Aus diesem Grunde erscheinen starke Absorptionsbanden als weniger stark strukturiert im DRIFTS-Spektrum. Für den Fall einer schwachen Absorption (K/S = 0.01) nimmt die Reflexion mit ansteigender Schichtdicke bzw. Streukraft zu. Die Strahlung kann tiefer eindringen, so dass der Anteil der Reflexion von tiefer liegenden Schichten zunimmt. Aus diesem Grunde werden schwache Absorptionsbanden im DRIFTS-Spektrum betont, so dass die eingangs erwähnte Nivellierung der Absorptionsbanden resultiert.

Für eine unendliche Schichtdicke (d.h. für d = ∞) ergibt sich folgende Beziehung [Bergmann, Schaefer 1993].

$$R_{d\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\left(\frac{K}{S}\right)} \qquad [2.16]$$

Damit wird das diffuse Reflexionsvermögen einer Probe ausschließlich eine Funktion des Verhältnisses K/S, nicht jedoch der Streuung oder Absorption getrennt. Umgekehrt kann das Verhältnis K/S aus der entsprechenden Reflexion $R_{d\infty}$ gewonnen werden.

$$K/S = (1 - R_{d\infty})^2/2\, R_{d\infty} \qquad [2.17]$$

Für den Fall eines absorbierenden Analyten, verdünnt in einer reflektierenden, nicht absorbierenden Matrix ist K/S gegeben durch die Beiträge der einzelnen Komponenten:

$$K/S = \frac{k_a^{'} c_a + k_{mat}^{'} c_{mat}}{s_a^{'} c_a + s_{mat}^{'} c_{mat}} \qquad [2.18]$$

Hier sind $k_a^{'}$ und $k_{mat}^{'}$ die molaren Absorptionskoeffizienten des Analyten und der Matrix und $s_a^{'}$ und $s_{mat}^{'}$ kennzeichnen die zugehörigen molaren Streukoeffizienten. Für viele Anwendungsfälle kann das Streumodul jedoch als hinreichend konstant innerhalb des variierenden Parameters z.B. der Konzentration des Analyten angesehen werden, so dass K/S direkt proportional zu der Konzentration des Analyten wird.

$$K/S = \alpha\, c_A + \beta \qquad [2.19]$$

Wegen dieser Proportionalität ist K/S ein Maß für die Konzentration des Analyten und kann zu dessen Quantifizierung benutzt werden. Da die eigentliche Messgröße ($R_{d\infty}$) nach Gleichungen 2.16 und 2.17 aber quadratisch mit K/S verknüpft ist, ergibt sich kein linearer Zusammenhang mit der Konzentration des Analyten. Es konnte aber gezeigt werden [Börensen et al. 2000, Vogt et al. 1994], dass bei Reaktionen in Filmen auf einer reflektierenden Matrix dennoch eine Proportionalität der geschwächten Reflexion mit der Analytenkonzentration besteht. Dies wird auch in den nachfolgenden Experimenten nachgewiesen. Es muss damit aber festgestellt werden, das die Kubelka-Munk Theorie nicht streng für die vorliegende experimentelle Durchführung gültig ist.

Befindet sich ein verdünnter Analyt auf einer absorptionsarmen Matrix wird die Absorption durch den Analyten, die Streuung aber durch die Matrix dominiert. Da somit der Untergrund einen Einfluss auf das Ergebnis hat, ist eine gleichbleibende Präparation des Substrats erforderlich, da das Streumodul signifikant von der Probenpräparation, d.h. Korngrößen, Dichte und Verteilungsgrad, abhängt. Abbildung 2.9 zeigt die Abhängigkeit der Reflexion von der Korngröße (Ω) des gut reflektierenden Referenzmaterials KBr.

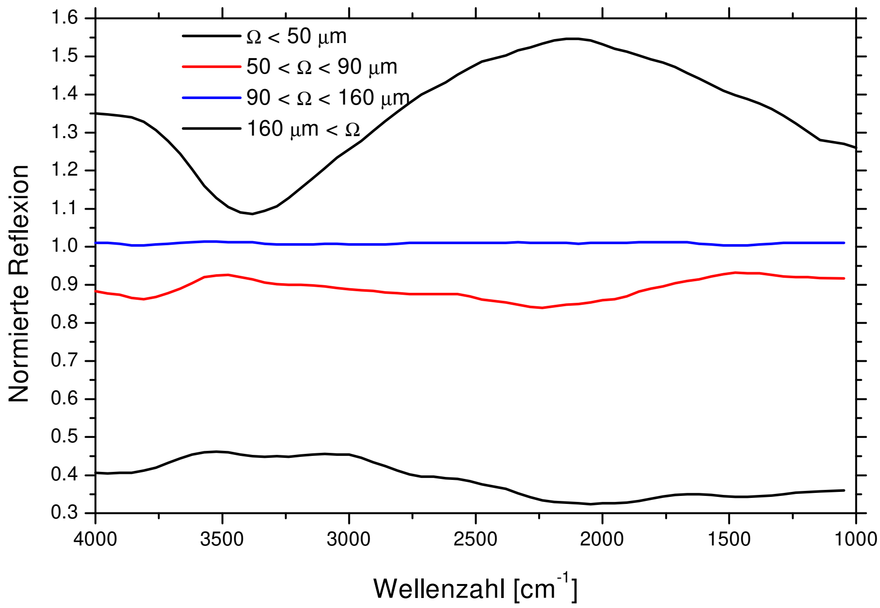


Abbildung 2.9: Reflexion als Funktion der Wellenzahl für verschiedene Korngrößen (Ω) von KBr-Salzkristallen, normiert auf das Reflexionsvermögen des Weisspigments TiO_2

2.4 Prinzipielle Auswertemethode

2.4.1 Experimentelle Durchführung und Bestimmung der Reaktionsordnung

Zu Beginn der Umsetzung wird ein Referenzmaterial in reproduzierbarer Füllhöhe und Fülldichte auf den Objektträger aufgetragen. Die Reaktionsapparatur wird anschließend evakuiert und im langsamen Fluss ein Trägergasstrom eingestellt. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Reflexionsspektrum des reinen Referenzmaterials als Hintergrund aufgenommen. Der Probenträger der DRIFTS-Zelle wird anschließend mit flüssigen Stickstoff bis T = 150 K abgekühlt und danach durch Gegenheizen eine gewünschte Oberflächentemperatur eingestellt. Durch Zustrom aus einem Vorratskolben wird nun eine vorbereitete Gasmischung auf dieser gekühlten Oberfläche auskondensiert und die zu untersuchende Oberfläche durch Ko-Kondensation erzeugt. Nachdem diese Oberfläche hergestellt wurde, wird der gasförmige Reaktand aus einem Vorratskolben über ein Nadelventil hinzudosiert. Die Bildung und Veränderung der Oberfläche während der nachfolgend einsetzenden Reaktion wird in-situ mit DRIFTS analysiert.

Durch die Anwesenheit der absorbierenden Reaktanden erfolgt eine Verminderung der Reflexion des reinen Referenzmaterials, die als Absorption gemessen wird. Im folgenden wird deshalb diese Abnahme der Reflexion als Absorption (Absorption = $(R_0 - R)/R_0 = \Delta R/R_0$) durch den Analyten bezeichnet.

Die Zunahme der Reaktionsprodukte wird während der Umsetzung durch die Integration der Absorptionsbanden über die Auswerte- und Steuersoftware (Opus 2.1) protokolliert. Abbildung 2.10 zeigt die erhaltenen DRIFTS-Spektren der gebildeten Produkte der Reaktion von NO_2 auf einer Eisoberfläche. Man erkennt deutlich das Wachstum der Absorptionsbanden der Nitratgruppe und von N_2O_4 bis zur chemischen Sättigung (Kapitel 3.2.1.3).

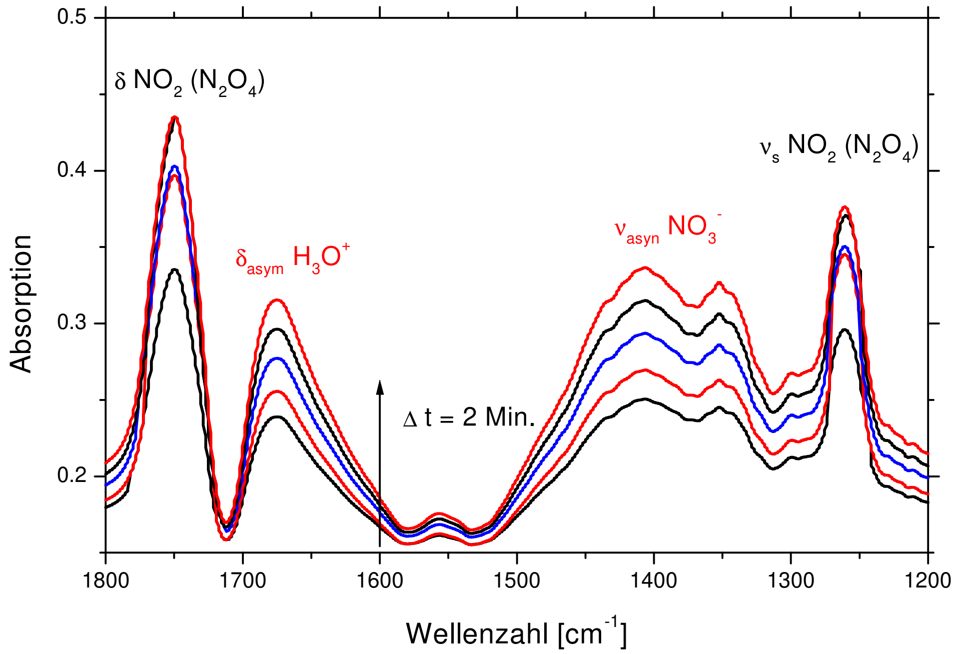


Abbildung 2.10: DRIFTS-Spektren der gebildeten Absorptionsbanden in der Umsetzung von NO_2 auf Eis als Funktion der Reaktionszeit

Das zeitliche Verhalten der Absorptionsbande der Nitratgruppe (ν_{asym} NO_3^-) wird für die kinetische Auswertung dieser Reaktion herangezogen.
Durch einen experimentell bestimmten Kalibrationsfaktor kann das Wachstum der Absorptionsbande z.B. der asymmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe (Einheit: d[(ν_3) Abs.]/dt [min^{-1}]) auf die Zahl der gebildeten Nitrat-Ionen pro Zeiteinheit (Einheit: d{NO_3^-}/dt [Ionen s^{-1}] umgerechnet werden (Kapitel 5.2).
Dadurch wird die Ermittlung bzw. die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten ermöglicht.
Durch Variation der Reaktandenkonzentration in der Gasphase ist es möglich, auch mit DRIFTS kinetische Informationen zu gewinnen. Die Kinetik der Reaktion an Oberflächen kann vereinfachend durch folgende allgemeine Gleichung beschrieben werden:

$$d\{NO_3^-\}/d\,t = k\,\{surface\}^n\,[NO_2]^m \qquad [2.20]$$

mit {Oberflächenspezies}, [Gasphase], k = Geschwindigkeitskonstante
n, m = Reaktionsordnungen bzgl. der Gasphasen-, Oberflächenspezies

Da in der Anfangsphase der Umsetzung die Anzahl der gebildeten Nitrat-Ionen klein gegenüber der Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze ist, kann diese Gleichung bei konstanter Gasphasenkonzentration integriert werden (Gleichung 2.20) [Vogt, Finnlayson-Pitts 1994], so dass sich eine lineare Abhängigkeit der Zahl der gebildeten Nitrat-Ionen auf der Oberfläche von der Reaktionszeit ergibt.

$$\{NO_3^-\} = k\ (\text{surface})^n\ [NO_2]^m\ t \qquad [2.21]$$

Abbildung 2.11 zeigt das Wachstum der integrierten Nitratbande als Funktion der Zeit. Der lineare Anstieg zu Beginn der Umsetzung wurde zur Ermittlung der Reaktionsrate genutzt, da nur zu Beginn die Nitratkonzentration mit konstanter Geschwindigkeit anwächst, wobei gegen Ende der Reaktion eine Oberflächensättigung zu beobachten ist.

Die Reaktionsordnung kann dann entsprechend Gleichung 2.22 aus der Steigung einer bilogarithmischen Auftragung der Reaktionsrate gegen die Gasphasenkonzentration ermittelt werden (Abbildung 2.12) [Vogt, Finnlayson-Pitts 1994, Börensen et al. 2000].

$$\log (d\ \{NO_3^-\}/d\ t) = \log k + n \log \{\text{surface}\} + m \log [NO_2] \qquad [2.22]$$

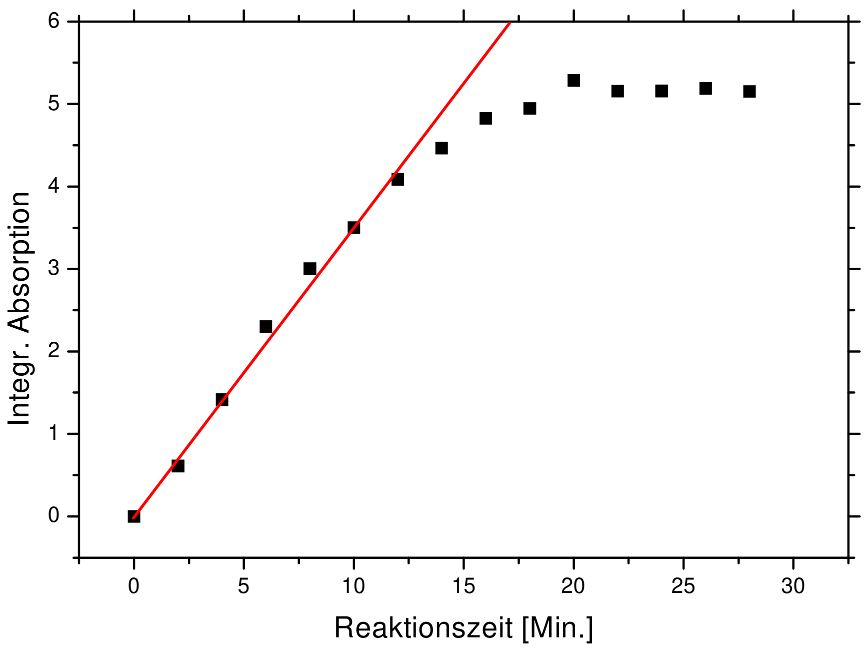


Abbildung 2.11: Wachstum der integrierten Absorption als Funktion der Zeit für die ν_{asym} NO_3^--Bande in der Umsetzung von NO_2 auf Eis, T = 160 K

Abbildung 2.12 zeigt die bilogarithmische Auftragung der Reaktionsraten der Umsetzung von NO_2/N_2O_4 auf Eis als Funktion der NO_2-Konzentrationen.

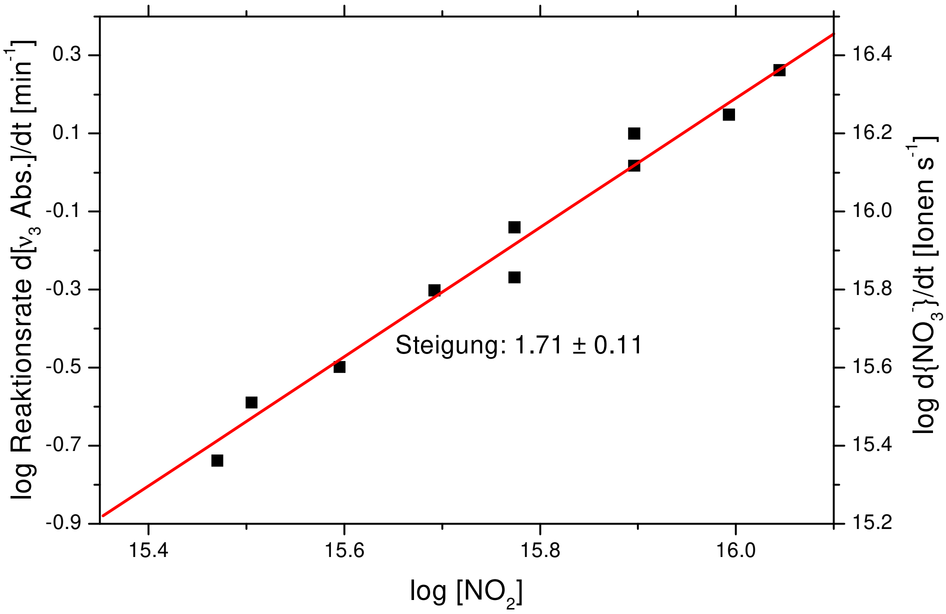


Abbildung 2.12: Ermittlung der Reaktionsordnung für die Umsetzung von NO_2 auf Eis durch bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate und [NO_2]

Die Steigung der Geraden entspricht der Reaktionsordnung bezüglich der reagierenden gasförmigen Komponente (Gleichung 2.22). Wie zu erkennen ist, ergibt sich eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich NO_2 (Kapitel 3.2.1.3).

2.4.2 Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten

Die Kinetik heterogener Reaktionen kann durch den Begriff des reaktiven Aufnahmekoeffizienten (γ) beschrieben werden. γ ist definiert als der Quotient aus der Anzahl der reaktiven Stöße mit der Oberfläche und der Gesamtzahl der Stöße, berechnet durch die gaskinetische Stosszahl Z [Börensen et al. 2000].

$$\gamma = Z_{reakt.}/Z_{ges.} \qquad [2.23]$$

mit

$$Z_{ges.} = (1/4)\ (\text{geom. Oberfl.})\ [\text{Gasphase}]\ \bar{c} \qquad [2.24]$$

mit

$$\bar{c} = (8RT/(\pi\ M))^{0.5} = \sqrt{\frac{8 \cdot (8.314 JK^{-1}) \cdot (1 kgm^2 s^{-2} / 1J) \cdot TK}{\pi \cdot M \cdot 10^{-3} kgmol^{-1}}} \qquad [2.25]$$

Unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Reaktionsordnung kann die Anzahl der reaktiven Stöße mit der Oberfläche aus der Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte abgeleitet werden, so dass z.B. bei der NO_2-Reaktion auf Eisoberflächen die Verlustrate von NO_2 in der Gasphase doppelt so gross ist wie die Nitratbildungsrate (Reaktion zweiter Ordnung). Dementsprechend ergibt sich bei einer Reaktionsordnung > 1 ein konzentrationsabhängiger reaktiver Aufnahmekoeffizient, während dieser bei einer Reaktionsordnung von 1 unabhängig von der Gasphasenkonzentration des Reaktanden ist (Kapitel 3).
Der reaktive Aufnahmekoeffizient wird für die geometrische Oberfläche ermittelt, wobei [Gasphase] die Konzentration der reagierenden, gasförmigen Komponente, mit der molaren Masse M ist. Die Berechnung der Relativgeschwindigkeit $\bar{c}$ erfolgt bei der Temperatur, die unmittelbar über der Probenoberfläche, sowie unmittelbar an der geometrischen Position der Oberfläche bestimmt werden kann.

2.5 Synthese der verwendeten Chemikalien

Synthese von N_2O_5

N_2O_5 wurde durch die Ozonolyse von NO_2 dargestellt [Brauer 1975].

$$2\ NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2 \qquad [2.26]$$

Die Syntheseapparatur besteht aus einer Vakuumglasapparatur mit drei Kühlfallen, die über eine Drehschieberpumpe evakuiert werden kann. Der resultierende Druck kann an einem Druckmesskopf (0-1000 mbar) abgelesen werden. Der zugeführte Sauerstoff wird zunächst in einem Trockenrohr über P_2O_5 getrocknet und gelangt dann in den Ozonisator, der über einen Polyethylen-Schlauch mit der Vakuumglasapparatur verbunden ist. Das zugeführte NO_2 wird ebenfalls in einem Trockenrohr über P_2O_5 getrocknet und anschließend der Vakuumglasapparatur zudosiert. Die erste Kühlfalle dient als Mischgefäß für die beiden miteinander reagierenden Gase. Die nächsten beiden Kühlfallen werden mit einer Isopropanol/Trockeneismischung auf T = 195 K gekühlt und halten somit das gebildete N_2O_5 zurück. Ein Schema der Syntheseaparatur zeigt Abbildung 2.13.

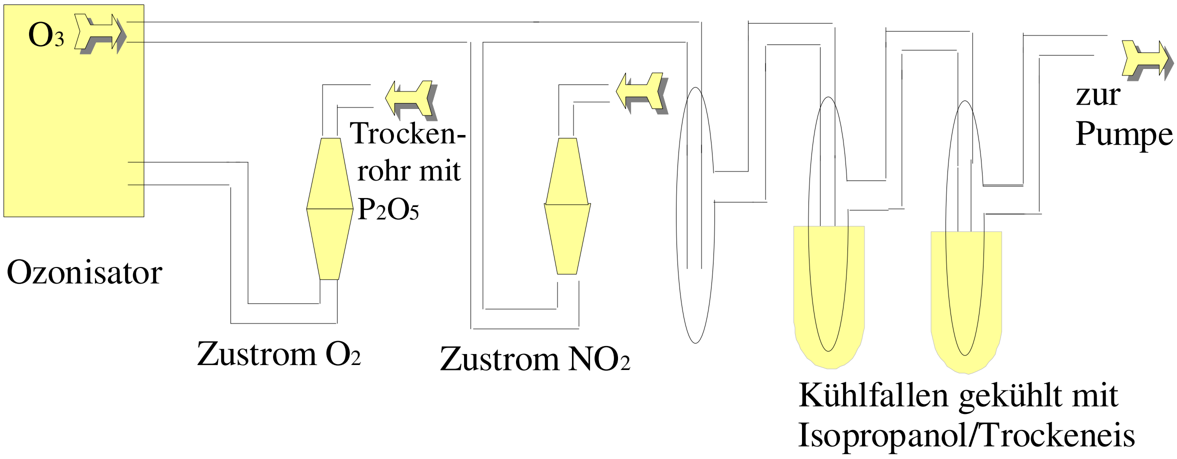


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Syntheseapparatur von N_2O_5

Eine gekühlte Pumpenschutzkühlfalle wurde mit Aktivkohle befüllt, um eine grosse Oberfläche zu erzeugen, auf der überschüssiges Ozon in exothermer Reaktion zerfallen kann und nicht in der mit flüssigen Stickstoff gekühlten zweiten Schutzkühlfalle auskondensiert. Das ganze System muss zunächst im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff befüllt werden. Danach lässt man abkühlen und evakuiert erneut, um auch Spuren von Wasser zu entfernen. Der verwendete Sauerstoff muss eine Reinheit von 4.8 besitzen, da bereits geringste Wasserspuren zu der Bildung von HNO_3 führen.

Zunächst wird die Apparatur abwechselnd mit Ozon und NO_2 gespült, um die Glaswand zu belegen und somit den Zerfall des erzeugten N_2O_5 an dieser zu vermeiden. Anschließend wird der Weg zu der Pumpe fast ganz verschlossen und die beiden Reaktanden bis zu einem Gesamtdruck von 800 mbar eingefüllt, bis nur noch eine leichte braune Trübung der Gasphase erkennbar ist. Das Experiment wird dann bei einem leichten aber kontinuierlichen Strom fortgeführt, so dass sich möglichst lange Verweilzeiten und somit Reaktionszeiten der Reaktanden bei gleichzeitig ausreichendem Umsatz und Ausbeute ergeben. Die Umsetzung wird nun solange fortgeführt, bis genügend weisses N_2O_5 in den beiden Kühlfallen ausgefroren ist.

Das Rohprodukt muss aber aufgearbeitet und gereinigt werden, da die Ozonierung des Sauerstoffs und die Umsetzungen jeweils nicht quantitativ erfolgen. Man entfernt dazu die Kühlung und lässt das Rohprodukt im schwachen Ozonstrom bei 800 mbar bis ca. T = 263 K auftauen.

Das nun ausgasende NO_2 wird teils durch das Ozon umgesetzt, teils aber auch in der Schutzkühlfalle der Pumpe ausgefroren. Wenn keine NO_2-Entwicklung mehr festzustellen ist, wird eine weitere Kühlfalle vor die Schutzkühlfalle geschaltet und mit einem Isopropanol/Trockeneisbad auf T = 195 K abgekühlt. Abschließend wird nun das gebildete N_2O_5 im schwachen Ozonstrom in diese Kühlfalle überführt und in flüssigem Stickstoff bis zur experimentellen Verwendung aufbewahrt.

Synthese von $ClNO_2$

$ClNO_2$ wird in dieser Arbeit als Referenzmaterial für die Identifikation der gasförmigen Reaktionsprodukte der Reaktion von N_2O_5 auf HCl- und NaCl/H_2O-Oberflächen eingesetzt.

In einem Rundkolben mit Tropftrichter und Druckausgleich wird eine Mischung aus Chlorsulfonsäure und konz. H_2SO_4 vorgelegt und mit einem Eisbad abgekühlt. Anschließend wird langsam 100% HNO_3 hinzugetropft, bis die Umsetzung beendet ist. Die Gasphase der resultierenden Lösung enthält nun $ClNO_2$ und HNO_3, da H_2SO_4 keinen merklichen Dampfdruck bei T = 298 K aufweist. Um eine Alterung der HNO_3 während der Synthese zu vermeiden (Zerfall zu NO_2), sollte die Umsetzung in einem schwachen Stickstoff Schutzgasstrom durchgeführt werden.

Synthese von 100%iger HNO_3

Rauchende Salpetersäure wird in einen Sättiger gegeben und anschließend abgekühlt. Im langsamen Fluss wird nun Sauerstoff durch die rauchende HNO_3 geleitet, um die Zerfallsprodukte, im wesentlichen NO_2, auszutreiben. Die klare, gereinigte 100% HNO_3 kann unter Vakuum mehrere Wochen im Kühlschrank bei T = 253 K aufbewahrt werden.

3 Ergebnisse

3.1 Spektroskopische Charakterisierung der verwendeten festen Oberflächen und Reaktanden

3.1.1 Charakterisierung der gasförmigen Reaktanden

N_2O_5

Das Gasphasenspektrum von N_2O_5 wurde in der 42 m White-Zelle mit einem MCT-Detektor aufgenommen (Abbildung 3.1). Es wird durch drei starke Banden dominiert, zeigt aber auch die Anwesenheit von HNO_3, wenn auch nur in geringen Mengen.

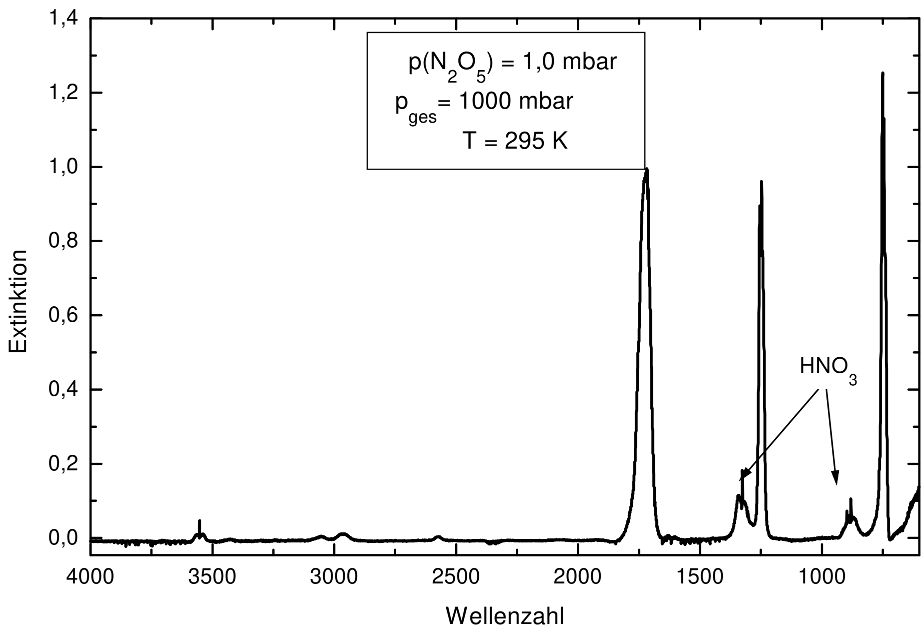


Abbildung 3.1: IR-Absorptionsspektrum von gasförmigen N_2O_5, T = 298 K

Der Gehalt an HNO_3 ist eher auf die Hydrolyse von N_2O_5 an der Gefäßwand als auf Verunreinigung bei der Synthese zurückzuführen, da diese unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit durchgeführt werden muss, da sonst HNO_3 das alleinige Reaktionsprodukt ist. Tabelle 3.1 liefert die Bandenzuordnung.

Tabelle 3.1: Bandenzuordnung von gasförmigen N_2O_5, T = 298 K

Schwingung	**Zuordnung**	**Hisutane 1962**	**Newnham 1994**	**diese Arbeit**
ν_1	ν_{asym} NO_2	1742 cm^{-1}	1730	1730 cm^{-1}
ν_{12}	ν_{sym} NO_2	1245 cm^{-1}	1242	1248 cm^{-1}
ν_{13}	ν_{asym} NON	853 cm^{-1}	852	856 cm^{-1}
ν_{14}	δ NO_2	742 cm^{-1}	740	745 cm^{-1}

N_2O_5 liegt je nach Bedingungen in zwei unterschiedlichen Formen vor. In der Gasphase tritt es in kovalenter Form auf (Abbildung 3.1). Wird N_2O_5 unterhalb von T = 100 K auskondensiert bleibt die kovalente Struktur erhalten. Die Kondensation bei tiefer Temperatur führt jedoch zu einer Entartung der ν_1-Schwingung und zu einer Bandenverschiebung der Absorptionsbanden.
Die kovalente Struktur des N_2O_5 ist planar und verfügt über C_{2v}-Symmetrie. Das Spektrum ist bei T = 100 K gekennzeichnet durch die asymmetrische NO_2-Schwingung (ν_1) bei 1760 cm^{-1} und bei 1705 cm^{-1} (Gasphase 1730 cm^{-1}), der ν_{sym} NO_2-Schwingung (ν_2) bei 1326 cm^{-1} und 1246 cm^{-1} (ν_{12}) (Gasphase 1248 cm^{-1}), der asymmetrischen NON (ν_{13}) Schwingung bei 868 cm^{-1} (Gasphase 856 cm^{-1}) und der δ_{sym} NO_2-Schwingung (ν_9) bei 774 cm^{-1} (Gasphase 745 cm^{-1}) [Horn et al. 1994].
Bei Temperaturen oberhalb von T = 100 K erfolgt ein irreversibler Übergang in Nitrylnitrat, das eine ionische Struktur aufweist. Das Reflexionsspektrum des ionischen N_2O_5 zeigt Abbildung 3.2. Im Vergleich zu der kovalenten Struktur ergibt sich eine charakteristische Verschiebung der Absorptionsbanden. Kristallstrukturanalysen zeigen, das ionisches N_2O_5 aus einem linearen NO_2^+- und einem planarem NO_3^--Ion [Horn et al. 1994] aufgebaut ist und in einer hexagonalen Kristallstruktur vorliegt [Teranishi et al. 1954]. Die Einheitszelle wird aus zwei $NO_2^+NO_3^-$-Molekülen gebildet, indem jedes NO_2^+-Ion von jeweils drei Nitrat-Ionen umgeben ist.

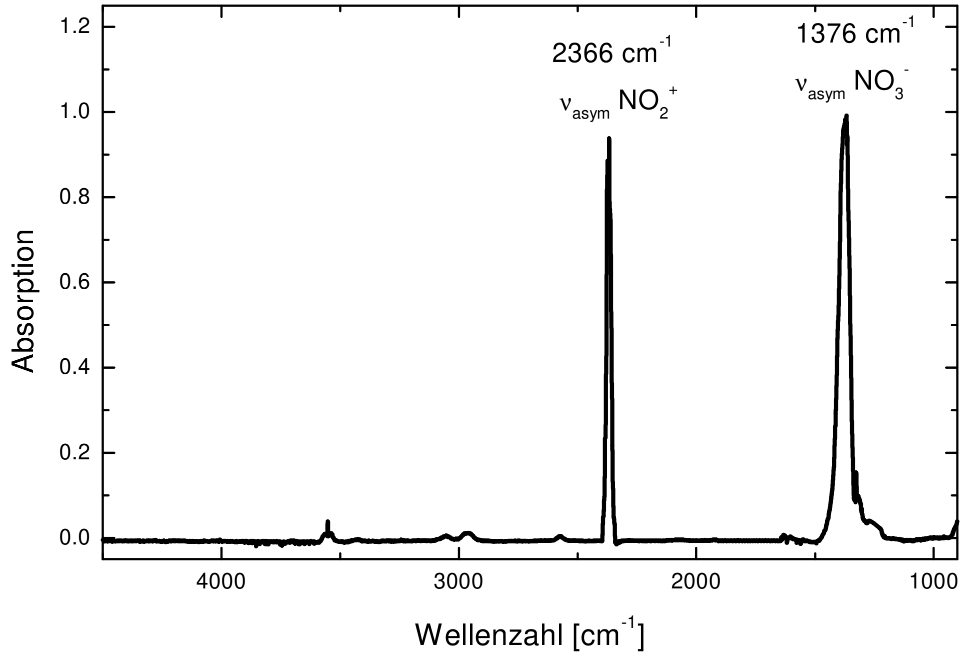


Abbildung 3.2: DRIFTS-Spektrum von ionischem N_2O_5 auf α-Al_2O_3, T = 160 K

Im Vergleich zu der kovalenten Struktur von N_2O_5 zeigt die ionische Form lediglich Absorptionsbanden, die den asymmetrische Streckschwingungen zugeordnet werden können, da die symmetrischen Schwingungen aufgrund der hohen Symmetrie des Nitrat-Ions und der Linearität des Nitrylkations nicht mehr IR-aktiv sind. Abbildung 3.3 zeigt die kovalente und ionische Struktur von N_2O_5 [Horn et al. 1994].

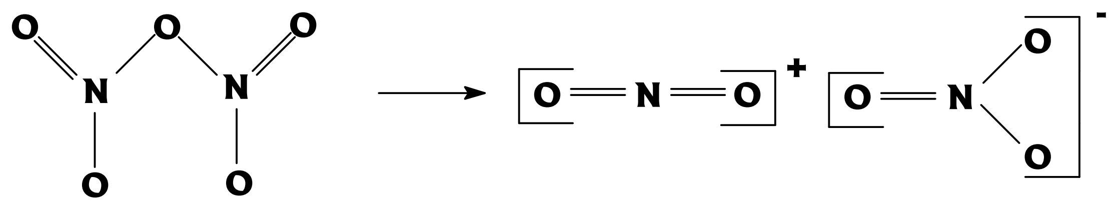


Abbildung 3.3: Kovalente und ionische Struktur von N_2O_5

In Tabelle 3.2 sind die Absorptionsbanden und Bandenzuordnungen des ionischen N_2O_5 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Bandenzuordnung des ionischen N_2O_5, T = 160 K

Schwingung	**Zuordnung**	**Hisutane 1962**	**diese Arbeit**
ν_3 NO_2^+	ν_{asym} NO_2^+	2365 cm^{-1}	2366 cm^{-1}
$\nu_1 + \nu_3$ NO_3^-	Kombination	1765 cm^{-1}	
ν_{3a} NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1353 cm^{-1}	1376 cm^{-1}
ν_{3b} NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1288 cm^{-1}	1281 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	γ NO_3^-	819 cm^{-1}	

$ClNO_2$

Abbildung 3.4 zeigt das Gasphasenspektrum von $ClNO_2$.

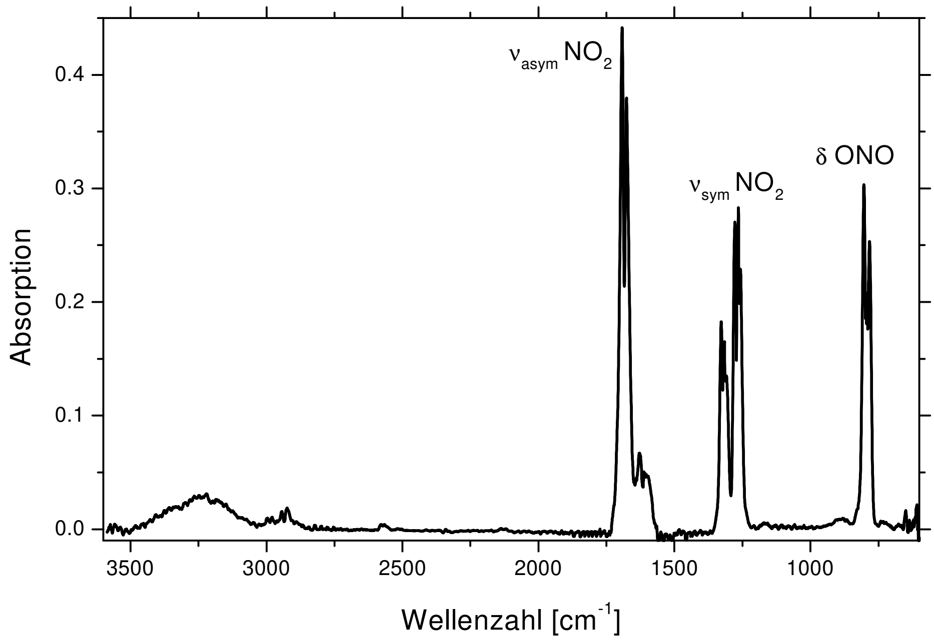


Abbildung 3.4: IR-Absorptionsspektrum von $ClNO_2$

Das Gasphasenspektrum zeigt die Abwesenheit von Verunreinigungen durch HNO_3, gekennzeichnet durch die OH-Valenzschwingung bei 3500 cm^{-1}. Tabelle 3.3 liefert die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den beobachteten Schwingungsfrequenzen.

Tabelle 3.3: Zuordnung der Absorptionsbanden

Schwingung	**Zuordnung**	**Durig 1994**	**diese Arbeit**
ν_4	ν_{asym} NO_2	1684 cm^{-1}	1685 cm^{-1}
2 ν_6	(Fermi-Reson. mit ν_1)	1324 cm^{-1}	1324 cm^{-1}
ν_1	ν_{sym} NO_2	1264 cm^{-1}	1264 cm^{-1}
ν_2	δ ONO	790 cm^{-1}	790 cm^{-1}

3.1.2 Eisspektrum

H_2O kann in Abhängigkeit der Kondensationsparameter in fester Form in verschiedenen Modifikationen auftreten [Hagen et al. 1981]. Unterhalb von T = 130 K kondensiert H_2O als amorphes, festes H_2O(as) aus, das im Vergleich zu den anderen festen Modifikationen die größte Ähnlichkeit mit flüssigen H_2O aufweist. [Mushik et al. 1976, Agarwal et al. 1979, Devlin et al. 1997].
Zwischen T = 130 K und T = 140 K erfolgt ein schneller [Hagen et al. 1981] Phasenübergang von H_2O(as) zu polykristallinem, kubischen Eis I_c. Die weitere Temperaturerhöhung führt in einem irreversiblen Phasenübergang zu polykristallinem, hexagonalem Eis I_h. Die verschiedenen festen Eismodifikationen zeigen dieselben Absorptionsbanden, die sich jedoch in der Bandenlage voneinander unterscheiden. Wie der Literaturvergleich der Absorptionsbanden zeigt (Tabelle 3.4), handelt es sich auch bei den in dieser Arbeit auskondensierten Eisoberflächen um hexagonales, polykristallines Eis I_h.
Das Schwingungsspektrum bei T = 153 K (Abbildung 3.5) wird durch die breite OH-Valenzschwingung bei ca. 3200 cm^{-1} dominiert. Diese OH-Valenzschwingung wird sowohl bei amorphen, festen als auch dem hexagonalen, polykristallinen Eis identisch interpretiert, da es sich um die symmetrische ν_1- und antisymmetrische ν_3-Streckschwingung handelt [Whalley et al. 1977, Bergren et al. 1978]. Bei 2230 cm^{-1} schließen sich die Kombinationschwingungen [Hardin et al. 1973], sowie bei niedrigeren Wellenzahlen die Biegeschwingungen [Hagen et al. 1981] und Deformationsschwingungen [Horn et al. 1997] an.

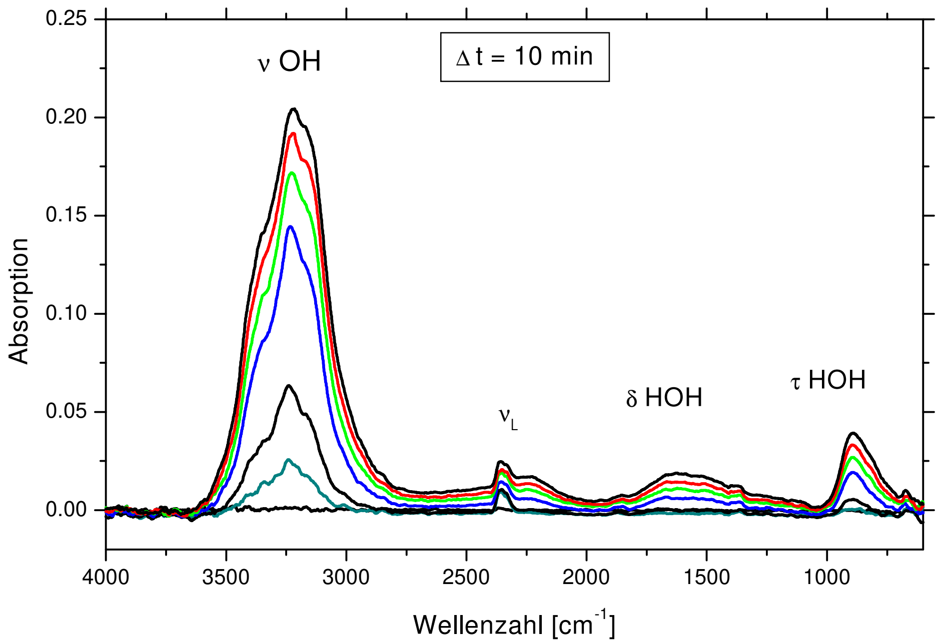


Abbildung 3.5: DRIFTS-Spektren von Eis bei T = 153 K, aufgenommen im Abstand von jeweils 10 Minuten nach der Auskondensation

Tabelle 3.4: Bandenzuordnung von Eis

Schwingung	Zuordnung	Hagen 1981	Seisel 1996	diese Arbeit
$\nu_{1,3}$	ν OH	3157 cm^{-1}	3187 cm^{-1}	3200 cm^{-1}
3ν		2235 cm^{-1}	2225 cm^{-1}	2240 cm^{-1}
ν_2	δ HOH	1615 cm^{-1}	1634 cm^{-1}	1620 cm^{-1}
ν_L	τ HOH		862 cm^{-1}	870 cm^{-1}

Es bleibt aber festzuhalten, dass in dem betrachteten Temperaturintervall eher Mischkristallbildung erfolgt und Kristallgemische nebeneinander vorliegen. Es handelt sich somit bei der vorliegenden Eisoberfläche um eine amorphe Phase, die lediglich eine gewisse Nahordnung aufweist und nicht um eine kristalline Phase mit reproduzierbarer Kristallstruktur und Fernordnung. Desweiteren ist bei diesen Temperaturen mit der Existenz eines flüssigen Films auf der Eisoberfläche zu rechnen, der bei der Durchführung der Umsetzungen durch die Adsorptionswärme und auch durch die auftretende Reaktionswärme verstärkt wird.

3.1.3 Amorphe und kristalline Phasen von HNO_3

Entsprechend dem Phasendiagramm des HNO_3/H_2O-Systems ist die Bildung verschiedener kristalliner und amorpher Phasen zu erwarten (Abbildung 3.6), wobei NAM und NAT für das Monohydrat und das Trihydrat der Salpetersäure stehen [Pickering et al. 1893, Küster et al. 1904, Hartmann et al. 1933, Biltz et al 1935, Forsythe et al 1942].

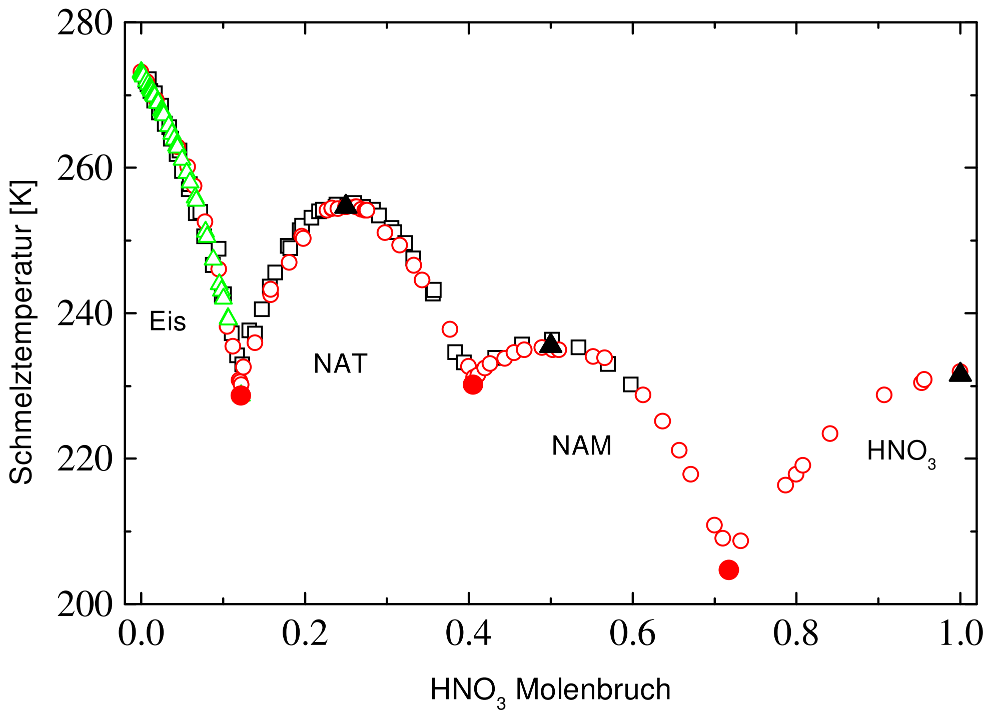


Abbildung 3.6: Phasendiagramm von HNO_3/H_2O, zusammengefasst aus experimentellen Daten [Gleitsmann 2000]

Die nächste Abbildung 3.7 zeigt die Schwingungsformen der Nitrat- und der Hydroniumgruppe, deren Bandenlage zu der Charakterisierung der gebildeten amorphen und kristallinen Phasen dienen.

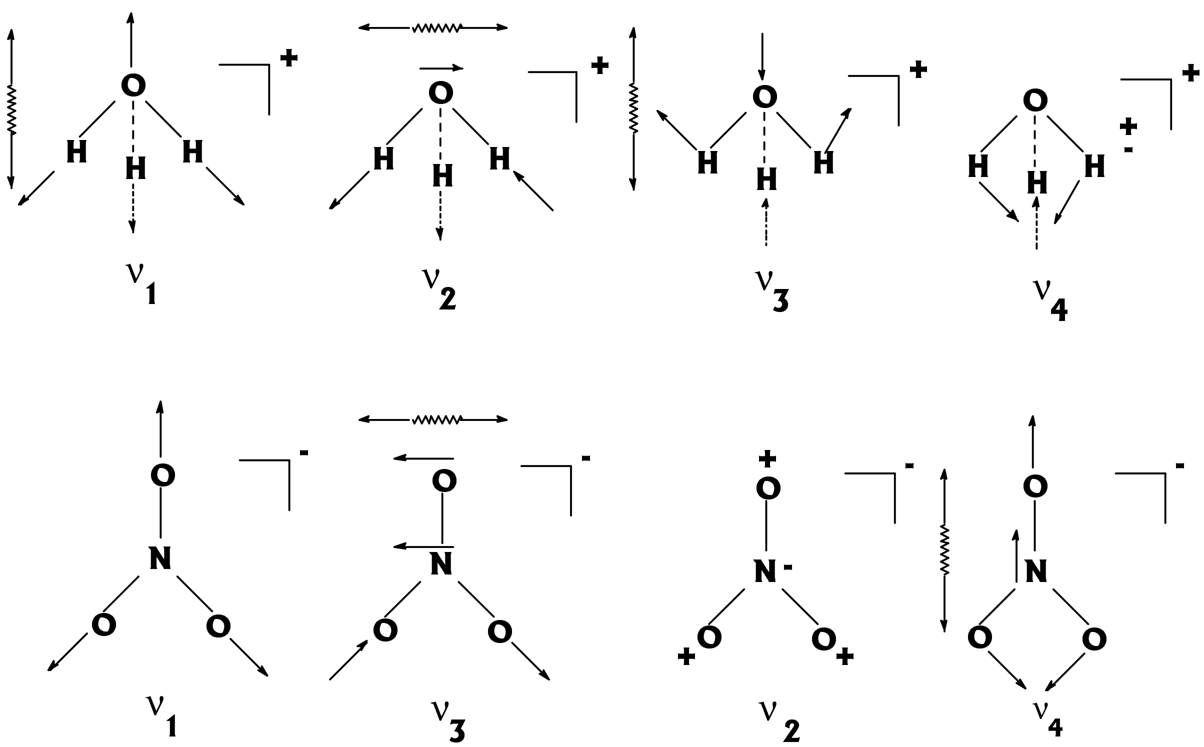


Abbildung 3.7: Schwingungsform der Nitrat- und Hydroniumgruppe

Das planare Nitrat-Ion gehört zur Punktgruppe D_{3h} und weist nachfolgende 4 Grundschwingungen auf, von denen auch die nichtinfrarotaktive ν_1-Schwingung in amorphen und kristallinen Filmen identifiziert werden kann:

- ν_1 symmetrische Streckschwingung
- ν_2 „out-of-plane" Deformationsschwingung
- ν_3 antisymmetrische Streckschwingung
- ν_4 „in-plane" Deformationsschwingung

Die erhaltenen DRIFTS-Spektren der amorphen HNO_3/H_2O-Phasen bei tiefen Temperaturen, das DRIFTS-Spektrum von NAD, ebenso wie die Spektren der Reaktionsprodukte der Umsetzungen verschiedener Spurengase auf festen Oberflächen zeigen eine weitere Aufspaltung der ν_3-Schwingung der Nitratgruppe. Diese Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe wird durch unterschiedliche Positionen im Kristallgitter [Horn et al. 1994], bzw. durch eine Aufhebung der Entartung der Schwingung beschrieben [Peters et al. 1996]. Die Bandenlage hängt einerseits von dem Gegenion, z.B. $NaNO_3$ [Nakamato 1997], als auch andererseits von der Morphologie ab, wie der Vergleich der amorphen und kristallinen Phasen der Salpetersäure zeigt.

Die Aufspaltung in zwei starke Banden wird durch die Veränderung der Symmetrie des Nitrat-Ions durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche hervorgerufen [Peters et al. 1996]. Dies führt zu einer Reduktion der Symmetrie, beschrieben durch den Wechsel der Punktgruppe zu C_{2V} (planar D_{3h}). Somit erfolgt durch die Aufspaltung eine Aufhebung der Entartung der ν_3-Schwingung in 4 verschiedene Moden, von denen wiederum zwei Komponenten eine Infrarotaktivität zugeordnet wird. Diese Aufspaltung wird auch bei der Untersuchung von $NaNO_3$ in einer Argon-Matrix bei tiefen Temperaturen beobachtet [Smith et al. 1971]. Die Koordination von NO_3^- (als Monomer oder als Dimer) an benachbarte Na^+- und Cl^--Ionen kann somit diese Aufspaltung als unterschiedliche Orientierungsmöglichkeit interpretieren (siehe auch Kapitel 3.2.5).

Die Ko-Kondensation von H_2O und HNO_3 aus der Gasphase führt bei tieferen Temperaturen unterhalb von T = 170 K zu der Bildung von amorphen Filmen, die beim langsamen Tempern in kristalline Phasen entsprechender Zusammensetzung übergehen [Tolbert et al. 1992]. Bei den amorphen Phasen handelt es sich um eine Überlappung der ionischen und der kovalenten Form der Salpetersäurehydrate [Sodeau et al. 1996]. Die Kondensation von HNO_3/H_2O-Gasgemischen bei Temperaturen zwischen T = 170 K und T = 193 K führt direkt zu der Kristallisation von α-NAT, NAM, NAD und β-NAT [Koehler et al. 1992]. Lediglich NAT zeigt beim weiteren Erhitzen den Übergang einer kristallinen Form in eine thermodynamisch stabilere kristalline Form (α-NAT $\rightarrow$ β-NAT).

Amorphe Phasen der HNO_3

Die amorphen Phasen zeichnen sich nicht durch verschiedene Absorptionsbanden aus. Abgesehen von geringen Bandenverschiebungen (Tabelle 3.5) besteht aber ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal in der variierenden Bandenintensität als Funktion der Zusammensetzung. So ergibt sich eine größere Intensität der OH-Valenzschwingung mit steigenden H_2O-Anteil. Die Zunahme der Intensität der OH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} ist wiederum mit einer Intensitätsverminderung der OH-Schwingung bei 2650 cm^{-1} verbunden, ein Effekt der ebenfalls bei den kristallinen Phasen zu beobachten ist (NAM vs. NAD) und das Verhältnis der OH-Gruppen, einerseits von H_2O (3400 cm^{-1}) andererseits des hydratisierten H_3O^+-Ions widerspiegelt [Ritzhaupt et al. 1991].

Wie ebenfalls von Ritzhaupt und Devlin 1991 ausgeführt, ergibt sich eine deutlichere, signifikantere HNO_3-Bande bei 1670 cm^{-1} mit steigenden HNO_3-Anteil (Abbildung 3.8). Die Anwesenheit der ν_1-Schwingung der Nitratgruppe in allen Filmen ist ein Hinweis auf eine asymmetrische Umgebung des Nitrat-Ions und kann daher auch als Hinweis für die vielen Koordinationsmöglichkeiten des Anions in einem amorphen Film dienen.

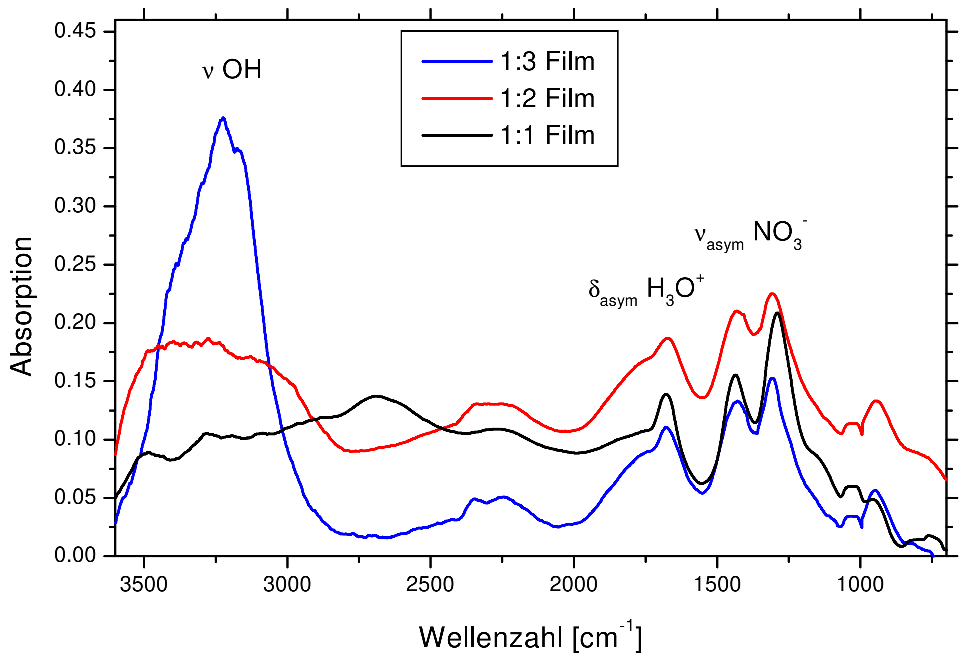


Abbildung 3.8: Vergleich der amorphen Phasen von HNO_3/H_2O-Gemischen unterschiedlicher Stöchiometrie, T = 163 K

Tabelle 3.5: Zuordnung der Absorptionsbanden der amorphen Filme, T = 163 K

Schwingung	Zuordnung	amorph 1:1	amorph 1:2	amorph 1:3
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3270 cm^{-1}	3300 cm^{-1}	3240 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2690 cm^{-1}		
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2260 cm^{-1}	2250 cm^{-1}	2270 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1678 cm^{-1}	1673 cm^{-1}	1673 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1440 cm^{-1}	1434 cm^{-1}	1434 cm^{-1}
		1295 cm^{-1}	1305 cm^{-1}	1310 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1038 cm^{-1}	1043 cm^{-1}	1034 cm^{-1}

Kondensation von NAM

Abbildung 3.9 zeigt die erhaltenen DRIFTS-Spektren der Kondensation eines amorphen 1:1 Filmes bei T = 160 K (Gasmischung: $[H_2O]/[HNO_3] = (5.1 \pm 1.5) \times 10^{16}$ $cm^{-3}/5.5 \pm 1.6) \times 10^{16}$ cm^{-3}). Das Spektrum ist durch die asymmetrische Valenzschwingung des Nitrat-Ions, sowie der geringen Intensität der OH-Valenzschwingung gekennzeichnet. Die asymmetrische Deformationsschwingung von H_3O^+ liegt, ebenso wie in den amorphen Phasen anderer Zusammensetzung, bei 1680 cm^{-1} und dient somit als Indiz für die Existenz amorpher Filme.

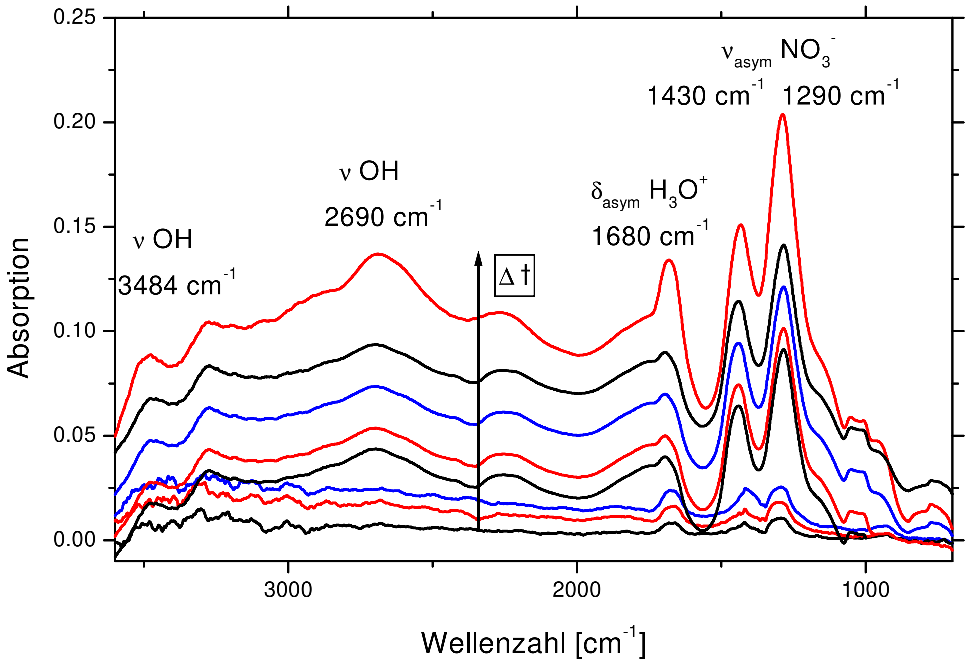


Abbildung 3.9: DRIFTS-Spektren der Kondensation eines amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Films, T = 150 K. Die einzelnen Kurven entsprechen zunehmenden Zeiten (Δ t = 10 Min.)

Eine geringe Temperaturerhöhung führt zu der Umwandlung des amorphen Films in kristallines NAM. Die eigentliche Umwandlung beginnt ab T = 165 K, so dass bei T = 170 K der Film vollständig in NAM umgewandelt ist und dieses als kristallines Hydrat auskondensiert (Abbildung 3.10).

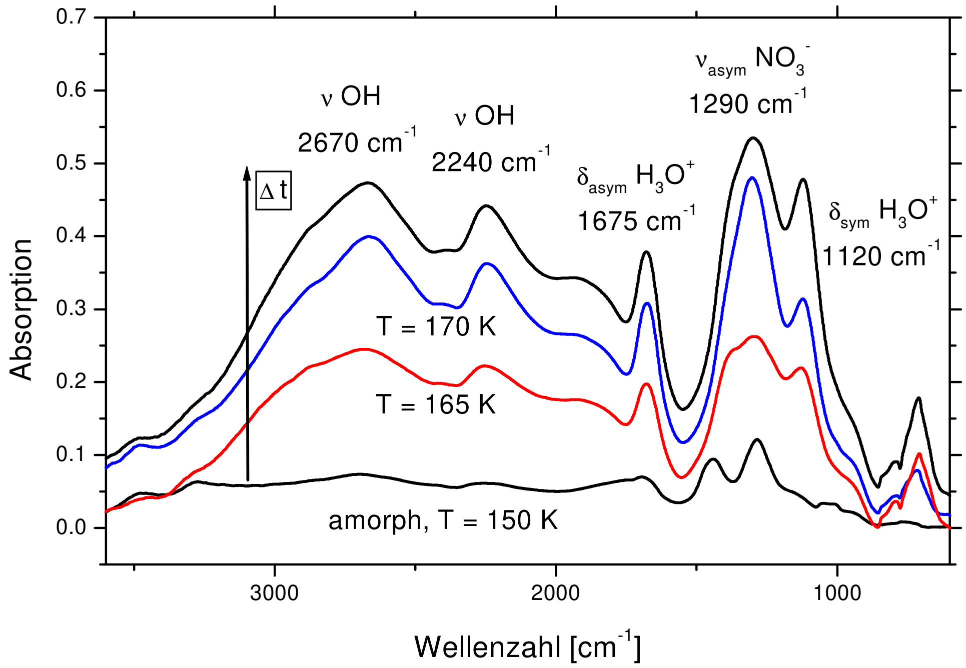


Abbildung 3.10: DRIFTS-Spektren der Umwandlung eines amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Films in NAM, T = 150-170 K

Man erkennt deutlich die allmähliche Bandenverschiebung und Intensitätsveränderung der asymmetrischen NO_3^--Valenzschwingung (1290 cm^{-1}) im Vergleich zu amorphen Filmen.

In Tabelle 3.6 sind die beobachteten Absorptionsbanden mit den jeweiligen Zuordnungen verzeichnet.

Tabelle 3.6: Zuordnung der Absorptionsbanden einer NAM-Phase, T = 170 K

Schwingung	**Zuordnung**	**Koehler 1992**	**Ritzhaupt 1991**	**diese Arbeit**
ν_3 H_3O^+	ν OH	2650 cm^{-1}	2644 cm^{-1}	2670 cm^{-1}
ν_1 H_3O^+	ν OH	2230 cm^{-1}	2246 cm^{-1}	2240 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1670 cm^{-1}	1674 cm^{-1}	1675 cm^{-1}
ν_2 H_3O^+	δ_{sym} H_3O^+	1120 cm^{-1}	1135 cm^{-1}	1120 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1270 cm^{-1}	1279 cm^{-1}	1290 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	δ_{sym} NO_3^-		814 cm^{-1}	820 cm^{-1}
ν_4 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	720 cm^{-1}	735 cm^{-1}	720 cm^{-1}

Das erhaltene Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [Koehler et al. 1992, Ritzhaupt et al. 1991, Smith et al. 1991].
Das DRIFTS-Spektrum von NAM wird dominiert durch:

- Nitrat-Ionen in symmetrischer Umgebung [Ritzhaupt et al. 1991]
- Das Fehlen von Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm^{-1}
- Starke Absorptionsbanden, die dem Hydroniumion zugeordnet werden können
- Vollständige Ionisation der HNO_3

Die starke asymmetrische Streckschwingung des Nitrat-Ions deutet auf die vollständige Ionisation der HNO_3 in NAM hin [Ritzhaupt et al. 1991]. Da die ν_3-Schwingung tiefer als bei anorganischen Nitraten liegt und die symmetrische Streckschwingung, die bei 1050 cm^{-1} zu erwarten wäre [Smith et al. 1991], nicht im Spektrum vorhanden ist, befindet sich das Nitrat-Ion in einer relativ symmetrischen Umgebung. Die Anwesenheit des Hydroniumions wird durch die starken Absorptionsbanden bei 1675 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} wiedergegeben.
Abbildung 3.11 zeigt das Differenzspektrum von NAM und einer äquivalenten amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Phase.

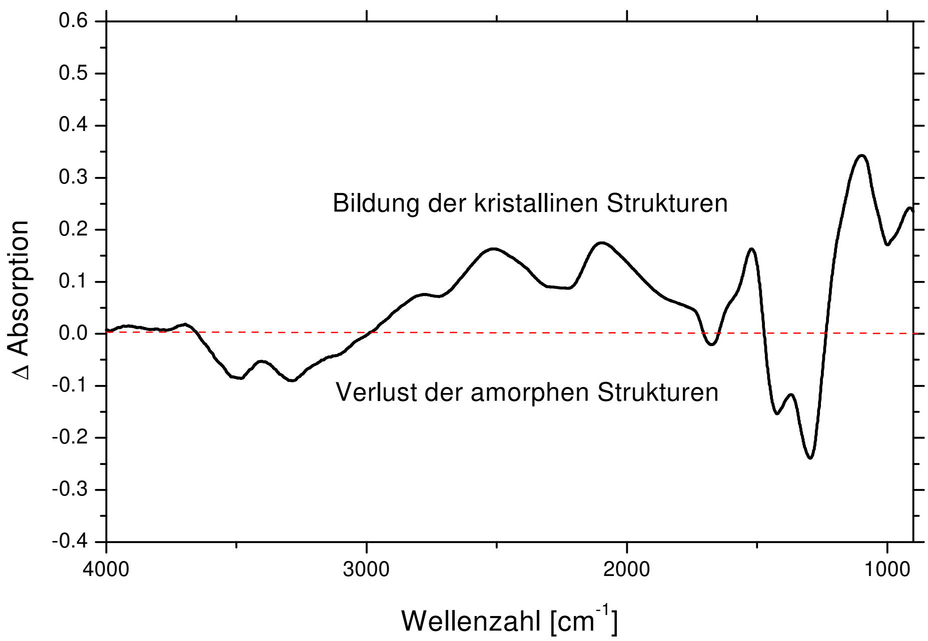


Abbildung 3.11: Differenzspektrum von NAM und einer amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Phase

Unterhalb der rot eingetragen Basislinie zeigt sich der Verlust der amorphen Strukturen oberhalb von 3000 cm^{-1} sowie zwischen 1480 und 1220 cm^{-1}. Die Bildung von NAM ist an der Zunahme der Absorptionen zwischen 2700-2000 cm^{-1} und der typischen Veränderung der asymmetrischen Streckschwingung des Nitrat-Ions, einer Bandenverbreiterung und einer deutlichen Verschiebung der Bandenlage, zu erkennen.

Kondensation von NAD

Abbildung 3.12 zeigt die erhaltenen DRIFTS-Spektren der Bildung eines amorphen Films (T = 148 K) mit einer Zusammensetzung von HNO_3/H_2O = 1:2 (Gasmischung: $[HNO_3]/[H_2O] = (1 \pm 0.2) \times 10^{17}$ $cm^{-3}/(3 \pm 0.6) \times 10^{17}$ cm^{-3}).

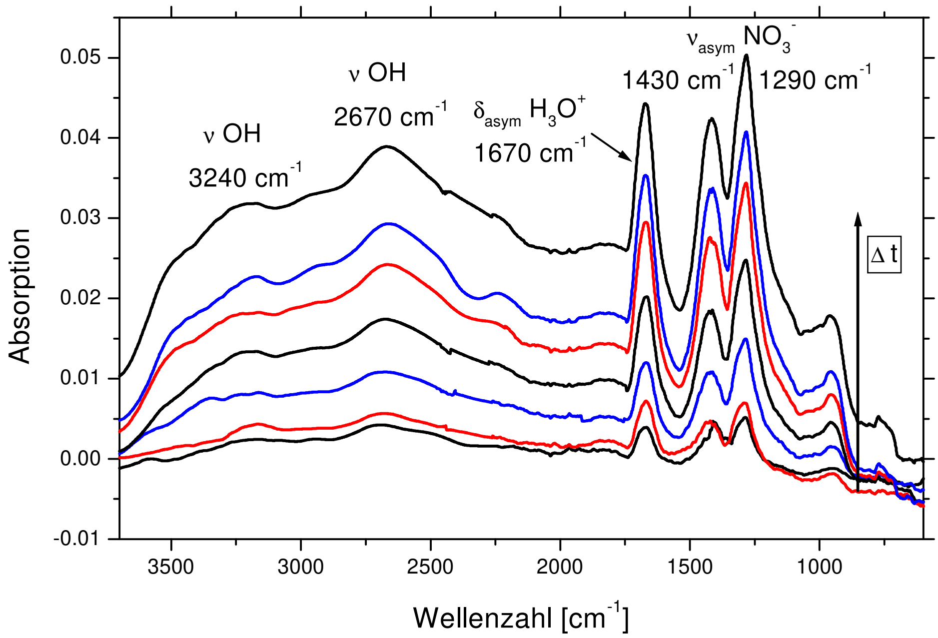


Abbildung 3.12: DRIFTS-Spektren der Kondensation eines amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Films, T = 148 K (keine Basislinienkorrektur)

Eine Ausschnittsvergrößerung skizziert die Umwandlung des amorphen Films in NAD bei T = 176 K (Abbildung 3.13), gekennzeichnet durch die deutliche Verschiebung der asymmetrischen H_3O^+-Deformationsschwingung. Diese Bandenverschiebung dient als ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal von NAD im Vergleich zu der entsprechenden amorphen Phase. Bei T = 178 K lässt sich NAD direkt aus der Gasphase auskondensieren (Abbildung 3.14).

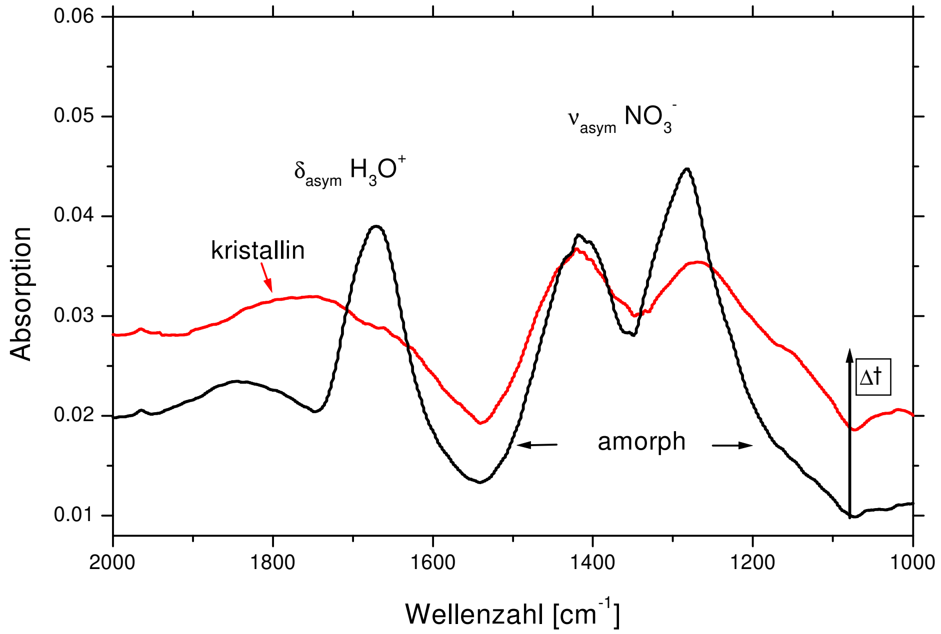


Abbildung 3.13: Übergang der amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Phase in NAD

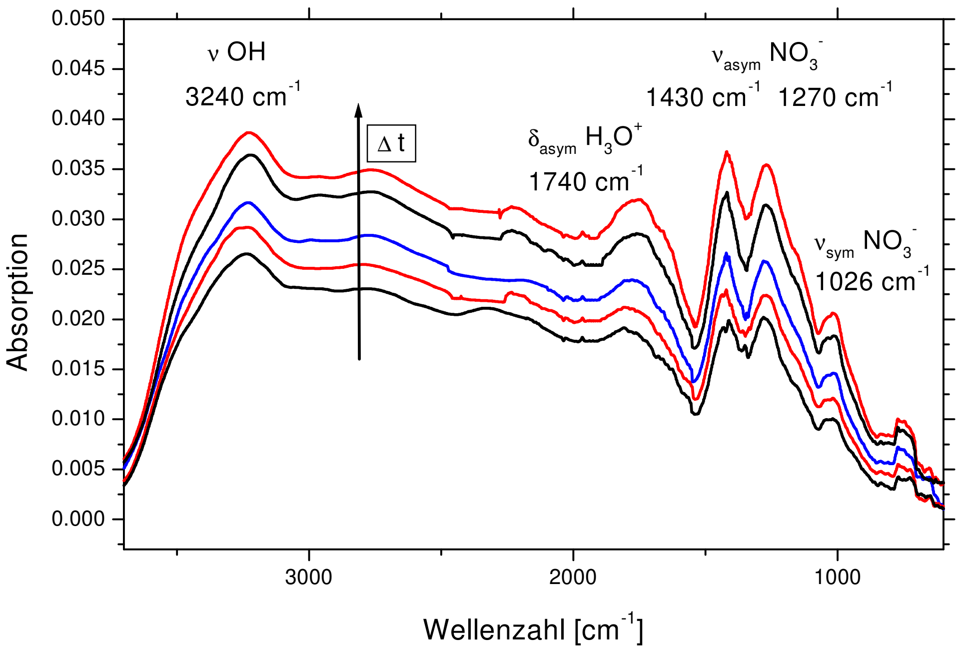


Abbildung 3.14: DRIFTS-Spektren der Kondensation von NAD aus einer 1:2 HNO_3/H_2O-Gasmischung, T = 178 K

Ebenso wie NAM und den beiden NAT Formen zeigt das Reflexionsspektrum von NAD keinerlei Strukturen von molekularer HNO_3, da in diesen Phasen die HNO_3

vollständig dissoziiert vorliegt. Das DRIFTS-Spektrum von NAD wird dominiert durch:

- Nitrat-Ionen in asymmetrischer Umgebung [Smith et al. 1991]
- Auftreten von Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm^{-1}
- Verschiebung der asymmetrischen Deformationsschwingung von H_3O^+ zu höheren Wellenzahlen

Die Bandenzuordnung ist in Tabelle 3.7 wiedergegeben.

Tabelle 3.7: Zuordnung der Absorptionsbanden einer NAD-Phase, T = 178 K

Schwingung	Zuordnung	Koehler 1992	Sodeau 1996	diese Arbeit
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3490 cm^{-1}	3479 cm^{-1}	3430 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3260 cm^{-1}	3260cm^{-1}	3240 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2700 cm^{-1}	2700 cm^{-1}	2720 cm^{-1}
		2230 cm^{-1}	2300 cm^{-1}	2230 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1730 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1740 cm^{-1}
ν_2 H_3O^+	δ_{sym} H_3O^+		1109 cm^{-1}	1120 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1450 cm^{-1}	1447 cm^{-1}	1430 cm^{-1}
		1270 cm^{-1}	1260 cm^{-1}	1270 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1030 cm^{-1}	1030 cm^{-1}	1026 cm^{-1}
ν_4 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	750 cm^{-1}	774 cm^{-1}	750 cm^{-1}

Das DRIFTS-Spektrum von NAD unterscheidet sich in einigen Punkten von dem Spektrum des kristallinen Monohydrats (NAM). Es wird deutlich, dass sich das Nitrat-Ion in NAD in einer asymmetrischen Umgebung befinden muss, gekennzeichnet durch die Dublettaufspaltung der ν_3-Schwingung des Nitrats [Sodeau et al. 1996] und einer schwachen Bande der ν_1-Schwingung des Nitrats bei 1026 cm^{-1} [Ritzhaupt et al. 1991]. Dies deutet auf die unterschiedliche Koordination des Nitrat-Ions in der Elementarzelle des kristallinen Salpetersäuredihydrats hin. Die Absorptionsbande des Hydroniumions wird durch die zunehmende Hydratation zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Ein weiterer Unterschied besteht in dem Auftreten von Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm^{-1}, die durch den zunehmenden H_2O-Anteil hervorgerufen werden.

Abbildung 3.15 gibt das Differenzspektrum von NAD und einer amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Phase wieder.

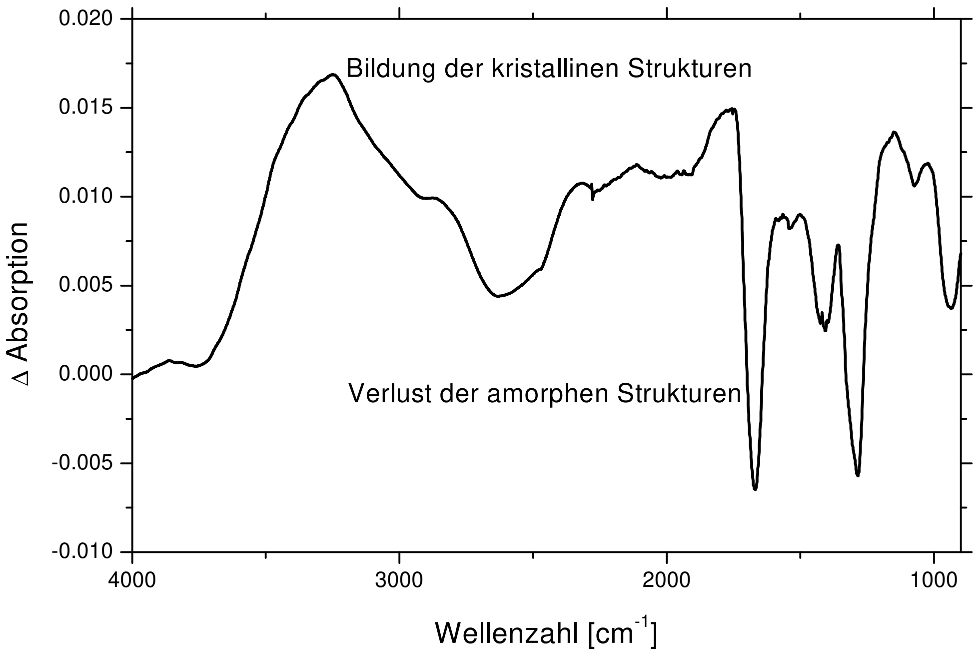


Abbildung 3.15: Differenzspektrum von NAD und einer amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Phase

Abbildung 3.15 zeigt deutlich die Bildung der kristallinen Strukturen, gekennzeichnet durch die OH-Valenzregion > 3000 cm^{-1}, und die Verschiebung der Deformationsschwingung der Hydroxoniumgruppe zu höheren Wellenzahlen, verbunden mit einem Verlust der Intensität der entsprechenden Absorptionsbande der amorphen Phase bei 1670 cm^{-1}. Die Absorptionsbande der asymmetrischen Streckschwingung des Nitrat-Ions zeigt beim Übergang von einer amorphen in eine kristalline Morphologie lediglich eine Verbreiterung der Bandenstruktur.

Kondensation von NAT

Die folgende Abbildung 3.16 zeigt die erhaltenen DRIFTS-Spektren der Umwandlung (T = 165 K) eines amorphen 1:3 Filmes in α-NAT, gekennzeichnet durch die deutliche Verschiebung der asymmetrischen H_3O^+-Deformationsschwingung zu höheren Wellenzahlen und der ν_3-Schwingung des Nitrat-Ions zu 1392 cm^{-1} (Gasmischung: $[H_2O]/[HNO_3] = (5 \pm 1) \times 10^{17}$ cm^{-3}/$(8 \pm 1.6) \times 10^{16}$ cm^{-3}). Die Aufspaltung der OH-Valenzschwingung in ein Dublett (ν_1, ν_3) wird durch unterschiedlich koordinierte Wassermoleküle hervorgerufen. Die deutliche Bande bei 3212 cm^{-1} wird den über Wasserstoffbrücken verbundenen Wassermolekülen zugeordnet. Die Bande bei 3430 cm^{-1} kann entsprechend der Kristallstruktur Wassermolekülen, die durch Wasserstoffbrücken an das Sauerstoffatom der Nitratgruppe gebunden sind, zugeordnet werden. Ebenso wie bei NAM befindet sich auch in NAT das Nitrat-Ion in einer relativ symmetrischen Umgebung, gekennzeichnet durch eine starke Bande bei 1390 cm^{-1} (α-NAT) und 1340 cm^{-1} (β-NAT) und das Fehlen der ν_1-Schwingung bei 1050 cm^{-1}.

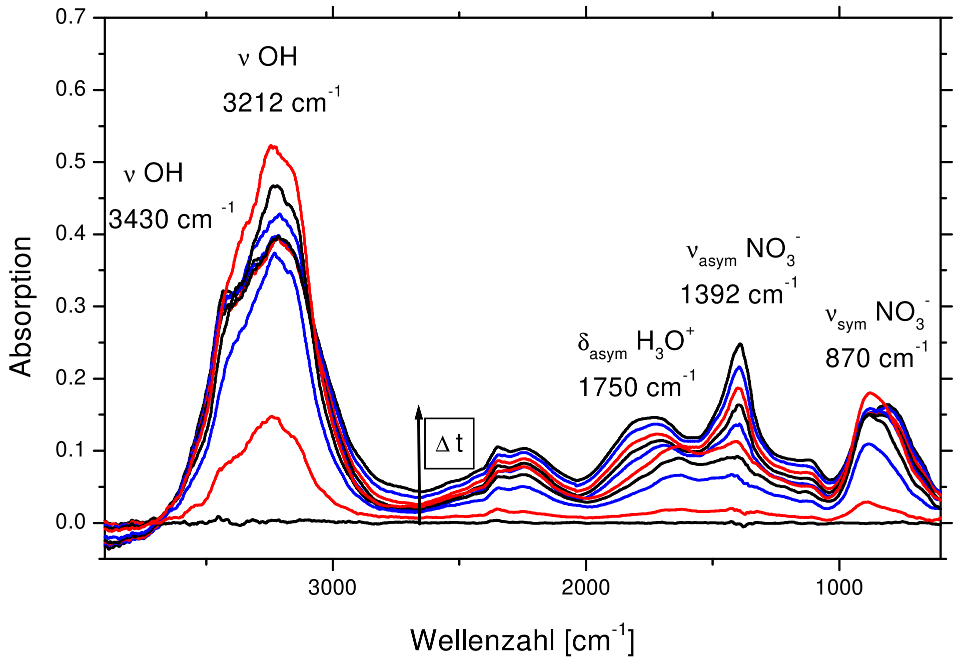


Abbildung 3.16: DRIFTS-Spektren der Kondensation von α-NAT aus einer 1:3 HNO_3/H_2O-Mischungen, T = 165 K

Der Vergleich der Absorptionsbanden (Tabelle 3.8) zeigt die gute Übereinstimmung mit Literaturspektren [Koehler et al. 1992, Seisel 1996, Quinnlain et al. 1990, Ritzhaupt et al. 1991, Smith et al. 1991].

Tabelle 3.8: Zuordnung der Absorptionsbanden von α-NAT, T = 165-170 K

Schwingung	Zuordnung	Koehler 1992	Seisel 1996	diese Arbeit
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3430 cm^{-1}	3424 cm^{-1}	3430 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3215 cm^{-1}	3196 cm^{-1}	3212 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH		2800 cm^{-1}	
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1760 cm^{-1}	1753 cm^{-1}	1750 cm^{-1}
ν_2 H_3O^+	δ_{sym} H_3O^+			1120 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1385 cm^{-1}	1364 cm^{-1}	1392 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	δ_{sym} NO_3^-		820 cm^{-1}	870 cm^{-1}
ν_4 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	750 cm^{-1}	774 cm^{-1}	überdeckt

Eine allmähliche Temperaturerhöhung von T = 174 K auf T = 182 K führt zu der Konversion von α-NAT in β-NAT. Diese Konversion wird durch eine Verschiebung der OH-Valenzschwingungen begleitet. Die 3430 cm^{-1} Bande wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Desweiteren ändert sich das Intensitätsverhältnis des Dubletts, da die Bande bei höheren Wellenzahlen intensiver wird, während die 3200 cm^{-1} Bande an Intensität verliert (Abbildung 3.17). Der deutlichste Hinweis der Konversion ergibt sich aber aus der Blauverschiebung der asymmetrischen Deformationsschwingung der Hydroniumgruppe und der Rotverschiebung der asymmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe. Der Literaturvergleich der Absorptionsbanden (Tabelle 3.9) zeigt, dass die DRIFTS-Spektren und Transmissionsspektren [Koehler et al. 1992, Seisel 1996] eine vergleichbare Bandenlage zeigen.

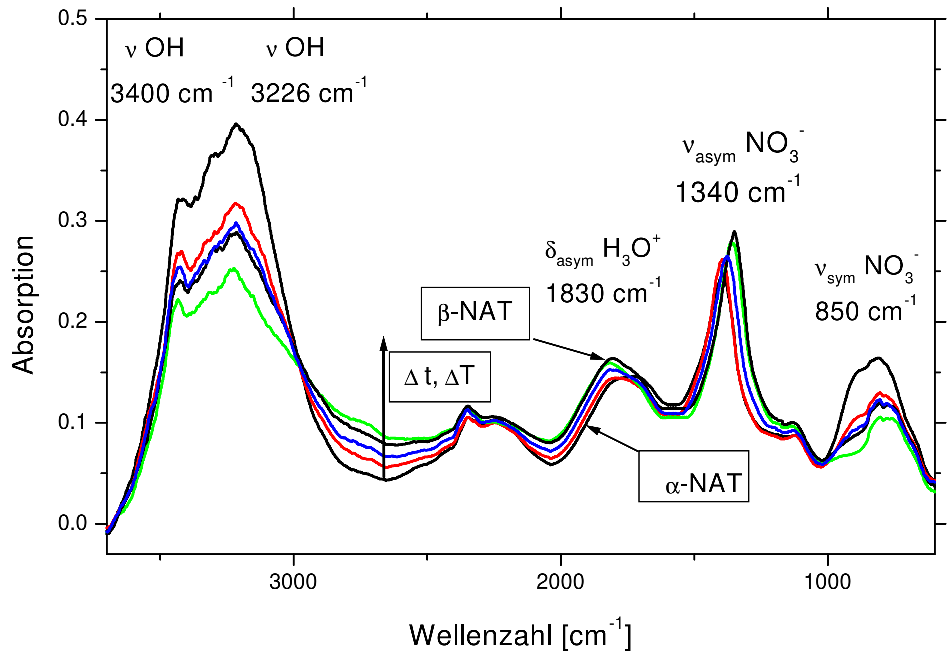


Abbildung 3.17: DRIFTS-Spektren der Umwandlung von α-NAT in β-NAT, T = 182 K (Δ t = 10 Min., Aufheizrate 1 K pro Minute)

Tabelle 3.9: Zuordnung der Absorptionsbanden von β-NAT, T = 182 K

Schwingung	Zuordnung	Koehler 1992	Seisel 1996	diese Arbeit
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3375 cm^{-1}	3344 cm^{-1}	3400 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3220 cm^{-1}	3206 cm^{-1}	3226 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2760 cm^{-1}	2853 cm^{-1}	2750 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1850 cm^{-1}	1837 cm^{-1}	1830 cm^{-1}
ν_2 H_3O^+	δ_{sym} H_3O^+			1120 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1375 cm^{-1}	1335 cm^{-1}	1340 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	δ_{sym} NO_3^-		821 cm^{-1}	850 cm^{-1}
ν_4 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	720 cm^{-1}	750 cm^{-1}	780 cm^{-1}

Ebenso wie α-NAT zeigt β-NAT ein Dublett in der OH-Valenzschwingung. Allerdings befinden sich die beiden Banden näher zueinander und weisen eine ähnlichere Intensität auf im Vergleich zu α-NAT. Ebenso wie bei α-NAT liegen über Wasserstoffbrücken, in definierten Positionen befindende, verbundene Wassermoleküle vor. Der größere Unterschied der Intensität bei α-NAT sowie die deutlich breiter Bande bei 3200 cm^{-1} deutet aber darauf hin, dass bei α-NAT noch andere Konfigurationen der Anordnung der H_2O-Moleküle auftreten [Koehler et al. 1992]. Die Existenz der über unterschiedliche Wasserstoffbrücken verbundenen H_2O-Moleküle wird durch Kristallstruktur-Daten bestätigt [Taesler et al. 1974].

Die Verschiebung der Absorptionsbanden beim Übergang von α-NAT in β-NAT wird somit auf den Übergang in eine geordnetere und stabilere Struktur, wodurch kristalline Defekte wie z.B. zufällig angeordnete Wasserstoffbrücken ausgeglichen werden, zurückgeführt [Koehler et al. 1992].

NAT kristallisiert in einer ortho-rhombischen Struktur (KZ = 4). Die Struktur enthält ein Hydroniumion, das über 2 kurze Wasserstoffbrücken mit zwei Wassermolekülen verbunden ist und somit ein unsymmetrisches $H_7O_3^+$-Ion bildet. Diese $H_7O_3^+$-Gruppen sind über längere, schwächere Wasserstoffbrücken zu Spiralen miteinander verbunden. Letztlich entsteht dann über die Nitrat-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 3.18). Die Formulierung als $H_7O_3^+NO_3^-$ gilt jedoch nur als vereinfachende Beschreibung, da die $H_7O_3^+$-Gruppe nicht isoliert, sondern mit anderen Molekülgruppen verbunden ist. Die innere Struktur der $H_7O_3^+$-Einheiten ist unsymmetrisch, da die H_2O-Moleküle unterschiedliche Abstände von der zentralen H_3O^+-Gruppe aufweisen. Der Komplex kann somit auch als Intermediat zwischen $H_3O^+ \times 2\ H_2O$ und $H_5O_2^+ \times H_2O$ [Taesler et al. 1975] und der Übergang in β-NAT in einer inneren Umstrukturierung des $H_7O_3^+NO_3^-$-Komplexes, wodurch ein höherer Ordnungszustand erreicht werden kann [Seisel 1996], angegeben werden.

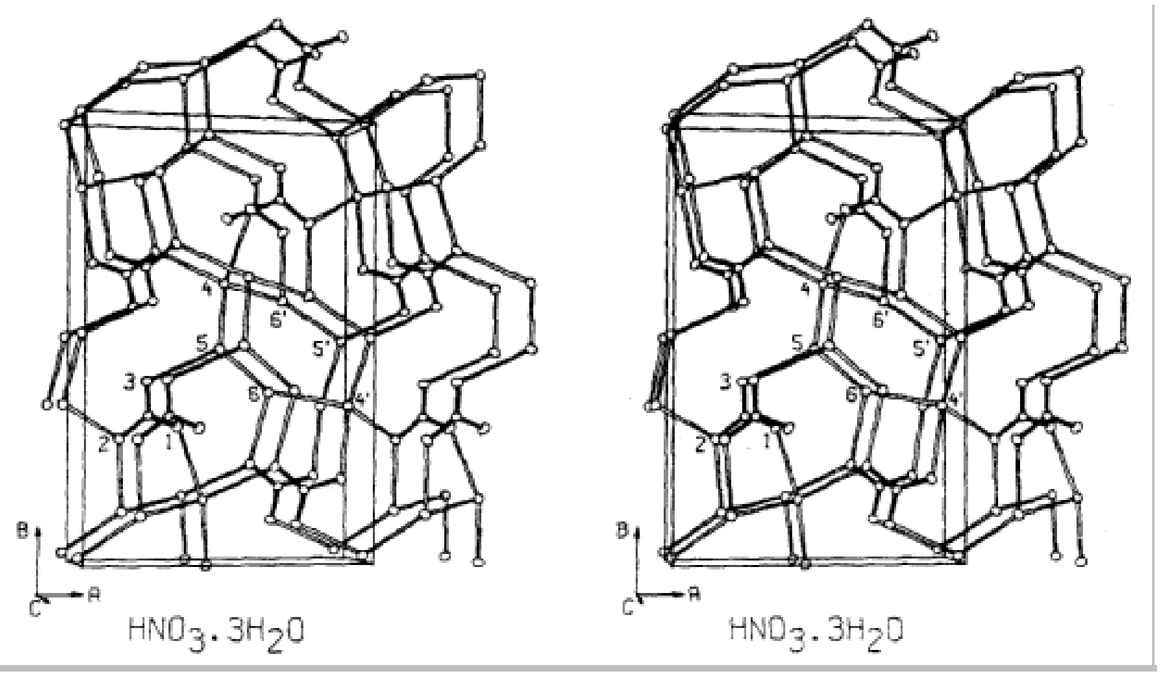


Abbildung 3.18: Kristallstruktur von α-NAT [Taesler et al. 1975]

Abbildung 3.19 stellt die Differenzspektren von α-NAT bzw. β-NAT und einer amorphen 1:3 HNO_3/H_2O-Phase dar.

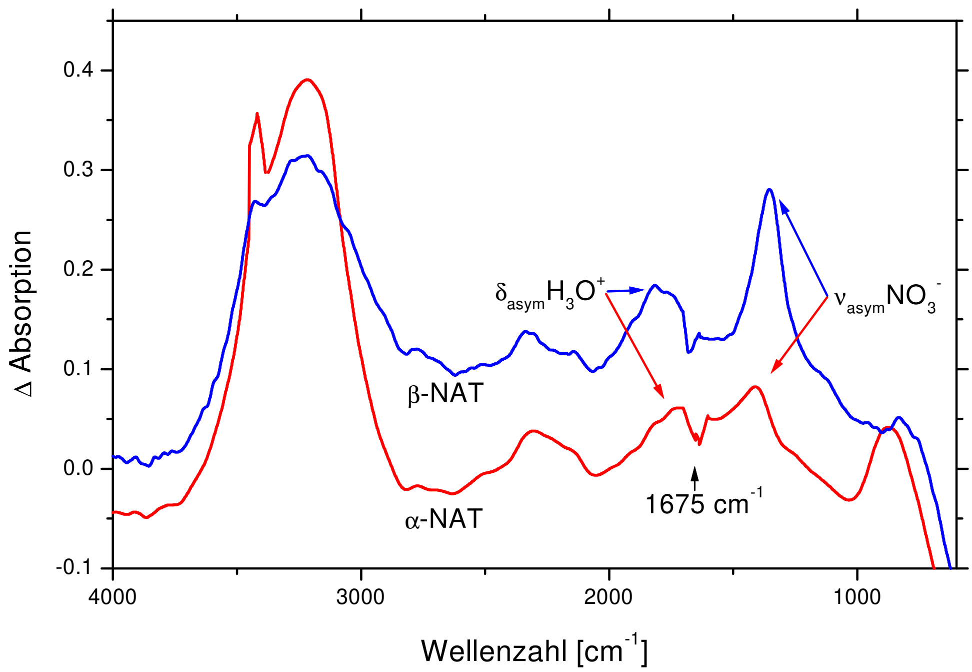


Abbildung 3.19: Differenzspektren von α-NAT und β-NAT und einem amorphen HNO_3/H_2O 1:3 Film

Die Differenzspektren zeigen die Zunahme der typischen Strukturen der kristallinen Phasen von α-NAT und β-NAT (δ_{asym} H_3O^+ und ν_{asym} NO_3^-) und den Verlust der 1670 cm^{-1} Bande, die für amorphe Phasen kennzeichnend ist.

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist es auch möglich, Filme mit sowohl typischen „Strukturmerkmalen" von amorphen Phasen als auch von kristallinen Filmen, zu erzeugen. Allerdings wandeln sich derartige Filme innerhalb einer längeren Zeitskala (ca. 20 Minuten) vollständig in kristalline Phasen um.

Die folgende Abbildung 3.20 zeigt die Umwandlung eines Filmes, der sowohl amorphe als auch kristalline Charakteristika aufweist, in kristallines NAM nach Zudosierung von HNO_3(g). Als Hinweis auf einen amorphen Film dient die ν_4 H_3O^+-Schwingung bei 1670 cm^{-1} und als Charakteristika von α-NAT die Bandenlage der ν_3 NO_3^--Schwingung bei 1392 cm^{-1}. Somit sind Umsetzungen auf amorphen und kristallinen Phasen mit einer Phasenumwandlung verbunden (Kapitel 3.2.3).

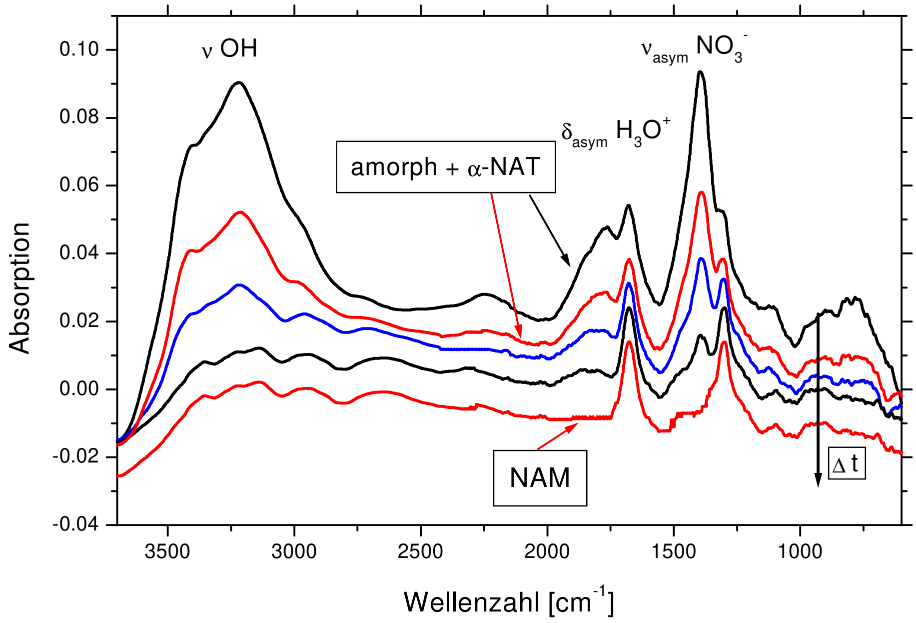


Abbildung 3.20: DRIFTS-Spektren der Umwandlung eines Films mit amorphen und α-NAT Charakteristika in NAM nach Zudosierung von HNO_3(g)

3.1.4 Amorphe und kristalline Phasen von HCl

Entsprechend dem Phasendiagramm von HCl/H_2O, ist ebenso wie bei dem HNO_3/H_2O-System, die Bildung von amorphen und kristallinen Phasen zu erwarten, deren spektroskopischer Nachweis und Identifizierung maßgebend für die Interpretation heterogener Reaktionen ist. Abbildung 3.21 zeigt das Phasendiagramm des HCl/H_2O-Systems, das aus experimentellen Daten und thermodynamischen Berechnungen gewonnen wurde. In Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen ist demnach die Bildung eines kristallinen HCl-Trihydrats und eines kristallinen HCl-Hexahydrats, zu erwarten. In Analogie zu dem HNO_3/H_2O-System ist auch in diesem Fall die Existenz von amorphen Phasen verschiedener Zusammensetzungen bei tiefen Temperaturen nachzuweisen.

Da HCl kein polyatomares Anion aufweist, muss somit die Bandenlage des Hydroniumions, bzw. die Bandenlage der Streckschwingungen, die durch Komplexierung mit H_2O und HCl-Gruppen bestimmt wird, zu der Interpretation der erzeugten Filme herangezogen werden.

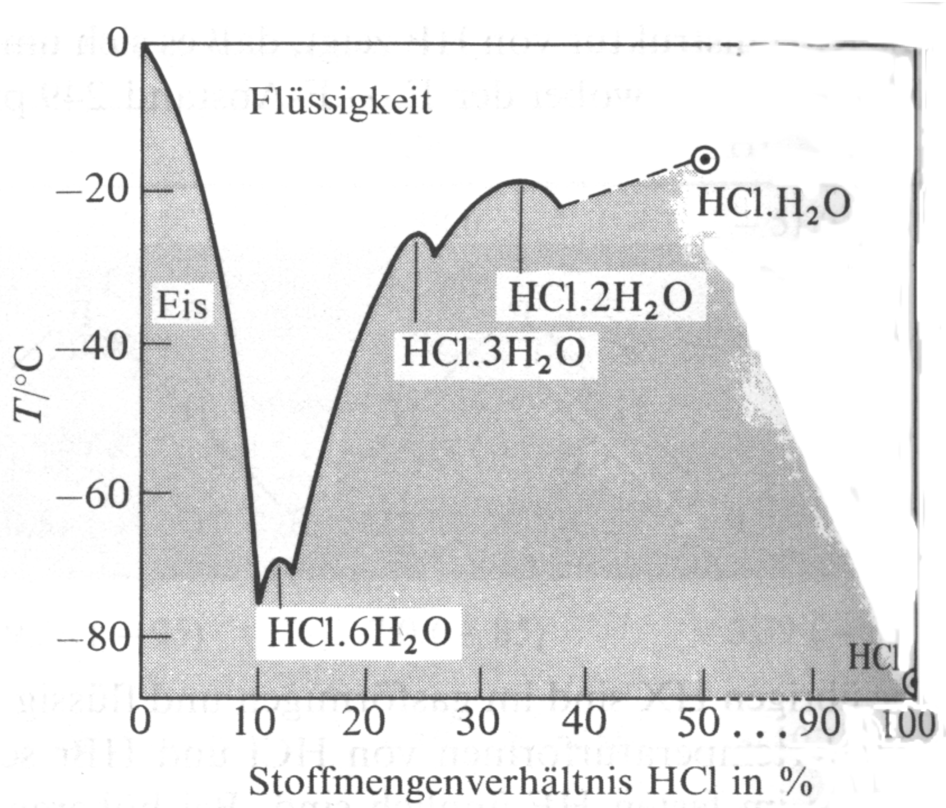


Abbildung 3.21: Phasendiagramm des HCl/H_2O-Systems [Greenwood et al. 1990]

In Übereinstimmung mit der Literatur [Delzeit et al. 1997 und 1993, Horn et al. 1997, Ritzhaupt et al. 1991] führt die Ko-Kondensation von HCl und H_2O bei $T < 170$ K zu der Bildung amorpher Filme unterschiedlicher Wasseranteile. Die erhaltenen DRIFTS-Spektren der amorphen Phasen zeigen mit Ausnahme des 1:1 Deposits keine stark verschiedenen oder zusätzlichen Peaks. Lediglich die relativen Intensitäten und die genaue Bandenlage unterscheiden sich als Funktion der Zusammensetzung. Abbildung 3.22 bis 3.25 zeigen die DRIFTS-Spektren des amorphen 1:1 Films (Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ cm^{-3}/$(2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ cm^{-3}), des amorphen 2:1 (H_2O/HCl) Films (Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (5 \pm 1) \times 10^{17}$ cm^{-3}/$(2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ cm^{-3}), des amorphen 4:1 (H_2O/HCl) Films (Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (5 \pm 1) \times 10^{17}$cm^{-3}/$(1 \pm 0.2) \times 10^{17}$ cm^{-3}) und des amorphen 6:1 (H_2O/HCl) Films (Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (5 \pm 1) \times 10^{17}$cm^{-3}/$(8 \pm 1.6) \times 10^{16}$ cm^{-3}).

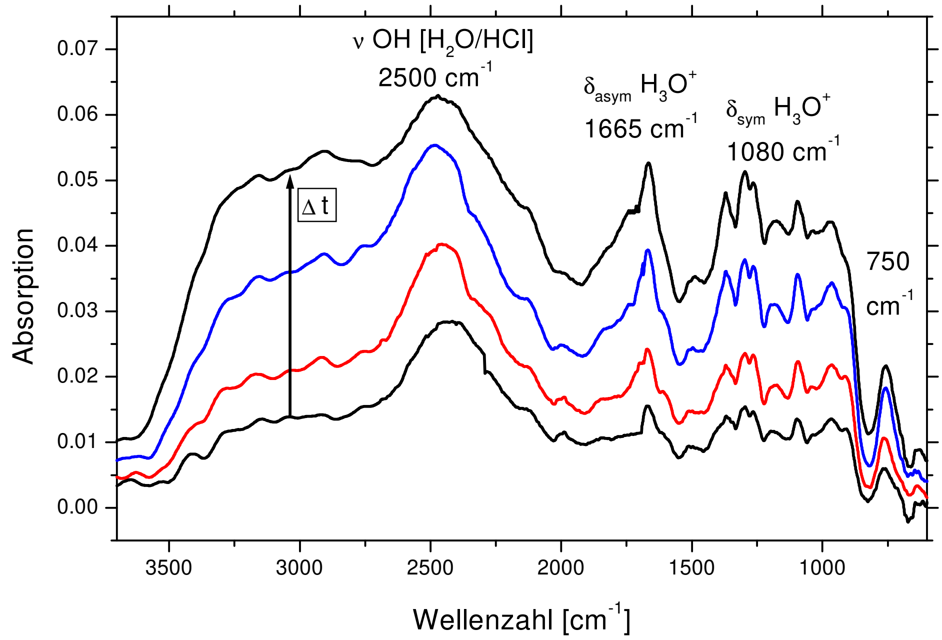


Abbildung 3.22: DRIFTS-Spektren eines amorphen 1:1 HCl/H_2O-Hydrats, T = 160 K

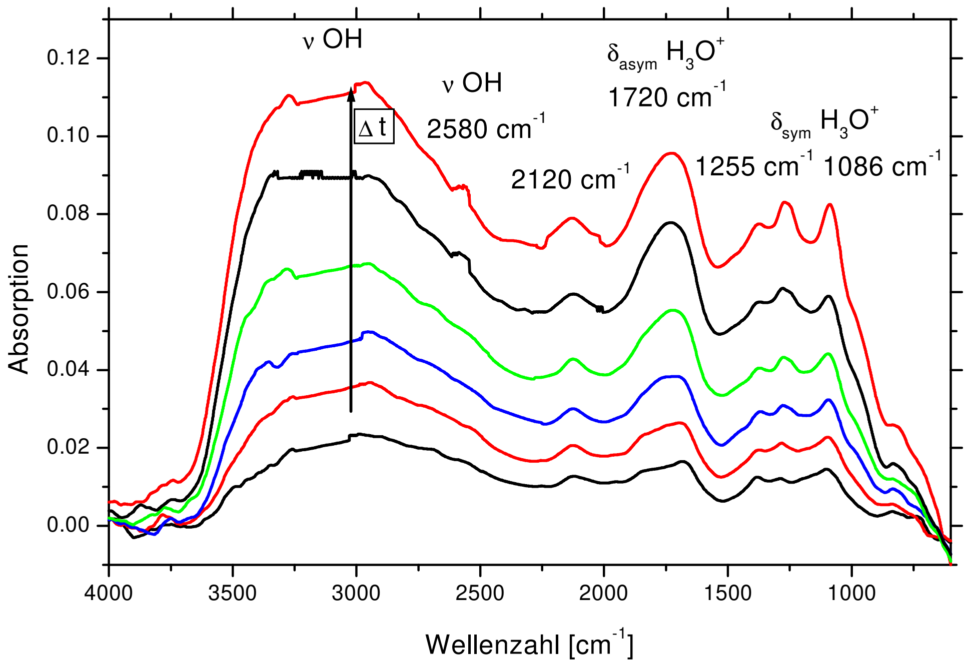


Abbildung 3.23: DRIFTS-Spektren eines amorphen 1:2 HCl/H_2O-Hydrats, T = 160 K

Mit abnehmender H_2O-Konzentration erscheint eine Absorptionsbande bei 2550 cm^{-1}. In dieser Region des DRIFTS-Spektrums zeigen die amorphen HCl-

Tetrahydrate (Abbildung 3.24) und HCl-Hexahydrate (Abbildung 3.25) keinerlei signifikante Absorption.

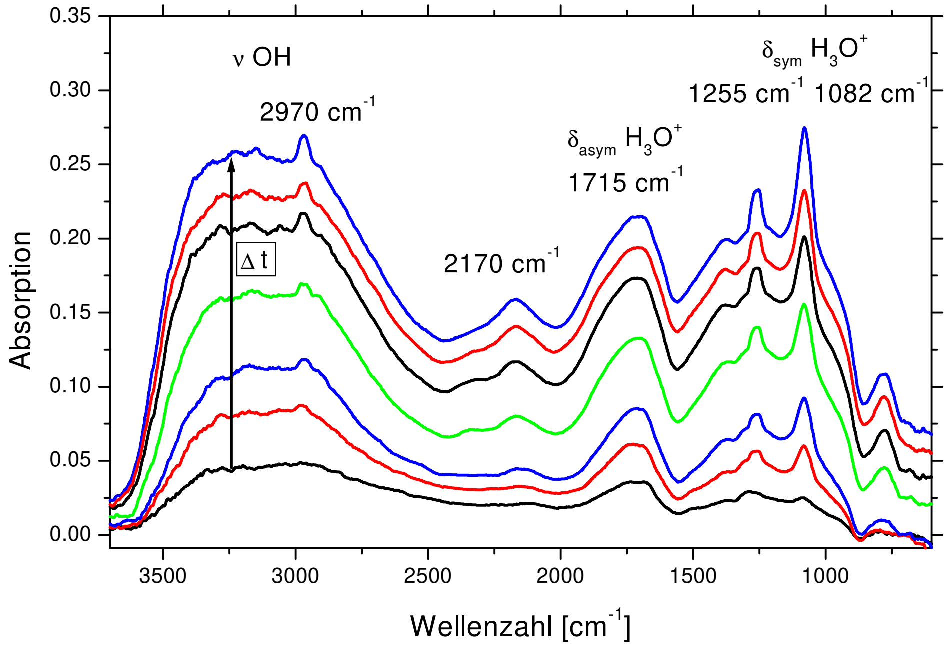


Abbildung 3.24: DRIFTS-Spektren eines amorphen 1:4 HCl/H_2O-Hydrats, T = 160 K

Diese Absorptionsbande kann einerseits dem Komplex von HCl mit H_2O zugeordnet werden, der bei 2450 cm^{-1} in einer N_2-Matrix bei T = 15 K [Ault et al. 1973] nachgewiesen wurde. Da diese Absorptionsbande am stärksten bei Filmen mit einem H_2O/HCl-Verhältnis unterhalb von 1 erscheint, kann diese Absorptionsbande andererseits dem HCl/H_2O-Komplex und auch dem H_3O^+/Cl^--Komplex bzw. einer Mischung dieser beiden zugeordnet werden [Delzeit et al. 1993].

Desweiteren wird deutlich, das bei einem Übergang von hohen zu niedrigen Hydratwasseranteilen ein Anstieg der 2100 cm^{-1} Bande und eine Intensitätsverminderung der Absorptionsbande um 800 cm^{-1} festzustellen ist. Letztlich enthalten die HCl-reichsten Ko-Kondensate eine Schulter bei 2750 cm^{-1}, die mit reiner amorpher HCl [Blass et al. 1991] übereinstimmt.

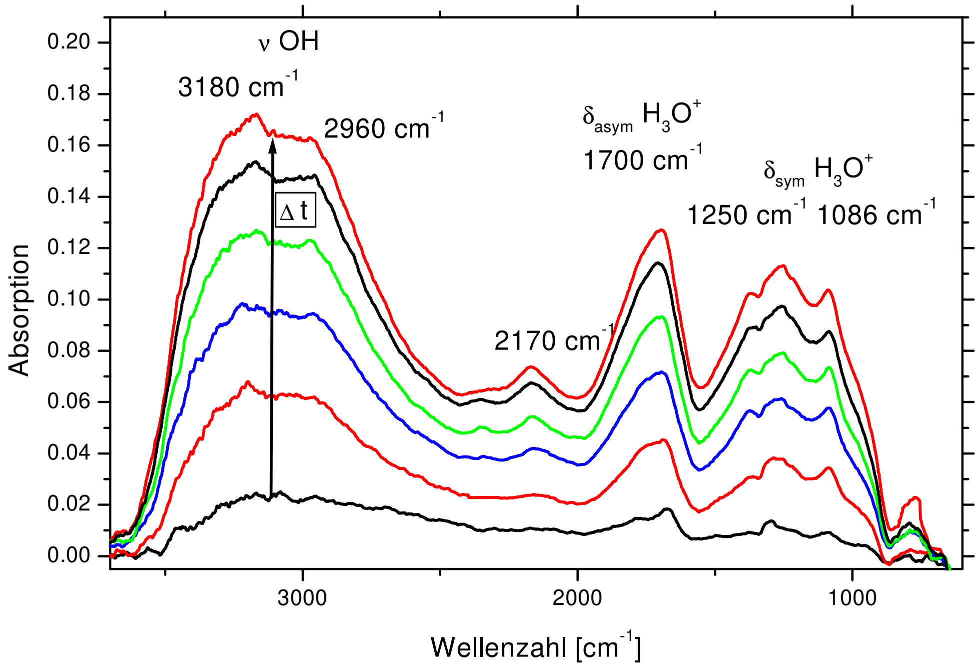


Abbildung 3.25: DRIFTS-Spektren eines amorphen 1:6 HCl/H_2O-Hydrats, T = 160 K

Die amorphen Phasen der Zusammensetzung HCl/H_2O: 1/4 und HCl/H_2O: 1/6 unterscheiden sich im Wesentlichen durch eine deutlich geringere Absorption des amorphen HCl-Hexahydrats im Bereich von 2900-2500 cm^{-1} und eine Intensitätsverminderung der Absorptionsbanden bei 1100 cm^{-1} und 1250 cm^{-1}.
Die Absorptionsbanden unterhalb von 2200 cm^{-1} werden bei allen amorphen HCl-Hydraten durch das hydratisierte Hydroniumion hervorgerufen (Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Absorptionsbanden des Hydroniumions in verschiedenen amorphen HCl-Hydraten, T = 160 K

Zuordnung	**1:2**	**1:4**	**1:6**
KS[1)]	2120 cm^{-1}	2170 cm^{-1}	2170 cm^{-1}
$\nu_{4\ as}$-SS[2)]	1720 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1700 cm^{-1}
$\nu_{2\ s}$-SS[3)]	1255 cm^{-1}	1255 cm^{-1}	1250 cm^{-1}
	1086 cm^{-1}	1086 cm^{-1}	1086 cm^{-1}
TS[4)]	808 cm^{-1}	790 cm^{-1}	780 cm^{-1}

Die erhaltenen Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: Literaturvergleich der Bandenlage amorpher HCl-Hydrate [Delzeit et al. 1993]

Zuordnung	1:2	1:4	1:6
KS[1)]	2118 cm^{-1}	2150 cm^{-1}	2150 cm^{-1}
$\nu_{4\ as}$-SS[2)]	1710 cm^{-1}	1710 cm^{-1}	1695 cm^{-1}
$\nu_{2\ s}$-SS[3)]	1245 cm^{-1}	1250 cm^{-1}	1245 cm^{-1}
	1070 cm^{-1}	1095 cm^{-1}	1090 cm^{-1}
TS[4)]	780 cm^{-1}	770 cm^{-1}	760 cm^{-1}

1) Kombinationsschwingung
2) Asymmetrische Streckschwingung
3) Symmetrische Streckschwingung
4) Torsionsschwingung

Trotzallem muss man aber vermuten, dass die Schwingungsbanden der amorphen Filme eine Mischung aus der Kopplung des Hydroniumions mit seiner chemischen Umgebung darstellen, da die amorphen, festen Phasen strukturell mehr eine glasartige Lösung denn einen geordneten Kristall darstellen. Hier ist somit die Kopplung des H_3O^+ mit

– einer verschiedenen Anzahl von Wassermolekülen,
– dem Komplex von HCl mit H_2O,
– dem Komplex von HCl mit Chloridionen,
– dem Komplex von H_3O^+und Cl^-,

und die Ionisation von HCl auf der Eisoberfläche zu berücksichtigen, da im Fall der HNO_3 die Wechselwirkung mit drei oder mehr Wassermolekülen zur vollständigen Ionisation führt.

Entsprechend den Temperaturen der hier durchgeführten Versuche lassen sich in Übereinstimmung mit der Literatur lediglich amorphe Phasen der HCl-Hydrate beobachten. Wie bisherige Untersuchungen mit FTIR und LITD zeigen [Forster et al. 1997], ergibt die Ko-Kondensation bei T = 140 K HCl-Trihydrat. In dem Temperaturintervall von T = 150-170 K lassen sich amorphe feste Phasen mit verschiedener Stöchiometrie erzeugen. Das Auftreten kristalliner Phasen wie dem

HCl-Trihydrat und dem HCl-Hexahydrat kann in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

Kondensation der kristallinen Phasen

Basierend auf kristallographischen Daten [Lundgren et al. 1967] lassen sich neben den amorphen Phasen auch Filme, die einem kristallinem HCl-Monohydrat (Abbildungen 3.26, Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ $cm^{-3}/ (2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ cm^{-3}, T = 170 K), einem HCl-Dihydrat (Abbildung 3.28, Gasmischung: $[H_2O]/[HCl] = (5 \pm 1) \times 10^{17}$ $cm^{-3}/(2 \pm 0.4) \times 10^{17}$ cm^{-3}, nach Tempern auf T = 190 K) und einem HCl-Trihydrat, zugeordnet werden, erzeugen. Der Übergang in ein kristallines HCl-Monohydrat zeigt sich in einer Betonung der 2520 cm^{-1} Bande und der Aufspaltung der 1650 cm^{-1} Bande in ein Dublett, sowie das Auftreten einer Absorptionsbande bei 2100 cm^{-1}.

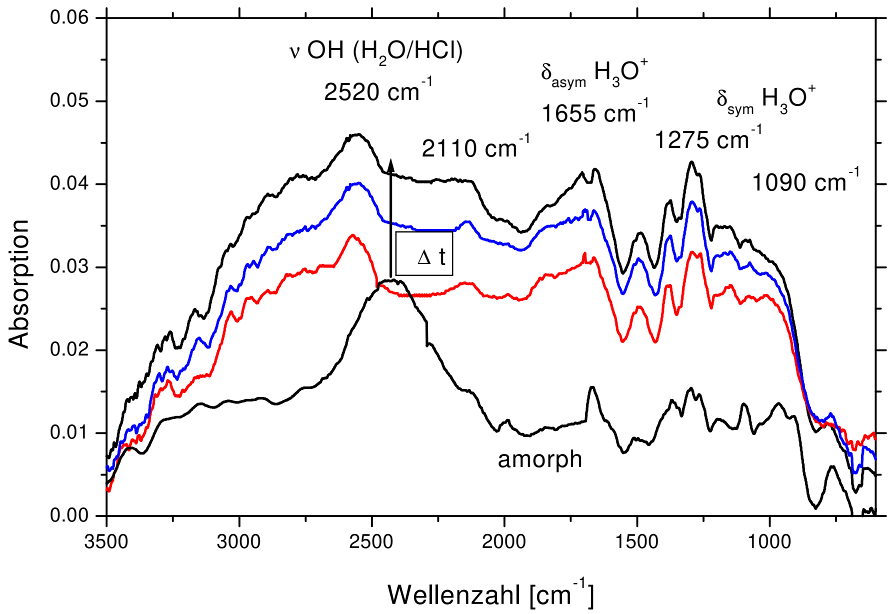


Abbildung 3.26: DRIFTS-Spektren des Übergangs eines amorphen HCl-Mono- in ein kristallines HCl-Mononohydrat

Das kristalline HCl-Monohydrat besteht entsprechend einer *ab initio* Studie [Rosenvinge et al. 1997] aus H_3O^+- und Cl^--Ionen in einer rhomboedrischen Elementarzelle. Kristallographische Untersuchungen belegen, dass der Kristall

auch Unordnungen aufweisen kann, da das Hydroniumion zwei verschiedene Positionen in der Elementarzelle mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzen kann. Diese beiden Positionen entstehen durch eine Inversion um den Mittelpunkt der Elementarzelle mit dem Chloridion als Mittelpunkt. Die gesamte Struktur kann als eine hexagonal dichteste Packung von Schichten aus Chloridionen aufgefasst werden, die in ABC-Abfolge angeordnet sind. Dazwischen befinden sich alternierend angeordnete hexagonale Hydroniumionen Schichten in CBA-Abfolge, so dass die C H_3O^+-Schicht zwischen den A und B Cl^--Schichten angeordnet ist [Rosenvinge et al. 1997]. In jeder der H_3O^+-Schichten kann jedes Hydroniumion entweder an eine obere oder untere Cl^--Schicht gebunden sein. Das berechnete Schwingungsspektrum zeigt ebenfalls die Dublettaufspaltung der asymmetrischen ν_3-Streckschwingung.
Abbildung 3.27 zeigt die rhomboedrische Einheitszelle des HCl-Monohydrats.

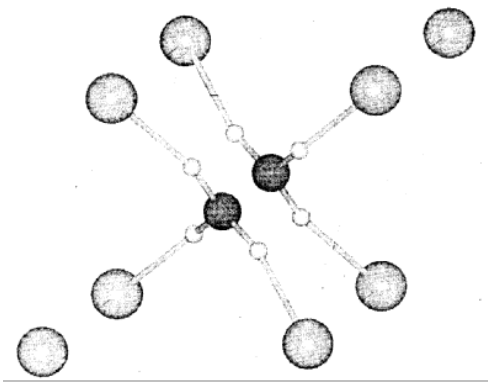


Abbildung 3.27: Elementarzelle des kristallinen HCl-Monohydrats [Rosenvinge et al. 1997]

Der Übergang eines amorphen HCl-Dihydrats in eine kristallines HCl-Dihydrat wird durch ein Dublett bei 2900 cm^{-1}, d. h. durch eine starke Aufspaltung der OH-Valenzschwingung und eine relative Intensitätsverstärkung der H_3O^+-Deformationsschwingung bei 1100 cm^{-1} beschrieben [Delzeit et al. 1993]. Das kristalline HCl-Dihydrat ist monozyklisch und enthält 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle [Lundgren et al. 1967]. Die Struktur kann somit als $H_5O_2^+Cl^-$ aufgefasst werden [Rosenvinge et al. 1997].

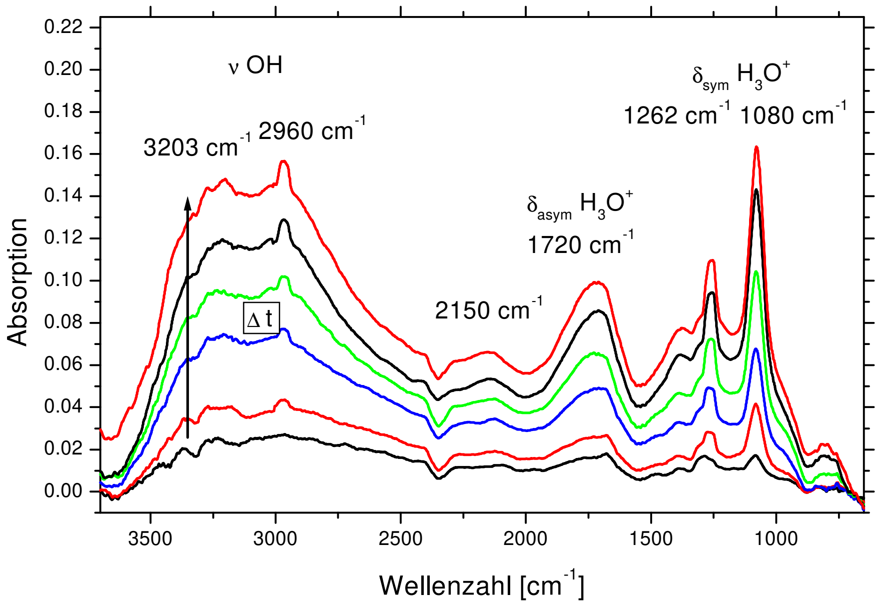


Abbildung 3.28: Übergang eines amorphen HCl-Dihydrats in ein kristallines HCl-Dihydrat nach Tempern und Zustrom von HCl(g)/H_2O(g) 1:2

Ausgehend von einem amorphen Film lässt sich durch Temperaturerhöhung auf T = 210 K auch ein eventuelles [Delzeit et al.1993] kristallines HCl-Trihydrat erzeugen, das durch die stark strukturierte OH-Valenzschwingung gekennzeichnet ist (Abbildung 3.29, amorpher 3:1 H_2O/HCl-Film getempert auf 210 K).

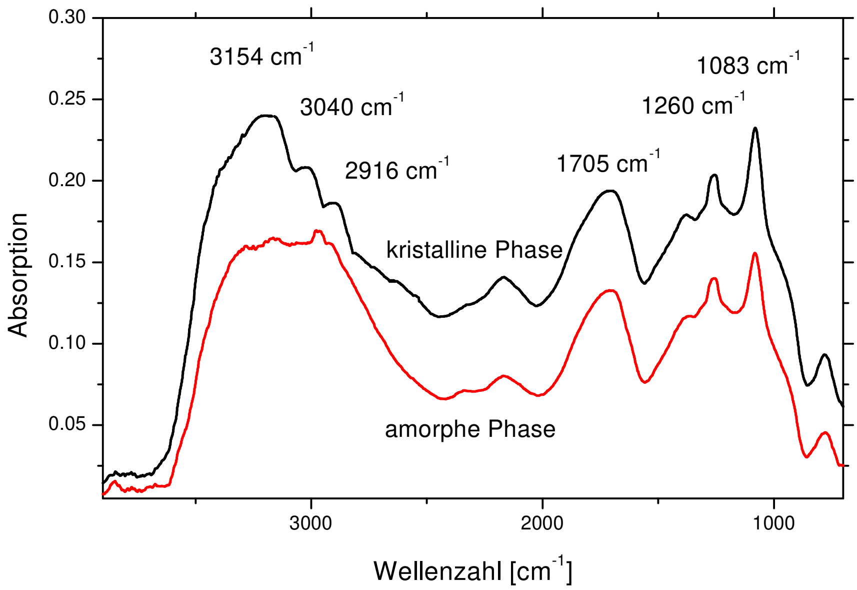


Abbildung 3.29: DRIFTS-Spektren eines kristallinen (T = 210 K), amorphen HCl-Trihydrats

Ebenso wie das kristalline HCl-Dihydrat ist das HCl-Trihydrat monozyklisch und enthält 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Desweiteren enthält es lange Ketten aus Sauerstoffatomen, die über Protonen miteinander verbrückt sind [Rosenvinge et al. 1997]. Diese Kettenstruktur enthält $H_5O_2^+$-Kationen, die an ein Wassermolekül gebunden sind, welches wiederum mit einem anderen $H_5O_2^+$-Kation verbunden ist.
Da die kristallinen Hydrate der HCl allerdings nur bei höheren Temperaturen existent sind, da diese bei Temperaturen T > 173 K zunehmend verdampfen, ließen sich chemische Umsetzungen nur an amorphen HCl-Filmen untersuchen.

3.1.5 Kristalline Phasen von H_2SO_4

Das Phasendiagramm der H_2SO_4/H_2O-Systems ist in Abbildung 3.30 dargestellt. Es zeigt neben den kristallinen Phasen (Monohydrat und Tetrahydrat) die Existenz unterkühlter H_2SO_4/H_2O-Phasen und eines kristallinen Hemihexahydrats [Molina et al. 1993].

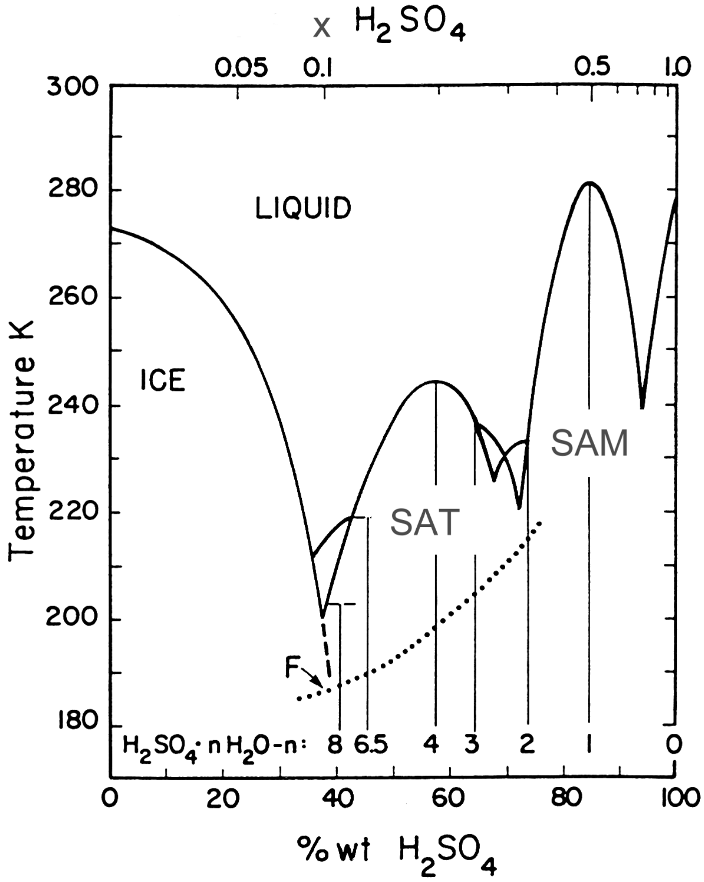


Abbildung 3.30: Phasendiagramm von H_2SO_4/H_2O, die gepunktete Kurve zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung flüssiger Sulfat-Aerosole in der Atmosphäre, F kennzeichnet den Frostpunkt von H_2O

Kondensation von ($H_2SO_4 \times H_2O$) *SAM*

Die nachfolgende Abbildung zeigt das DRIFTS-Spektrum konzentrierter H_2SO_4 bei T = 295 K.

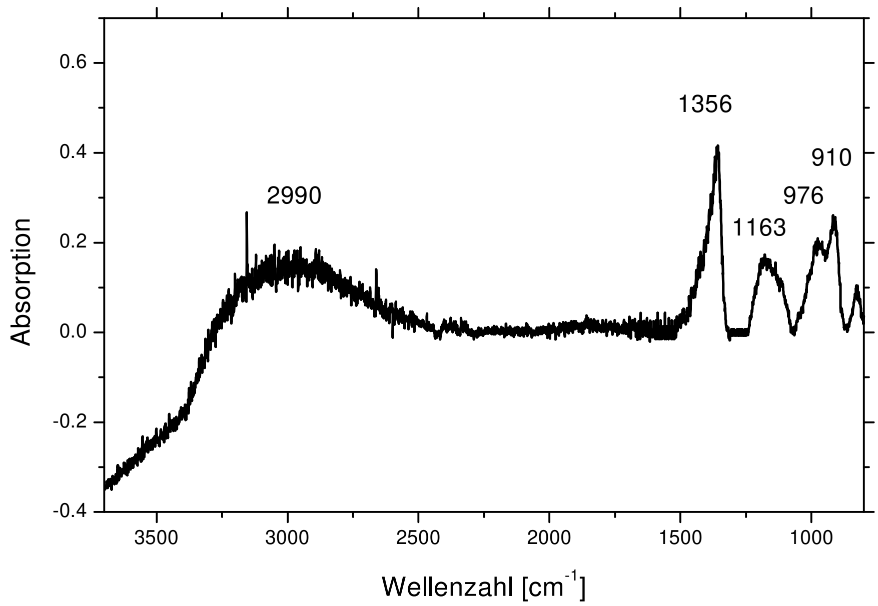


Abbildung 3.31: DRIFTS-Spektrum von reiner konz. H_2SO_4 bei T = 295 K

Das Spektrum wird durch zahlreiche Absorptionsbanden zwischen 1400 cm^{-1} und 900 cm^{-1} und eine breite Absorptionsbande bei 3000 cm^{-1} bestimmt. Die stärksten Absorptionsbanden werden durch die Sulfatgruppe hervorgerufen [Horn et al. 1999], die sowohl zwei S=O-Doppelbindungen als auch S-O-Einfachbindungen aufweist. Diese Anordnung der Atomgruppen verursacht somit die asymmetrische und symmetrische O=S=O-Streckschwingung (ν_{as} (O=S=O) und ν_s (O=S=O) in C_2-Symmetrie) bei 1356 cm^{-1} und 1163 cm^{-1}, sowie die asymmetrische und symmetrische O-S-O-Streckschwingung (ν_{as} (O-S-O) und ν_s (O-S-O) in C_{2v}-Symmetrie) bei 976 cm^{-1} und 910 cm^{-1}. Die Absorption der OH-Gruppe erscheint als gekoppelte asymmetrische und symmetrische Streckschwingung [Horn et al. 1999] in einer breiten Absorptionsbande bei 2990 cm^{-1}. Desweiteren lässt das Spektrum schwächere Absorptionsbanden erkennen, die als Schulter bei 1240 cm^{-1} und 1053 cm^{-1} erscheinen und der OH-Deformationsschwingung und der Schwingung des HSO_4^--Ions zugeordnet werden können. Tabelle 3.12 zeigt eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Schwingungsfrequenzen.

Tabelle 3.12: Zuordnung der Absorptionsbanden konzentrierter H_2SO_4, T = 295 K

Schwingung C_{2v}	C_2	**Zuordnung**	**Horn, Sully 1999**	**Walrafen, Dodd 1961**	**Middlebrook, Iraci 1993**	**diese Arbeit**
ν_9		ν_{as} S(O-H)$_2$	2960 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	2920 cm^{-1}	2990 cm^{-1}
ν_1			2410 cm^{-1}	2430 cm^{-1}	2480 cm^{-1}	2390 cm^{-1}
ν_{13}	ν_{12}	ν_{as} (O=S=O)	1359 cm^{-1}	1370 cm^{-1}	1370 cm^{-1}	1356 cm^{-1}
ν_{10}		δ_{as} S(O-H)$_2$	1240 cm^{-1}	1230 cm^{-1}		1240 cm^{-1}
ν_3	ν_2	ν_s (O=S=O)	1158 cm^{-1}	1175 cm^{-1}	1160 cm^{-1}	1163 cm^{-1}
ν_{11}	ν_{10}	ν_{as} [S-(OH)$_2$]	957 cm^{-1}	965 cm^{-1}	980 cm^{-1}	976 cm^{-1}
ν_4		ν_s [S-(OH)$_2$]	902 cm^{-1}	905 cm^{-1}	910 cm^{-1}	910 cm^{-1}

Zur Darstellung einer SAM-Oberfläche wird konzentrierte H_2SO_4 mit einer Mikroliterpipette auf den Objektträger aufgetragen, bei T = 267 K langsam evakuiert und anschließend langsam abgekühlt. Abbildung 3.32 zeigt den erhaltenen Film als Funktion der Temperatur. Während des Abkühlvorgangs verändert sich allmählich das Reflexionsspektrum.

Bei T < 273 K erscheint eine starke Absorptionsbande bei 1730 cm^{-1} (δ_{asym} (H_3O^+)) verbunden mit einer deutlichen Verbreiterung der Absorptionsbanden unterhalb von 1400 cm^{-1}. Es ergibt sich somit die typische Bandenstruktur und Bandenlage unterkühlter H_2SO_4-Phasen [Zhang et al. 1993]. Derartige Spektren werden unabhängig von der Konzentration durch zwei Regionen der Absorptionen bestimmt: Starke, breite Absorptionsbanden oberhalb von 1500 cm^{-1}, die durch H_2O- und H_3O^+-Fundamentalschwingungen hervorgerufen werden und vergleichsweise schärfere Absorptionsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen der Sulfatgruppe. Ab T = 213 K beginnt sich der ursprüngliche Film im Bereich der H_3O^+-Deformation, gekennzeichnet durch eine Blauverschiebung der Absorptionsbande, zu verändern. Die allmähliche Veränderung des Spektrums mit abnehmender Temperatur wird durch eine zunehmende Ionisation [Zhang et al. 1993], die auch in Untersuchungen mit RAMAN-Spektroskopie beobachtet wird [Dawson et al. 1986, Kanno et al. 1990], interpretiert. Bei T = 148 K wird letztendlich ein Film erhalten, der mit einem Literaturspektrum, welches SAM zugeordnet wird, übereinstimmt [Horn et al. 1999].

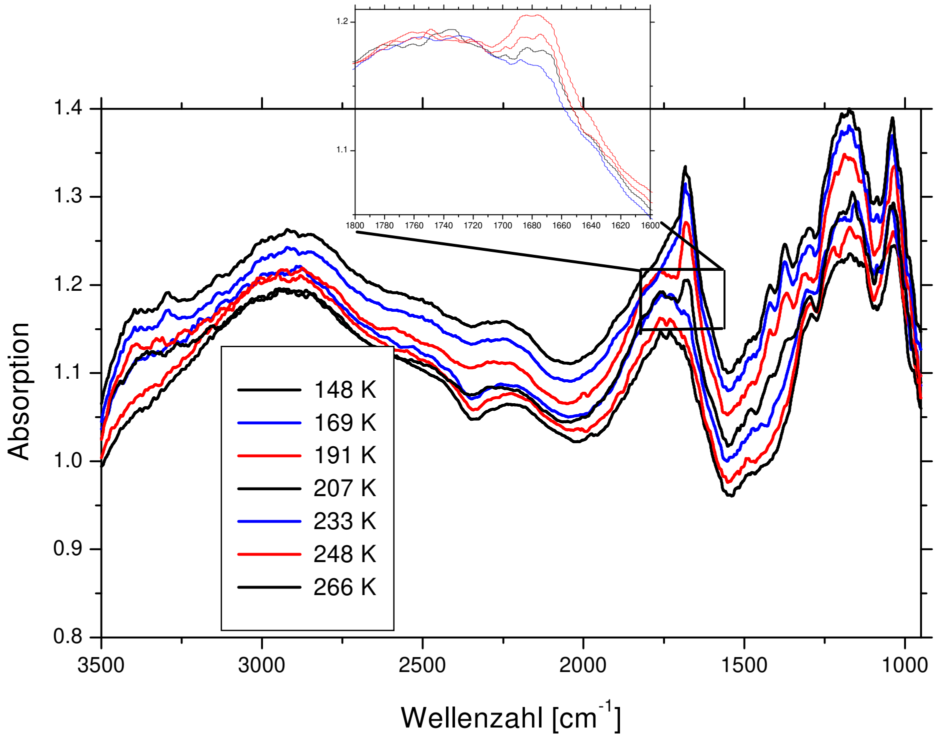


Abbildung 3.32: DRIFTS-Spektren der Bildung von SAM nach Abkühlung von konz. H_2SO_4, T = 148-266 K

Das Reflexionsspektrum von SAM weist starke Absorptionsbanden bei 2890 cm^{-1}, 2240 cm^{-1}, 1690 cm^{-1} auf, die durch die H_3O^+- und die OH-Gruppe des Bisulfations (HSO_4^-) hervorgerufen werden. Die Absorptionen bei 1290 cm^{-1}, 1133 cm^{-1}, 1034 cm^{-1} und 902 cm^{-1} werden durch die HSO_4^--Gruppe verursacht und können der asymmetrischen und symmetrischen SO_3-Streck- und der S-O-Streckschwingung des Pseudo-C_{3v} SO_4-Kerns der HSO_4^--Gruppe zugeordnet werden [Nash et al. 2000]. Das Sulfation sollte starke Strukturen bei 1104 cm^{-1} und 981 cm^{-1} ergeben, die im obigen Spektrum allenfalls als Schultern angedeutet sind. Aus diesem Grund kann die SO_4^{2-}-Gruppe kein Hauptbestandteil von SAM darstellen, was in der Analyse der Kristallstruktur bestätigt wird. Die höherfrequenten Absorptionsbanden bei 2850 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2500 cm^{-1} können der Streckschwingung von H_3O^+ und der O-H-Streckschwingung der $HOSO_3^-$-Gruppe zugeordnet werden. Bei 2200 cm^{-1} erscheint eine Kombinationsschwingung der H_3O^+-Gruppe und bei 1699 cm^{-1} die asymmetrische Deformationsschwingung von H_3O^+. Die Zuordnung der Absorptionsbanden der H_3O^+-Gruppe wird durch einen Vergleich mit einem amorphen HCl/H_2O 1:1

Komplex unterstützt, der dieselben Absorptionsbanden aufweist, wobei jedoch die symmetrischen Deformationsschwingungen der Hydroniumgruppe im SAM durch die Strukturen der Bisulfatgruppe überlagert werden. Tabelle 3.13 zeigt die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Schwingungsfrequenzen.

Tabelle 3.13: Zuordnung der Absorptionsbanden von SAM

Zuordnung C_{2v}	**Zuordnung C_{3v}**	**Horn 1999**	**Savoie 1964**	**diese Arbeit**
ν $O_2SO(O\text{-}H)$		2860 cm^{-1}	2840 cm^{-1}	2890 cm^{-1}
Kombination	Kombination	2202 cm^{-1}	2150 cm^{-1}	2240 cm^{-1}
δ_{asym} H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1699 cm^{-1}	1620 cm^{-1}	1690 cm^{-1}
ν_{asym} SO_2		1290 cm^{-1}	1280 cm^{-1}	1299 cm^{-1}
ν_s SO_2	ν_{asym} SO_3	1130 cm^{-1}	1203 cm^{-1}	1160 cm^{-1}
ν_{asym} $O_2SO\text{-}(OH)$	ν_{sym} SO_3	1034 cm^{-1}	1047 cm^{-1}	1034 cm^{-1}
ν_{sym} $O_2SO\text{-}(OH)$	ν_{sym} $O_3S\text{-}(OH)$	902 cm^{-1}	890 cm^{-1}	908 cm^{-1}

Die Kristallstruktur von SAM bei T = 138 K [Taesler et al. 1986] besteht zu gleichen Teilen aus H_3O^+- und HSO_4^--Gruppen. Die Kristalle sind monozyklisch und enthalten 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die HSO_4^--Gruppen bilden über Wasserstoffbrücken unendliche Ketten, die über die Wasserstoffatome der H_3O^+-Gruppen zu unendlichen Doppelschichten miteinander verbunden sind. Die Kristallstruktur zeigt ebenfalls, dass der SO_4-Kern drei S-O Bindungen mit 0.145 nm und eine S-O Bindung von 0.165 nm Länge aufweist, wobei die kürzeren Bindungen einen Winkel von ca. 111° zueinander und zu der längeren Bindung einen Winkel von 107° einnehmen. Dies entspricht einer Schwingungen des SO_4-Kerns in einer C_{3v}-Symmetrie [Horn et al. 1999].

Kondensation von ($H_2SO_4 \times 4\ H_2O$) SAT

Zur Darstellung von SAT wird 65% H_2SO_4 auf den Probenträger gebracht und bei T = 267 K evakuiert. Während des weiteren Abkühlvorgangs wird das Strömungssystem mehrfach mit Wasserdampf gesättigt, bis sich die typischen SAT-Strukturen ausbilden. Abbildung 3.33 zeigt den Abkühlungsvorgang im Bereich von T = 264 K bis T = 185 K, wobei die Apparatur bei T = 264 K, 213 K und 193 K mit Wasserdampf gesättigt wird.

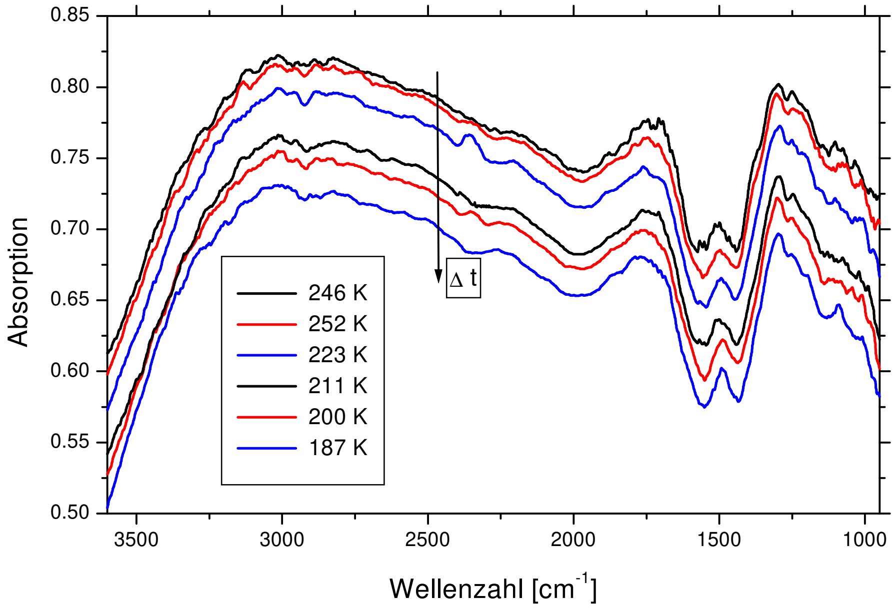


Abbildung 3.33: DRIFTS-Spektren einer 65% H_2SO_4-Lösung als Funktion der Oberflächentemperatur, T = 264-187 K

Nach einer erneuten Wasserdampfsättigung bei T = 173 K bilden sich Absorptionsbanden aus, die eindeutig SAT zugeordnet werden können (Abbildung 3.34).

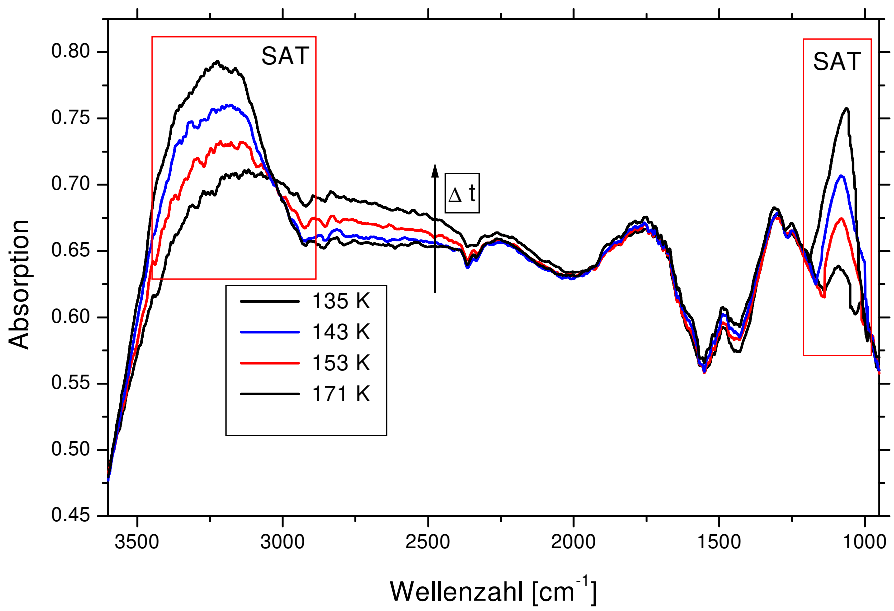


Abbildung 3.34: Bildung von SAT nach Abkühlen einer 65% H_2SO_4-Lösung, T = 171-135 K

Im Vergleich zu SAM wird der Verlust der Strukturen des Bisulfations und deren Ersatz durch eine starke Absorptionsbande bei 1076 cm^{-1} offenbar. Desweiteren wird eine Rotverschiebung der Deformationsschwingung von H_3O^+ und das Auftreten starker Absorptionen oberhalb 3000 cm^{-1} deutlich. SAT kristallisiert tetragonal und enthält zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Wassermoleküle sind paarweise über kurze Wasserstoffbindungen miteinander verbunden, so dass SAT aus $H_5O_2^+$- und SO_4^{2-}-Ionen aufgebaut ist, die ihrerseits ein dreidimensionales Netzwerk bilden [Kjällmann et al. 1972]. Die Sulfationen bilden reguläre Tetraeder, wobei alle S-O Bindungen der Sulfatgruppe äquivalent sind. Ein freies Sulfation in Lösung zeigt eine starke Absorptionsbande bei 1104 cm^{-1} [Nakamoto 1997], die der asymmetrischen Streckschwingung (ν_3) zugeordnet werden kann. Somit kann die starke Absorptionsbande des SAT bei 1076 cm^{-1} der ν_3-Schwingung, ebenso wie die begleitenden Schultern bei 1150 cm^{-1} und 1040 cm^{-1}, der Sulfatgruppe zugeordnet werden. Die Absorptionsbanden oberhalb von 1500 cm^{-1} können der asymmetrischen Deformationsschwingung von H_3O^+ und der O-H-Streckschwingung von H_2O zugewiesen werden. Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist in Tabelle 3.14 gezeigt.

Tabelle 3.14: Zuordnung der Absorptionsbanden von SAT

Zuordnung	**Horn, Sully 2000**	**Iraci et al. 1998**	**Middlebrook 1993**	**diese Arbeit**
ν OH	3370 cm^{-1}	3160 cm^{-1}	3180 cm^{-1}	3370 cm^{-1}
	3270 cm^{-1}			3240 cm^{-1}
	3150 cm^{-1}			3150 cm^{-1}
ν H_3O^+, ν $H_5O_2^+$	2890 cm^{-1}			2930 cm^{-1}
Komb. H_3O^+	2250 cm^{-1}	2300 cm^{-1}	2280 cm^{-1}	2256 cm^{-1}
δ_{asym} H_3O^+	1708 cm^{-1}	1730 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1740 cm^{-1}
SAT	1320 cm^{-1}	1280 cm^{-1}		1303 cm^{-1}
SAT	1210 cm^{-1}		1241 cm^{-1}	1240 cm^{-1}
ν_{asym} (SO_3)	1153 cm^{-1}			1150 cm^{-1}
ν_{asym} (SO_4)	1074 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	1073 cm^{-1}	1076 cm^{-1}
ν_{sym} (SO_3)	1039 cm^{-1}			1040 cm^{-1}
ν (SO)	980 cm^{-1}			

Die Zuordnung der starken Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm^{-1} zu der O-H-Streckschwingungen von Eis erfolgt aufgrund der Tatsache, dass sowohl SAM als auch SAT einen Wasserüberschuss über den Hydratwasseranteil hinaus aufnehmen können, der jedoch im Fall des SAT als ko-kondensiertes Eis auftritt. Bei SAM koppelt überschüssiges Wasser mit dem Bisulfation, was zu einer Verbreiterung der spektralen Gestalt und evtl. auch zu einer Solvatation und Deprotonierung [Horn et al. 2000] führen kann. So gelingt die direkte Umwandlung von SAM in SAT nur mit sehr hohen Wasserkonzentrationen, da ansonsten nur die Bildung von wasserübersättigtem SAM erfolgt, welches sich nach einem Stopp der Wasserzufuhr wieder in SAM zurückverwandelt [Horn et al. 2000].

3.1.6 Gefrorene Salzlösungen

Wird eine gesättigte Lösung von NaCl in H_2O auf den Objektträger gegeben und langsam abgekühlt, ergibt sich eine Oberfläche, deren DRIFTS-Spektrum neben den typischen Absorptionsbanden einer reinen Eisoberfläche noch weitere Strukturen aufweist (Abbildung 3.35).

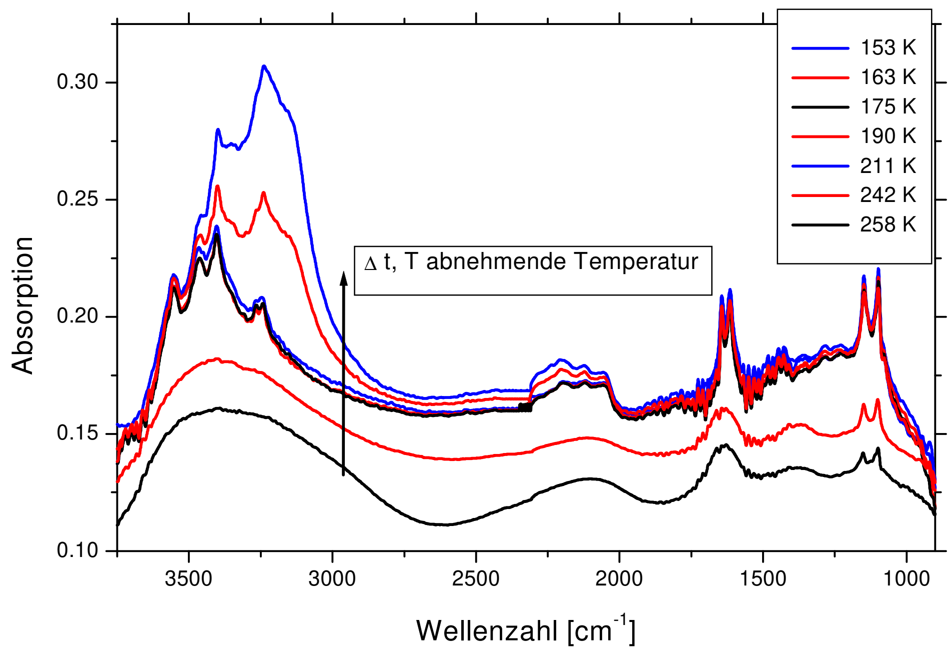


Abbildung 3.35: DRIFTS-Spektren einer bei T = 298 K gesättigten NaCl/H_2O-Lösung als Funktion der Temperatur, T = 258-153 K, Δ t = 10 Min.

Bei dem Abkühlungsvorgang scheint zunächst Wasser als das reine Lösungsmittel auszufrieren (T = 258-242 K), bis sich bei tieferen Temperaturen eine Phase mit einem signifikanten Spektrum, gekennzeichnet durch 2 Dubletts und einer stark strukturierten OH-Valenzschwingung, ausbildet. Die ursprüngliche Absorptionsbande bei 1620 cm^{-1}, die der ν_2-Schwingung von Eis (δ HOH) zugeordnet werden kann, wandelt sich bei tiefen Temperaturen in eine stark strukturierte Absorptionsbande mit einem Doppelpeak (1641 cm^{-1} und 1613 cm^{-1}) um. Desweiteren unterscheidet sich das erhaltene DRIFTS-Spektrum durch die stark strukturierte OH-Valenzschwingung von einer reinen Eisoberfläche. Bei 1150 cm^{-1} und 1095 cm^{-1} erscheint darüber hinaus eine weitere stark strukturierte Absorptionsbande, die bei einer reinen Eisoberfläche nicht anzutreffen ist.

Der Vergleich mit dem DRIFTS-Spektrum einer gemörserten NaCl-Reinsubstanz zeigt nur eine geringe Übereinstimmung der Absorptionsbanden. Unbehandelte NaCl zeigt dieselbe Bandenlage, nicht aber die charakteristischen Dubletts, die demzufolge nur durch die Dissoziation des Alkalihalogenids und durch dessen Wechselwirkung mit dem Wasseranteil erklärt werden können (Abbildung 3.36).

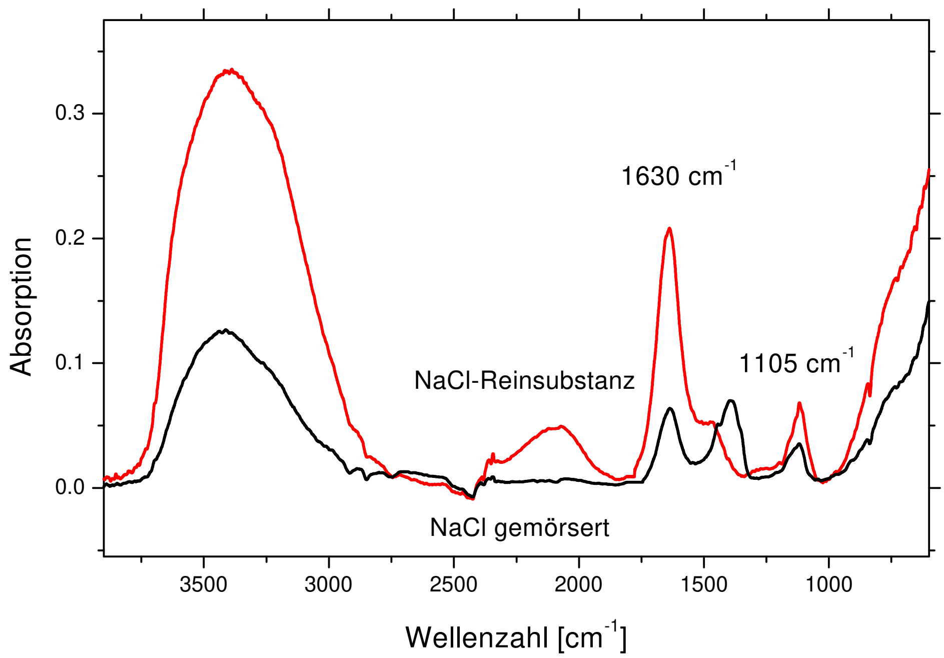


Abbildung 3.36: DRIFTS-Spektren einer NaCl-Reinsubstanz (gemörsert und unbehandelt, T = 298 K)

Die in dem Reinsubstanzspektrum von NaCl erkennbaren Absorptionsbanden werden im Wesentlichen durch den Hydratwasseranteil erzeugt, der sich nach mehrstündigem Erhitzen auf T = 573 K im Vakuum signifikant vermindert. Das DRIFTS-Spektrum des ungelösten Anteils einer gesättigten Lösung von NaCl in Wasser, dessen Wassergehalt sich im Laufe der Zeit reduziert, ist auf der nächsten Abbildung 3.37 dargestellt. Die zunächst schmale OH-Valenzschwingung verbreitert sich mit abnehmenden Wassergehalt des Films. Aber auch hier zeigt sich nicht die typische Bandenstruktur des bei tiefen Temperaturen erhaltenen Spektrums.

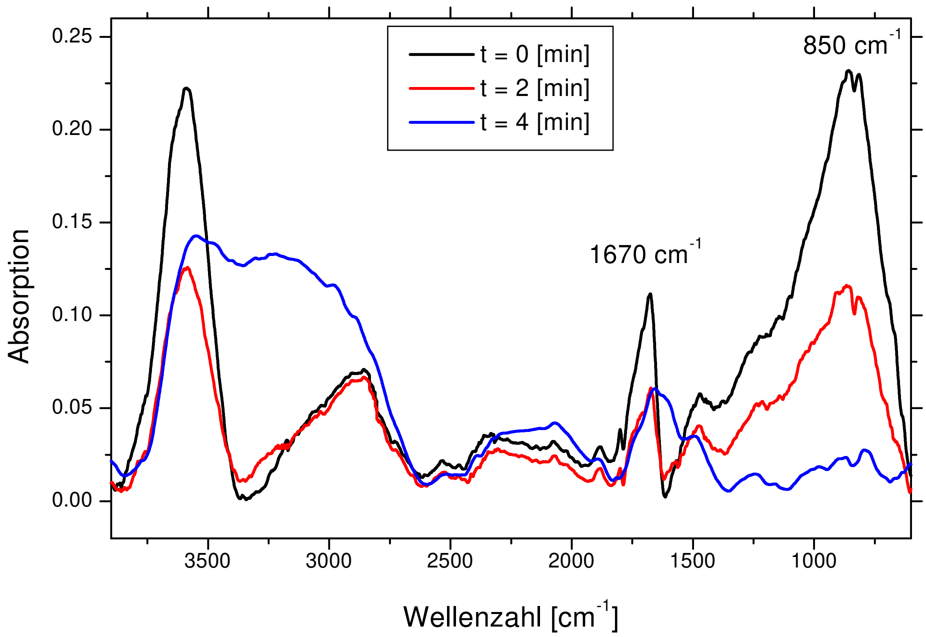


Abbildung 3.37: DRIFTS-Spektren des ungelösten Anteils einer gesättigten $NaCl/H_2O$-Lösung bei T = 298 K als Funktion der Zeit

Man erkennt ferner eine deutliche Veränderung des Spektrums im Vergleich zu dem erhaltenen DRIFTS-Spektren bei tiefen Temperaturen:

- Verschiebung der 1620 cm^{-1} Bande zu 1670 cm^{-1}
- Auftreten einer starken Absorptionsbande bei 850 cm^{-1}, die das Spektrum bis zu 1500 cm^{-1} kennzeichnet

Bei der bei dem Abkühlungsvorgang der gesättigten Lösung gebildeten Struktur handelt es sich somit um eine neue Phase, in der NaCl teilweise ionisiert vorliegt und daher durch Kopplung mit dem Hydratwasser das charakteristische Reflexionsspektrum verursacht. Wie der Vergleich mit den DRIFTS-Spektren der amorphen und kristallinen Phasen der HCl zeigt, kann die Struktur bei 1150 cm^{-1} und 1095 cm^{-1} dem verschieden koordiniert bzw. hydratisiert vorliegenden Hydroniumionen zugeordnet werden. Allerdings kann auch in diesem Fall nur eine Überlagerung der Kopplung des Hydroniumions mit Wassermolekülen, der Kopplung mit H_3O^+/Cl^--Komplexen und der Kopplung mit Natriumionen und Chloridionen, die aus der Ionisation der NaCl in H_2O stammen, beobachtet werden.

Wird eine bei T = 298 K gesättigte Lösung von KCl in H_2O abgekühlt, ergeben sich im erhaltenen DRIFTS-Spektrum analoge Strukturen wie bei dem beschriebenen $NaCl/H_2O$-System (Abbildung 3.38).

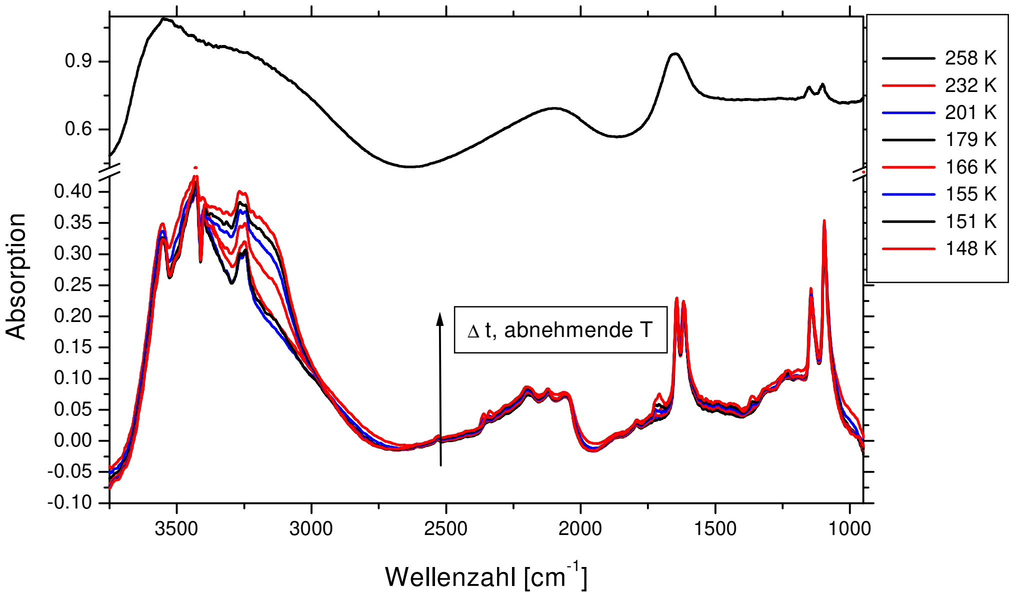


Abbildung 3.38: DRIFTS-Spektren einer bei T = 298 K gesättigten KCl/H_2O-Lösung als Funktion der Temperatur, T = 258-148 K

Auch in diesem Fall kristallisiert zunächst das reine Lösungsmittel, worauf sich dann letztlich wieder das typische Spektrum der amorphen KCl/H_2O-Phase ergibt. Im Vergleich zu NaCl bewirkt KCl bis auf eine geringe Verschiebung der Absorptionsbanden keinerlei signifikante Unterschiede.

Tabelle 3.15: Vergleich der Absorptionsbanden von festen NaCl/H_2O, KCl/H_2O

Schwingung	**Zuordnung**	**NaCl/H_2O**	**KCl/H_2O**
ν_2	δ(HOH)	1641 cm^{-1}	1651 cm^{-1}
		1613 cm^{-1}	1620 cm^{-1}
		1150 cm^{-1}	1144 cm^{-1}
		1095 cm^{-1}	1088 cm^{-1}

Während die Deformationsschwingung von H_2O auch in diesem Reaktionssystem identifiziert werden kann, ist das Auftreten der Absorptionsbanden unterhalb von 1200 cm^{-1} im Wesentlichen auf die Kopplung und Komplexierung von Hydroniumionen und Chloridionen mit dem Wasseranteil bzw. untereinander zurückzuführen, wobei jedoch eine genaue Zuordnung dieser Absorptionsbanden nicht gelingen kann.

3.2 Heterogene Reaktionen von NO_x und NO_y auf festen Oberflächen

3.2.1 Umsetzungen auf Eisoberflächen

3.2.1.1 Umsetzung von HNO_3

Qualitative Ergebnisse

Die Umsetzung von HNO_3 auf Eis bei T < 170 K führt zur Bildung von amorphen HNO_3-Filmen (Abbildung 3.39), die durch das deutliche Wachstum von Absorptionsbanden der asymmetrische Schwingungen der NO_3^-- und H_3O^+-Gruppen gekennzeichnet ist. Wie der Vergleich mit den durch Ko-Kondensation erzeugten HNO_3/H_2O-Filmen zeigt (Kapitel 3.1.3), weisen die Filme je nach der Konzentration von HNO_3(g) nach der chemischen Sättigung (der ν_3-Bande) ein HNO_3/H_2O-Verhältnis von 1:1 bis 1:3 auf. Mit zunehmender Gasphasenkonzentration von HNO_3 vergrößert sich das HNO_3/H_2O-Verhältnis. Die erhaltenen amorphen Phasen sind somit analog der durch Ko-Kondensation erzielten Filme (Tabelle 3.16), die durch die vollständige Ionisation der HNO_3 auf der Eisoberfläche gekennzeichnet sind. Abbildung 3.39 zeigt das durch Subtraktion der Eisstruktur resultierende Differenzspektrum der Reaktionsprodukte.

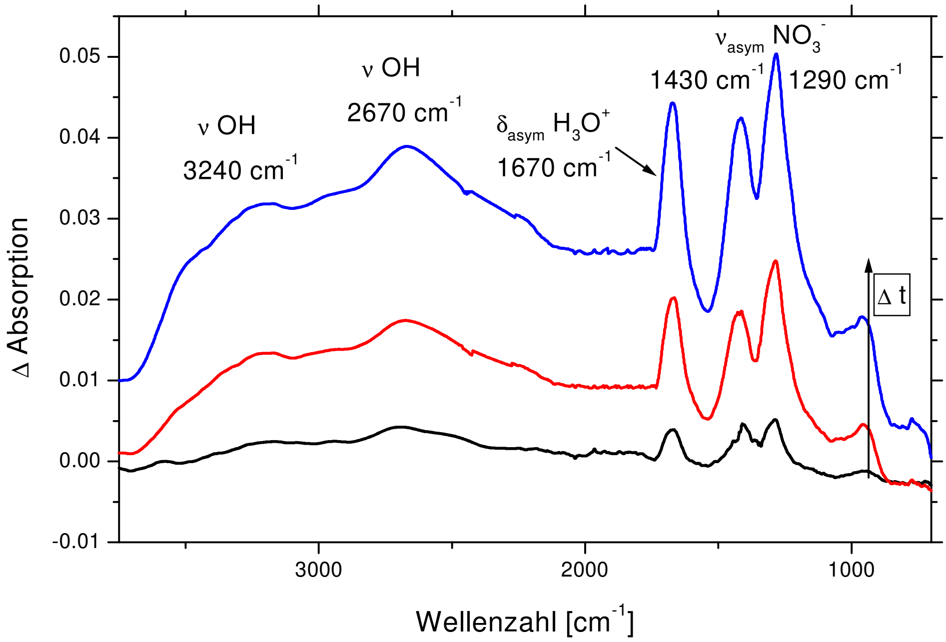


Abbildung 3.39: Differenzspektren der Produkte der Reaktion von HNO_3 auf Eis, nach Subtraktion der Struktur der Eisoberfläche, T = 163 K

Tabelle 3.16: Zuordnung der Absorptionsbanden des Produkts der Umsetzung von HNO_3 auf Eis im Vergleich zu einem 1:1 Ko-Kondensat, T = 163 K

Schwingung	**Zuordnung**	**Reaktions-produkt**	**amorphes 1:1 Ko-kondensat**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3240 cm^{-1}	3270 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2670 cm^{-1}	2690 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2240 cm^{-1}	2260 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1670 cm^{-1}	1678 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1430 cm^{-1}	1440 cm^{-1}
		1290 cm^{-1}	1295 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-		1038 cm^{-1}

In dem untersuchten Temperaturbereich (T < 170 K) erfolgt keine Kristallisation der erzeugten Filme. Wird die Zufuhr der gasförmigen HNO_3 gestoppt und anstelle dessen H_2O(g) dem amorphen Film zugeführt, resultiert ein Wachstum der OH-Valenzschwingung gekoppelt mit einer Verminderung des HNO_3/H_2O-Verhältnisses.

Die Abhängigkeit der gebildeten Reaktionsprodukte von der Gasphasen-konzentration des zuströmenden Reaktanden zeigen auch die Untersuchungen der Umsetzungen von N_2O_5, NO_2, HCl sowohl auf Eisoberflächen als auch auf amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3 und HCl im Einklang mit Untersuchungen von Zondlo et al. [Zondlo et al. 1998]. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, führt die Umsetzung von HNO_3 auf Eisoberflächen bei T = 170 K zu den kristallinen Phasen der HNO_3, NAM und α-NAT.

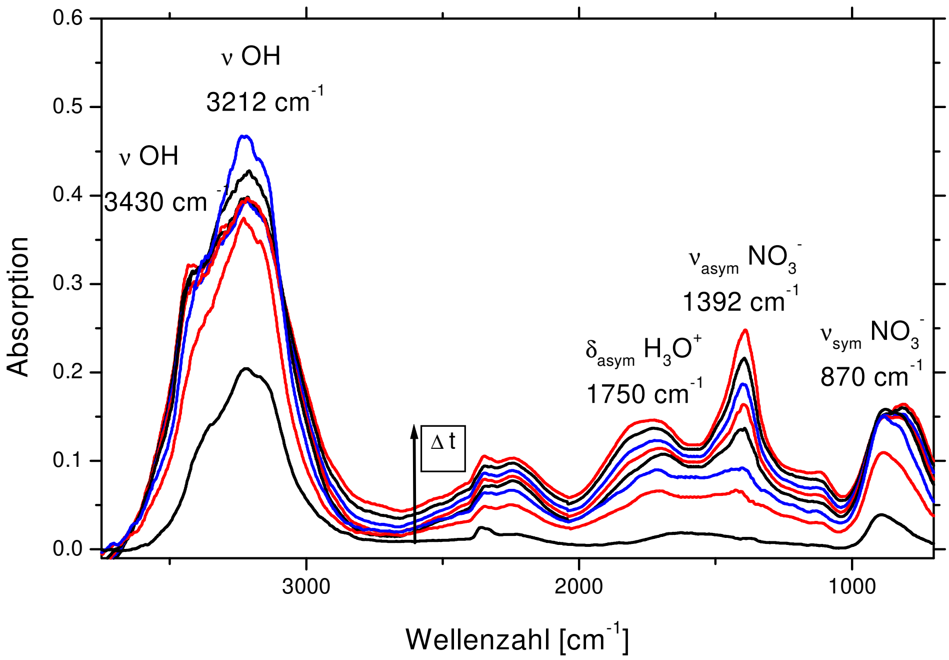


Abbildung 3.40: DRIFTS-Spektren der Bildung von α-NAT in der Reaktion von HNO_3 auf Eis, T = 170 K

Mit zunehmender HNO_3-Konzentration dominiert jedoch das kristalline Salpetersäuremonohydrat als Reaktionsprodukt.

Kinetische Ergebnisse

Unter der Annahme eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes lässt sich für die Reaktion von HNO_3 auf einer reinen Eisoberfläche die Reaktionsordnung in einer bilogarithmischen Darstellung der Reaktionsrate, d.h. der Bildung der festen Reaktionsprodukte, gegen die Gasphasenkonzentration ermitteln.

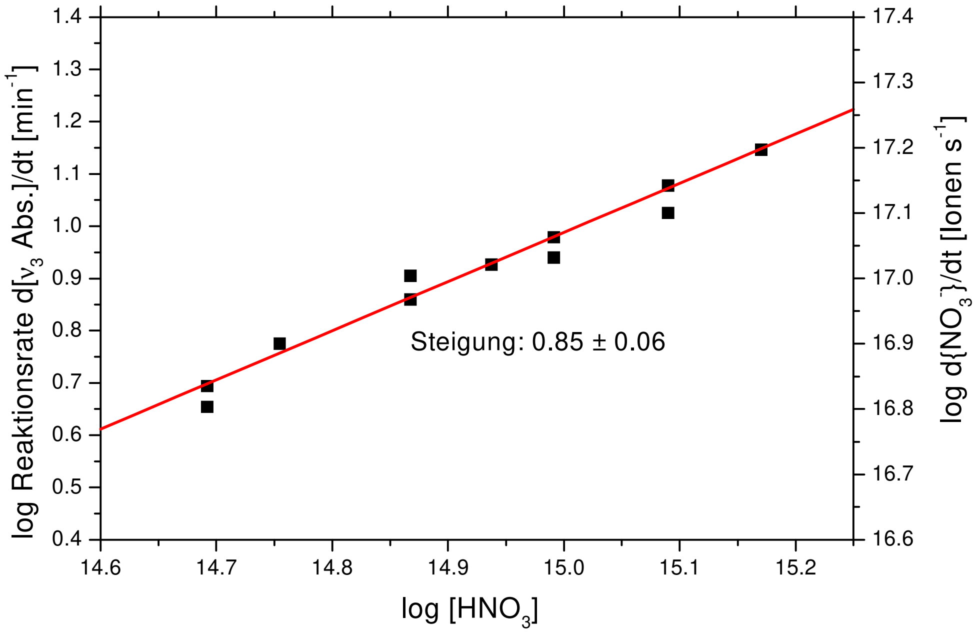


Abbildung 3.41: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die HNO_3-Konzentration zur Ermittlung der Ordnung der Reaktion von HNO_3 auf Eis

Für die eingesetzte Konzentrationen zwischen 2×10^{14} [cm^{-3}] und 2×10^{15} [cm^{-3}] ergibt sich eine Reaktionsordnung von 0.85 bezüglich der reagierenden, gasförmigen Komponente.

Die Reaktionsordnung wird stets unter der Berücksichtigung, dass die Zahl der gebildeten Nitrat-Ionen in der Anfangsphase der Reaktion klein gegenüber der Zahl der Oberflächenplätze ist, ermittelt. Allerdings kann diese Annahme bei hohen Konzentrationen des gasförmigen Reaktanden zu einer Unterschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit führen, woraus eine Unterschätzung der Reaktionsordnung resultieren kann, da die chemische Sättigung der Nitratbande bereits früh erreicht wird. Da die Anfangssteigung zur Ermittlung der Reaktionsrate dient, kann sich dies in der experimentellen Auswertung durch eine verminderte Geradensteigung (0.85 gegenüber 1) auswirken. Eine Reaktion von erster Ordnung ist typisch für die einfache Ionisation einer Gasphasenkomponente auf einer festen Oberfläche, da darüber hinaus keinerlei chemische Reaktion oder Umwandlungsprozesse erfolgen.

In Tabelle 3.17 ist die Quantifizierung der erhaltenen Reaktionsrate (Zunahme der ν_3-Bande [min^{-1}]) anhand der experimentell bestimmten Kalibrationskonstanten dargestellt, woraus sich die Bildungsrate der in der heterogenen Reaktion gebildeten Reaktionsprodukte auf der festen Oberfläche [Ionen s^{-1}] ergibt. Die Ermittlung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten ergibt sich als Quotient der Anzahl der reaktiven Stöße mit der Oberfläche und der Gesamtzahl der Stöße Z mit der Oberfläche. Unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Reaktionsordnung kann die Anzahl der reaktiven Stöße mit der Oberfläche aus der Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte abgeleitet werden.

Tabelle 3.17: Kinetische Daten für die Aufnahme von HNO_3 auf Eis, T = 173-163 K

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**[1)]	**Z [s^{-1}]**[2)]	γ
$2.5\ 10^{14}$	2.81	$3.5\ 10^{16}$	$3.5\ 10^{16}$	$1.7\ 10^{17}$	0.20
$4.9\ 10^{14}$	4.95	$6.1\ 10^{16}$	$6.1\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.19
$4.9\ 10^{14}$	4.51	$5.6\ 10^{16}$	$5.6\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.17
$5.7\ 10^{14}$	5.83	$7.2\ 10^{16}$	$7.2\ 10^{16}$	$3.8\ 10^{17}$	0.19
$7.4\ 10^{14}$	7.24	$8.9\ 10^{16}$	$8.9\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	0.18
$8.7\ 10^{14}$	8.44	$1.0\ 10^{17}$	$1.0\ 10^{17}$	$5.8\ 10^{17}$	0.18
$9.8\ 10^{14}$	9.52	$1.2\ 10^{17}$	$1.2\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	0.18
$9.8\ 10^{14}$	8.71	$1.1\ 10^{17}$	$1.1\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	0.16
$1.2\ 10^{15}$	11.91	$1.5\ 10^{17}$	$1.5\ 10^{17}$	$8.2\ 10^{17}$	0.18
$1.5\ 10^{15}$	14.52	$1.8\ 10^{17}$	$1.8\ 10^{17}$	$9.9\ 10^{17}$	0.18

1) Unter der Annahme einer Reaktion der ersten Ordnung

2) Gaskinetische Stosszahl mit der geometrischen Oberfläche

Für eine Reaktion der ersten Ordnung sollte somit auch der berechnete reaktive Aufnahmekoeffizient γ unabhängig von der Gasphasenkonzentration sein. Wie die letzte Spalte in Tabelle 3.17 zeigt, ist dies im Rahmen der Messgenauigkeit gut erfüllt.

Innerhalb der Streuung der Messdaten ergibt sich für den reaktiven Aufnahmekoeffizienten für die Reaktion von HNO_3(g) auf Eisoberflächen ein Mittelwert von:

$$\gamma\ (HNO_3 \text{ auf Eis}) = 0.18 \pm 0.05\ (T = 173\text{-}163\ K)$$

Der ermittelte Wert unterschreitet den Literaturwert von γ = 0.3 [Leu et al. 1988] zwar um einen Faktor 1.5, wobei allerdings auch die Auswertemethode mit in Betracht gezogen werden muss. Im Fall der vorliegenden Untersuchungen handelt es sich um eine indirekte Methode zur Ermittlung der reaktiven Aufnahme, indem aus der Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte und der experimentell ermittelten Reaktionsordnung der Verlust der Reaktanden aus der Gasphase bestimmt wird. Zusammen mit einer internen Kalibration ergibt sich somit demnach eine gute Übereinstimmung mit Experimenten die in Knudsen-Zellen bzw. Strömungsreaktoren [Leu et al 1988] durchgeführt werden, bei denen der Verlust aus der Gasphase online gemessen wird. Desweiteren erlauben diese Methoden deutlich niedrigere Konzentrationen der gasförmig zugeführten Reaktanden im Bereich von 10^{10}-10^{11} [cm^{-3}].

3.2.1.2 Umsetzung von N_2O_5

Qualitative Ergebnisse

Wenn ein fester Film aus ionischem N_2O_5 einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt wird, erfolgt zwischen T = 80 K und T = 150 K keine Reaktion im Gegensatz zu T > 160 K [Horn et al. 1994]. Wird im umgekehrten Fall kovalentes N_2O_5 aus der Gasphase auf eine Eisoberfläche dosiert (T = 140 K), erfolgt die Bildung neuer Absorptionsbanden, die den Reaktionsprdodukten H_3O^+ und NO_3^- zugeordnet werden können.

Die Reaktion von gasförmigen N_2O_5 auf Eis führt bei T $\leq$ 165 K ebenfalls zu amorphen Filmen im Verhältnis HNO_3/H_2O von 1:2 bis 1:3 (siehe exemplarische Abbildung 3.42 und Tabelle 3.18), zeigt aber im Gegensatz zu der einfachen Ionisation der HNO_3 eine kompliziertere Reaktionsordnung (siehe unten).

Abbildung 3.42 zeigt die typischen Banden eines gebildeten amorphen Films mit einem H_2O/HNO_3-Verhältnis von 3:1, die durch die OH-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1}, die asymmetrischen H_3O^+-Deformationsschwingung bei 1675 cm^{-1}, die asymmetrischen NO_3^--Steckschwingung und die symmetrischen NO_3^--Streckschwingung bei 1028 cm^{-1}, die formal verboten ist, in ungeordneten z.B. amorphen Systemen aber auch beobachtet werden kann [Horn et al. 1994], gekennzeichnet ist. Bei einem weiteren Zustrom von N_2O_5, bzw. einer Erhöhung der Gasphasenkonzentration ergibt sich eine deutliche Verminderung der OH-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1} verbunden mit einem Wachstum der OH-Absorption bei ca. 2700 cm^{-1}, die für einen äquimolaren 1:1 H_2O/HNO_3-Film kennzeichnend ist. Die Umwandlung erfolgt somit durch eine Reduzierung der für eine Phasenbildung (bzw. Kristallisation α-NAT zu NAM) zur Verfügung stehenden Wassermoleküle.

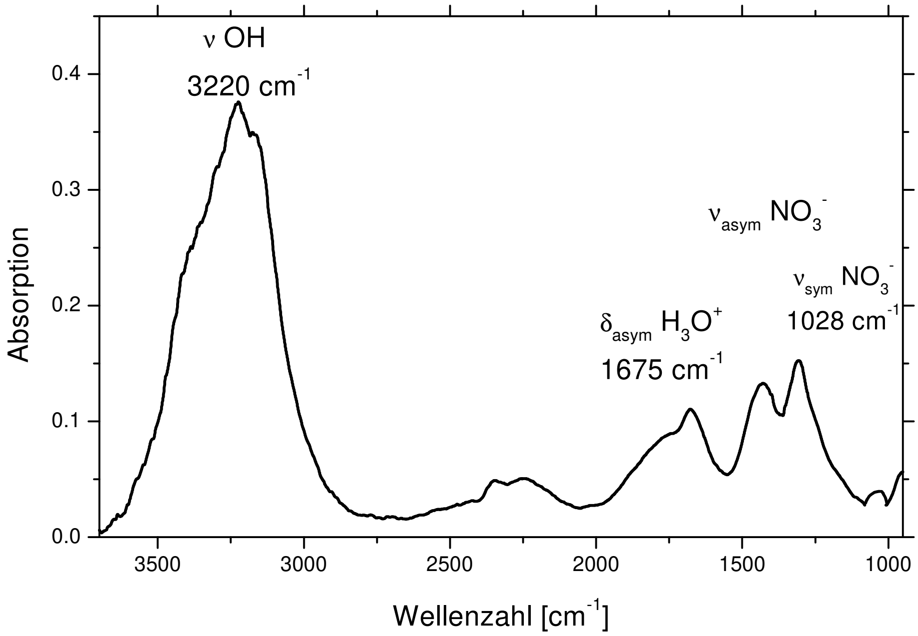


Abbildung 3.42: DRIFTS-Spektrum eines amorphen Films als Produkt der N_2O_5-Reaktion auf Eis, T ≤ 165 K

Tabelle 3.18: Zuordnung der Absorptionsbanden in der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T ≤ 165 K

Schwingung	**Zuordnung**	**amorphes 1:3 Ko-Kondensat**	**Reaktions-produkt**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3240 cm^{-1}	3220 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2270 cm^{-1}	2260 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1673 cm^{-1}	1675 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1434 cm^{-1}	1425 cm^{-1}
		1310 cm^{-1}	1308 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1034 cm^{-1}	1028 cm^{-1}

Bei T = 170 K führt die Umsetzung zu der Bildung von α-NAT (Abbildung 3.43), wobei keine Änderung der Geschwindigkeitskonstante zu beobachten ist, so dass die Bildung einer amorphen und kristallinen Phase bei der kinetischen Auswertung keinen Unterschied zeigt. So zeigt der berechnete reaktive Aufnahmekoeffizient innerhalb der Messgenauigkeit keinen signifikanten Unterschied (Tabelle 3.20, Abbildung 3.47).

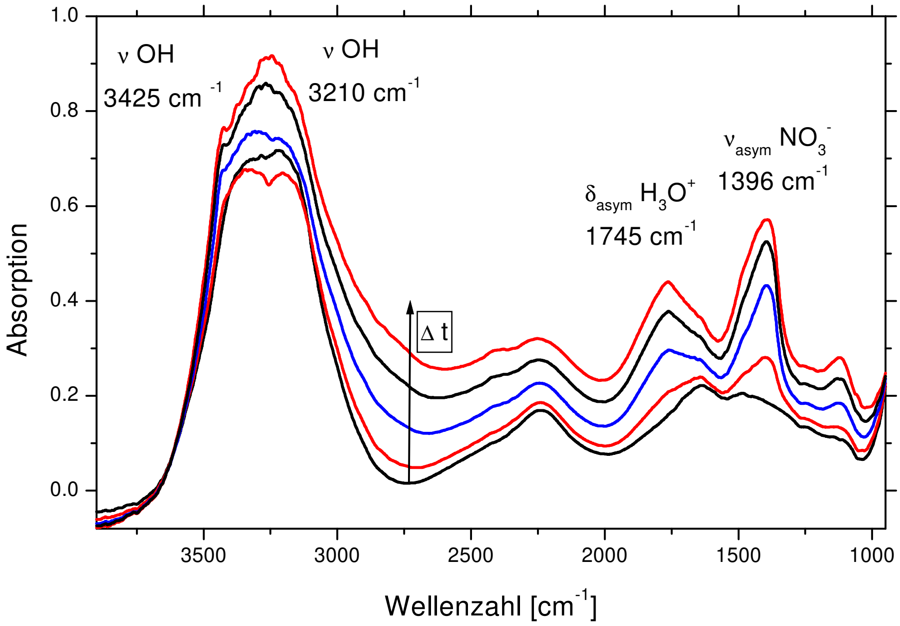


Abbildung 3.43: DRIFTS-Spektren der Bildung von α-NAT in der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T = 173 K

Tabelle 3.19: Zuordnung der Absorptionsbanden des Produkts der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T = 173 K

Schwingung	**Zuordnung**	**α-NAT Ko-Kondensat**	**Reaktions-produkt**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3430 cm^{-1}	3425 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3212 cm^{-1}	3210 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1750 cm^{-1}	1745 cm^{-1}
ν_2 H_3O^+	δ_{sym} H_3O^+	1120 cm^{-1}	1130 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1392 cm^{-1}	1396 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	δ_{sym} NO_3^-	870 cm^{-1}	860 cm^{-1}
ν_4 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	überdeckt	

Eine weitere Umwandlung in NAM erfolgt durch einen weiteren Zustrom von N_2O_5 (Kapitel 3.1.3). Die betrachtete heterogene Reaktion zeigt somit eine Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der gebildeten Reaktionsprodukte.

Kinetische Ergebnisse

Abbildung 3.44 zeigt die bilogarithmische Darstellung der Reaktionsrate gegen die N_2O_5-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung (Konzentration: 2.5×10^{14} cm^{-3}-9.8×10^{14} cm^{-3}, T = 163-170 K).

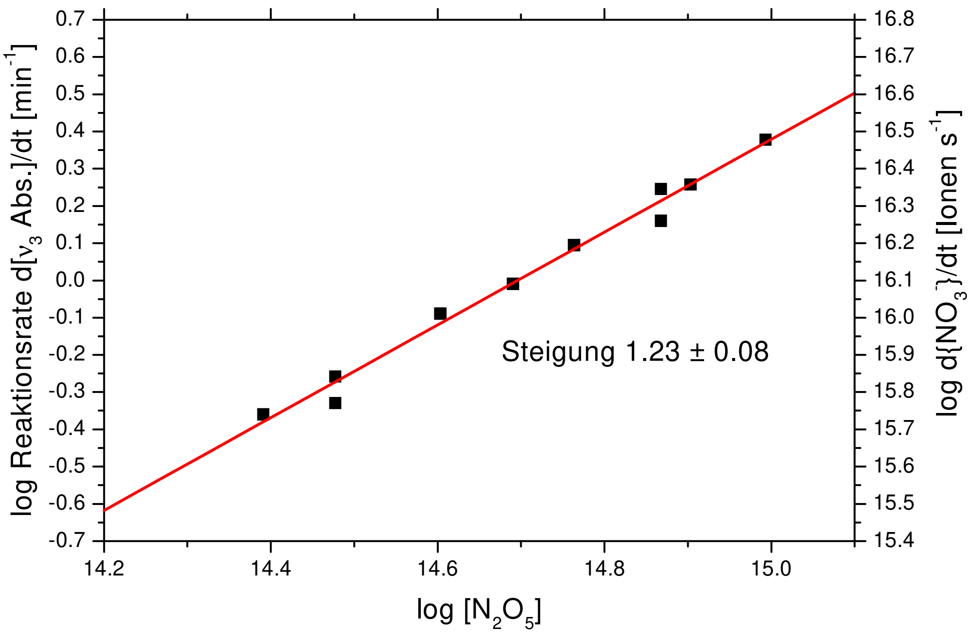


Abbildung 3.44: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die N_2O_5-Konzentration zur Ermittlung der Ordnung der Reaktion von N_2O_5 auf Eis, T = 173-163 K

Die erhaltene, gebrochene Reaktionsordnung von 1.23 zeigt, dass in diesem Fall die vereinfachende Annahme der Geschwindigkeitsgleichung 2.19 nicht unmittelbar zutrifft. Eine gebrochene Ordnung wird aber verständlich, da die Hydrolyse von N_2O_5 nicht den einzigen Reaktionspfad darstellt, weil N_2O_5 nach Einstellung des Hydrolysegleichgewichts ebenfalls mit den gebildeten H_3O^+-Ionen reagieren kann [Horn et al. 1994]. Während der einleitenden Aufnahme von N_2O_5 auf der Oberfläche beherrscht die direkte Hydrolyse von N_2O_5 (Reaktion 3.1) den

Reaktionsverlauf, bis örtlich eine Sättigung erfolgt, die durch die Verfügbarkeit freier Oberflächenplätze, wodurch eine vollständige Hydratation der gebildeten HNO_3 verhindert wird, bestimmt wird.

$$N_2O_5 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ NO_3^- + 2\ H_3O^+ \qquad [3.1]$$

Das System verfügt an dieser Stelle über zwei verschiedene Möglichkeiten für eine weitere Bildung des Reaktionsproduktes:

- Diffusion von H_2O an den Reaktionsort
- Änderung des Reaktionsmechanismus

Die erhaltenen DRIFTS-Spektren und die experimentell ermittelte Reaktionsordnung weisen jedoch deutlich auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin. Die gebildete Oberfläche verfügt nun mit der Nitrat- und der Hydroniumgruppe über verschiedene, unterschiedlich hydratisierte Molekülgruppen, so dass die weitere Reaktion mit dem gasförmigen N_2O_5 nur über die Reaktion mit H_3O^+ verlaufen kann (Reaktion 3.2).

$$N_2O_5 + H_3O^+ \rightarrow HONO_2 + H_2O + NO_2^+ \qquad [3.2]$$

$$\rightarrow H_3O^+ + NO_3^- + NO_2^+ \qquad [3.3]$$

Aus der Gasphase kommend, bildet N_2O_5 einen amorphen HNO_3-Film. Währenddessen entsteht aber auch zusätzliches NO_2^+ und zusätzliches Oberflächenwasser durch die Umsetzung auf der H_3O^+-reichen Oberfläche (Reaktion 3.2 und 3.3). Das zusätzlich aus dem Eisfilm freigesetzte Wasser kann somit die direkte Hydrolyse von N_2O_5 und auch die Umsetzung mit NO_2^+ fördern, wodurch zusätzliche Nitratgruppen entstehen (Reaktion 3.4 und 3.5).

$$NO_2^+ + 2\ H_2O \rightarrow HONO_2 + H_3O^+ \qquad [3.4]$$

$$NO_2^+ + 3\ H_2O \rightarrow NO_3^- + 2\ H_3O^+ \qquad [3.5]$$

Desweiteren kann eine geringe Erwärmung während der Reaktion zu einer vermehrten Verfügbarkeit von H_2O aus dem Eisfilm führen.
Das in den Reaktionen 3.4 und 3.5 zusätzlich erzeugte Hydroniumion kann somit wieder die Reaktion 3.1 fördern, so dass sich die Reaktion selbst verstärkt. Die in

Reaktion 3.1 und in Reaktion 3.4 zusätzlich gebildete HNO_3 wird durch das freigewordene Wasser ionisiert (Reaktion 3.6).

$$HONO_2 + H_2O + \rightarrow H_3O^+ + NO_3^- \qquad [3.6]$$

Einen Hinweis auf die Bildung von NO_2^+ gibt eine Absorptionsbande bei 2380 cm^{-1}, die zu Beginn der Reaktion im DRIFTS-Spektrum nicht vorhanden ist, im Verlauf der Reaktion bei höheren Gasphasenkonzentrationen jedoch deutlich nachgewiesen werden kann (Abbildung 3.45).

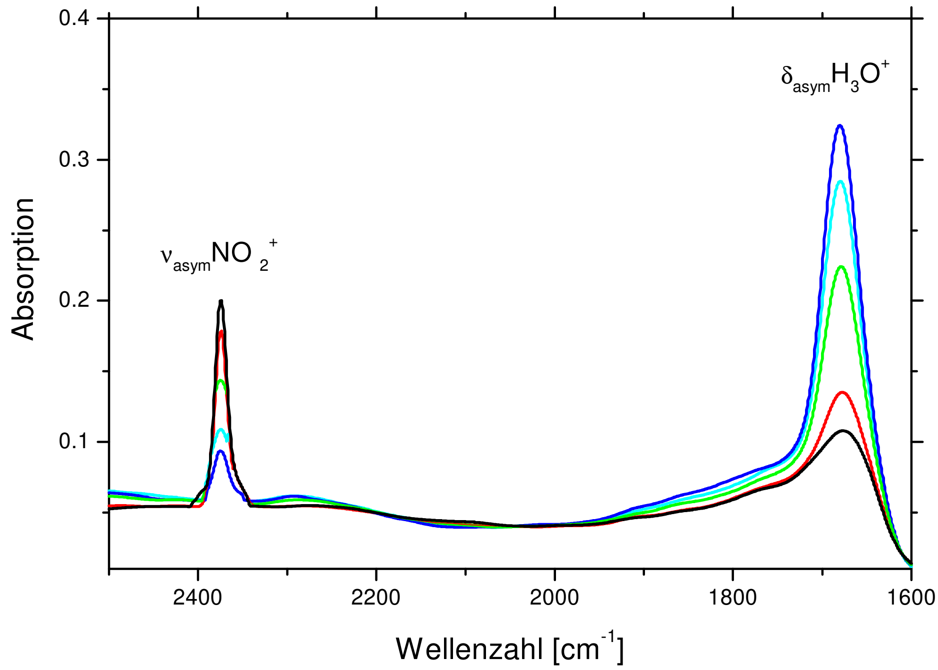


Abbildung 3.45: Nachweis von NO_2^+ in der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T = 163 K

Die Abbildung 3.46 zeigt das zeitliche Verhalten der Absorptionsbande des Nitrylkations bei einer N_2O_5-Konzentration von 9.8×10^{14} [cm^{-3}].

Mit zunehmender Reaktionszeit erfolgt zunächst nur eine langsame Zunahme der Absorptionsbande des Nitrylkations, bis sich nach einem schnelle Anstieg letztlich eine konstante Integralfläche der Absorptionsbande einstellt. Bei einem Stopp der Gaszufuhr vermindert sich die Absorptionsbande augenblicklich, da das NO_2^+-Kation lediglich ein Zwischenprodukt der Umsetzung darstellt.

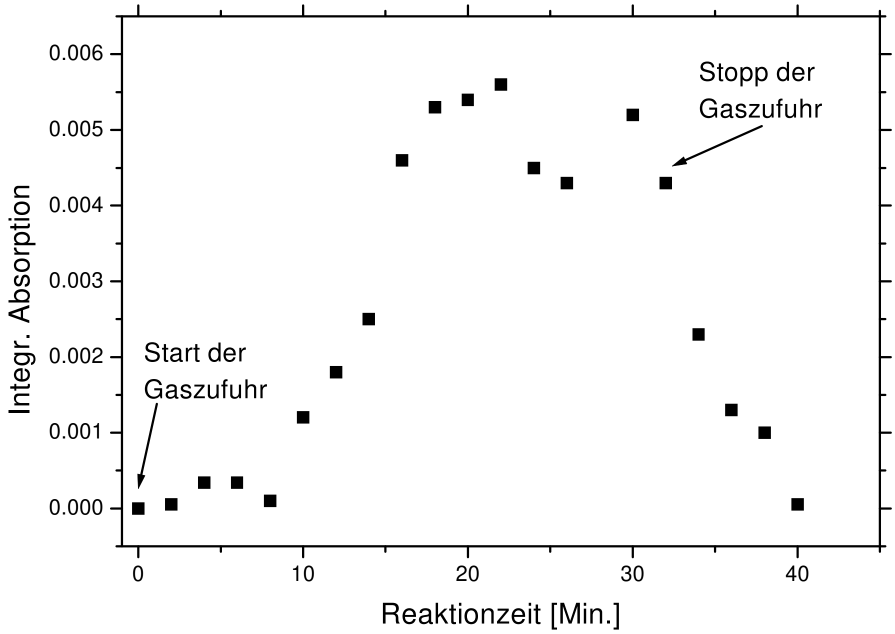


Abbildung 3.46: Integrierte Absorption des Nitrylkations als Funktion der Reaktionszeit in der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T = 163 K

Der pH-Wert der Eisoberfläche bzw. der gebildeten amorphen und kristallinen Phasen kontrolliert somit das Verhältnis der direkten Hydrolyse von N_2O_5 (Reaktion 3.1) und der Reaktion mit H_3O^+ (Reaktion 3.2). Mit zunehmender Konzentration der Hydroniumionen wird die direkte Reaktion von N_2O_5 mit H_3O^+ betont, was zu der vermehrten Bildung von NO_2^+- und NO_3^-- und H_3O^+-Ionen führt. Da in diesem Fall keine reine Hydrolyse oder Ionisation der Gasphasenspezies auf der festen Oberfläche erfolgt, ist somit auch die höhere, gebrochene Reaktionsordnung zu erklären und daher auch als Hinweis auf den obigen Reaktionsverlauf anzusehen.

Tabelle 3.20 zeigt die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten aus der Stosszahl und der kalibrierten Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte, bzw. der unter Berücksichtigung der Reaktionsordnung ermittelten Zahl der reaktiven Stöße mit der Oberfläche.

Tabelle 3.20: Kinetische Daten für die Aufnahme von N_2O_5 auf Eis, T = 173*-163 K

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[N_2O_5]/dt[1)]	Z [s^{-1}]	γ 10^{-2}
2.5 10^{14}	0.44	5.4 10^{15}	6.7 10^{15}	1.3 10^{17}	5.4
3.0 10^{14}	0.47	5.8 10^{15}	7.2 10^{15}	1.5 10^{17}	4.7
3.0 10^{14}	0.55	6.8 10^{16}	8.5 10^{15}	1.5 10^{17}	5.6
4.0 10^{14}	0.82	1.0 10^{16}	1.3 10^{16}	2.0 10^{17}	6.2
4.9 10^{14*}	0.98	1.2 10^{16}	1.5 10^{16}	2.5 10^{17}	6.0
5.8 10^{14*}	1.24	1.5 10^{16}	1.9 10^{16}	3.0 10^{17}	6.5
7.4 10^{14}	1.76	2.2 10^{16}	2.7 10^{16}	3.8 10^{17}	7.2
7.4 10^{14*}	1.45	1.8 10^{16}	2.2 10^{16}	3.8 10^{17}	5.9
8.0 10^{14}	1.81	2.2 10^{16}	2.8 10^{16}	4.1 10^{17}	6.8
9.8 10^{14}	2.39	3.0 10^{16}	3.7 10^{16}	5.0 10^{17}	7.3

1) Unter der Annahme einer Reaktionsordnung von 1.2.

Für eine Reaktionsordnung größer 1 ergibt sich nun auch eine Konzentrationsabhängigkeit des reaktiven Aufnahmekoeffizienten (Abbildung 3.47).

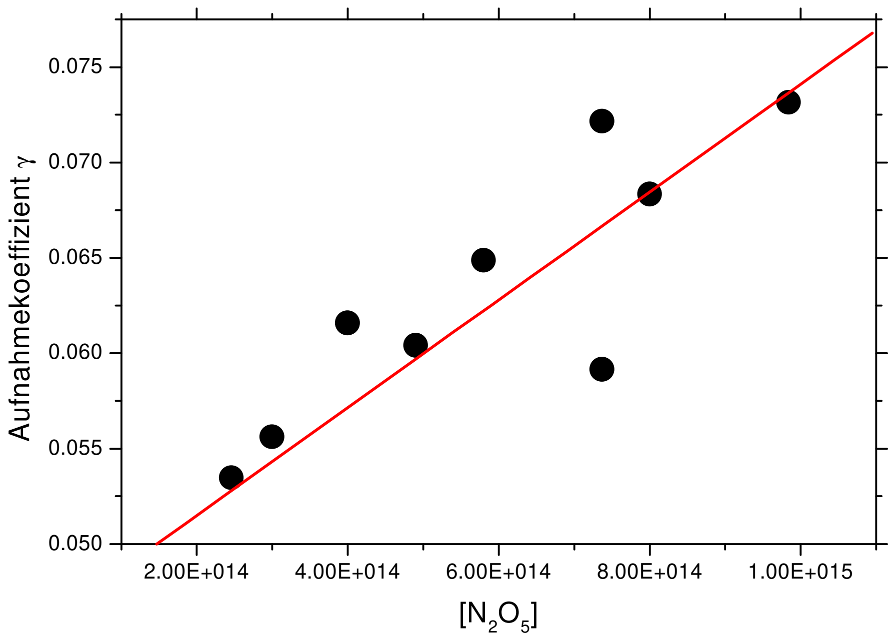


Abbildung 3.47: Konzentrationsabhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis, T = 173-163 K

Innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs steigt der reaktive Aufnahmekoeffizient von γ = 0.054 $\pm$ 0.016 (2.5 $\times$ 10^{14} [cm^{-3}]) auf γ = 0.074 $\pm$ 0.022 (9.8 $\times$ 10^{14} [cm^{-3}]) und steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur γ = 0.03 [Leu et al. 1988] (Kapitel 3.5).

3.2.1.3 Umsetzung von NO_2

Qualitative Ergebnisse

Die Umsetzung von NO_2(g) auf Eisoberflächen (T $\leq$ 165 K) führt zu der Bildung von amorphen HNO_3-Phasen. Die Reaktion erfolgt aber nur über die Hydrolyse von N_2O_4, welches zuvor an der Oberfläche gebildet wird.
Abbildung 3.48 zeigt ein DRIFTS-Spektrum der Reaktanden während des Zustroms von NO_2(g). Man erkennt deutlich die Adsorption von N_2O_4 und die Bildung eines amorphen HNO_3-Films, gekennzeichnet durch die Absorptionsbande des Hydroniumions und der Nitratgruppe (siehe Tabelle 3.21: Bandenzuordnung).

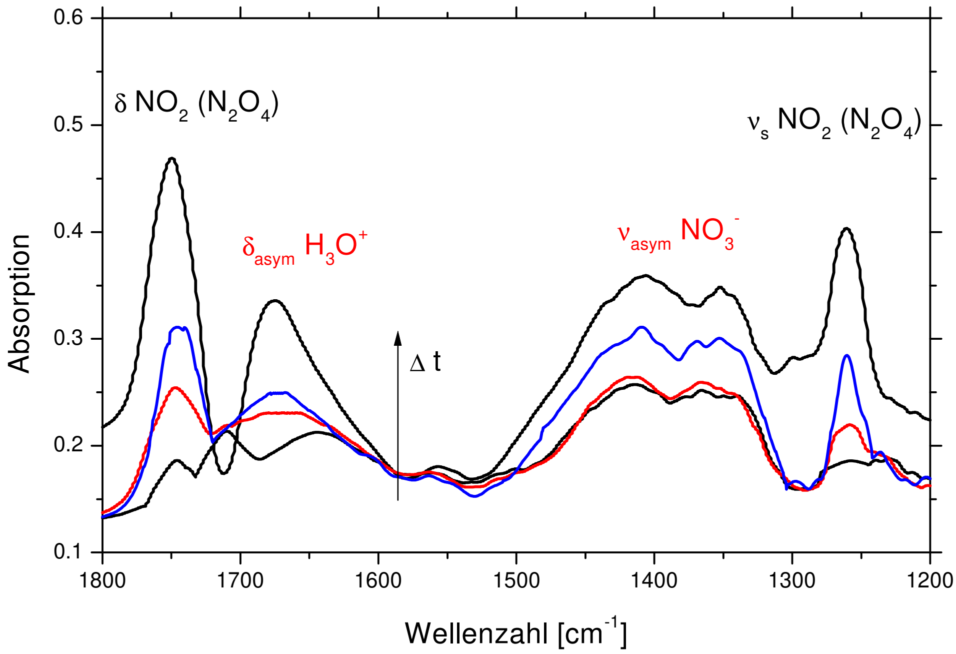


Abbildung 3.48: DRIFTS-Spektren der Produkte der Umsetzung von NO_2 auf Eis, T = 163 K

Wie aus der Abwesenheit von Absorptionsbanden der Hydronium- und der Nitratgruppe geschlossen werden kann, erfolgt bei tieferen Temperaturen (ab T = 155 K) keine Abreaktion des N_2O_4. Erst bei einer Temperaturerhöhung lässt sich erneut die Hydrolyse beobachten. Abbildung 3.49 zeigt die Adsorption von N_2O_4 auf Eis bei T = 150 K.

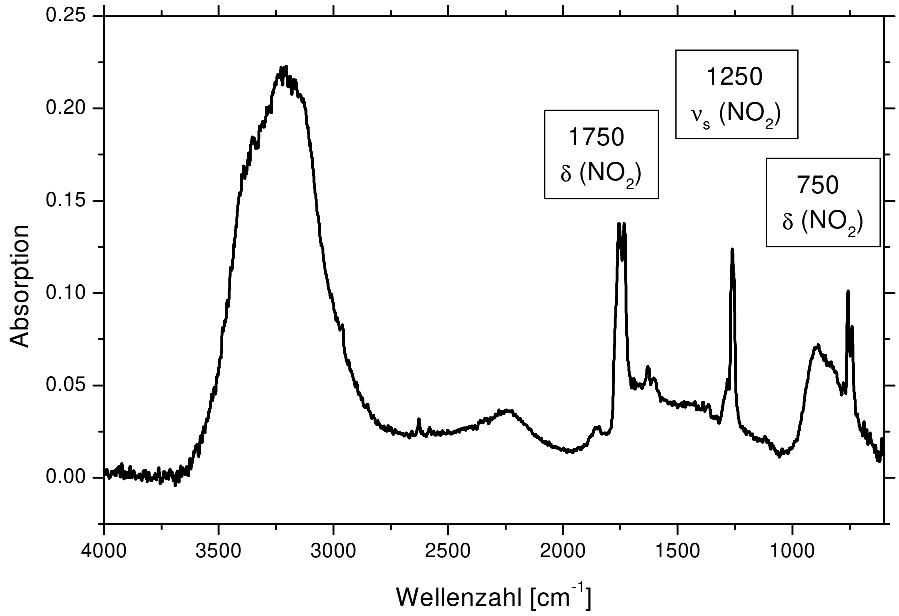


Abbildung 3.49: DRIFTS-Spektrum der Adsorption von N_2O_4 auf Eis, T = 150 K (Ausbleiben der Hydrolyse)

Neben den Absorptionsbanden der Nitrat-, der Hydroniumgruppen und N_2O_4 lässt sich bei höheren Gasphasenkonzentrationen von NO_2 (ab 7.8×10^{15} [cm^{-3}]) bei 1230 cm^{-1} eine weitere Absorptionsbande nachweisen (Abbildung 3.50), die im Laufe der Reaktion nur langsam an Intensität gewinnt, bei einer Unterbrechung des Zustroms von NO_2(g) aber schnell wieder verschwindet. In Übereinstimmung mit der Literatur kann diese Absorptionsbande der Nitritgruppe zugeordnet werden [Hadjiivanov et al. 1994], die als Indiz für die Bildung von HONO dient. Da HONO nicht an der Oberfläche adsorbiert bleibt sondern in die Gasphase gelangt, sollte das Wachstum der Nitritbande geringer als die der Nitratbanden ausfallen, da das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption zu Gunsten der Desorption verschoben ist. Sobald der Zustrom von NO_2(g) abgestellt wird, verschwinden demzufolge die Absorptionsbanden, die N_2O_4 und der Nitritgruppe zugeordnet werden können.

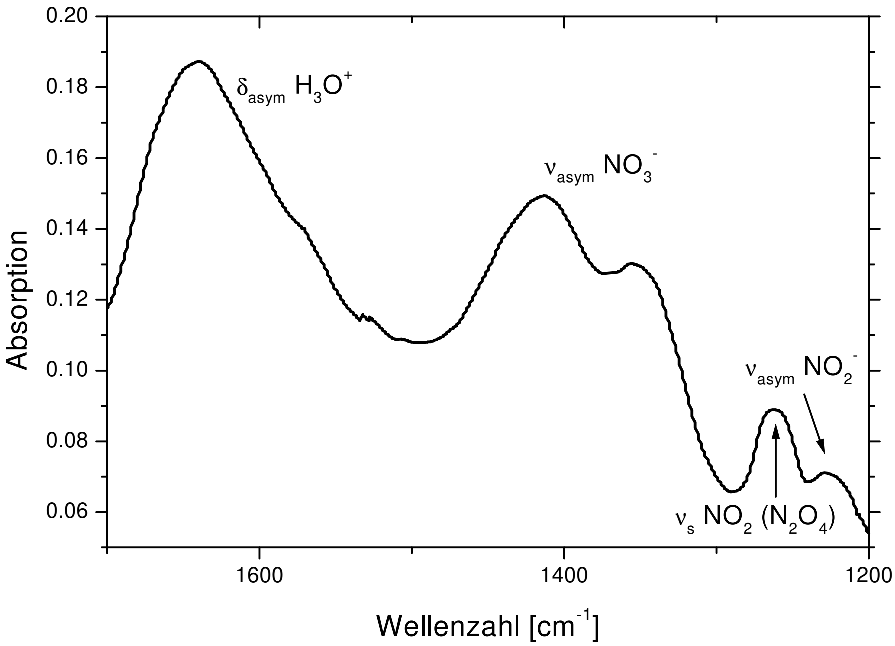


Abbildung 3.50: Nachweis der Nitritbildung in der Reaktion von NO_2 auf Eis, T = 163 K, $[NO_2] = 7.8 \times 10^{15}$ [cm^{-3}]

Tabelle 3.21 zeigt die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden während der Umsetzung von NO_2(g) auf Eis.

Tabelle 3.21: Zuordnung der Absorptionsbanden der Umsetzung von NO_2 auf Eis

Schwingung	**Zuordnung**	**amorpher Film**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3270 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ NO_3^-	Kombination.	2300 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2260 cm^{-1}
$\nu_?$ N_2O_4	δ NO_2	1751 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1675 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1420 cm^{-1}
		1310 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1420 cm^{-1}
		1310 cm^{-1}
ν_1 N_2O_4	ν_{sym} NO_2	1250 cm^{-1}
ν NO_2^-	ν_{asym} NO_2^-	1230 cm^{-1}

Die Umsetzung von NO_2 erfolgt somit über eine Disproportionierung (Reaktion 3.7), wobei das gasförmige Reaktionsprodukt HONO selbst nicht nachgewiesen werden kann, da es an den Oberflächen der Reaktionszelle zerfällt (Reaktion 3.8). Dieser Zerfall wird durch das Auftreten von NO im Absorptionsspektrum dokumentiert.

$$2\ NO_2 + H_2O(s) \rightarrow HNO_3(s) + HONO(g) \qquad [3.7]$$

$$2\ HONO \rightarrow NO + NO_2 + H_2O \qquad [3.8]$$

Abbildung 3.51 zeigt einen Vergleich eines Reinsubstanzspektrums von NO mit der analysierten Gasphase nach der Umsetzung von NO_2 auf Eisoberflächen.

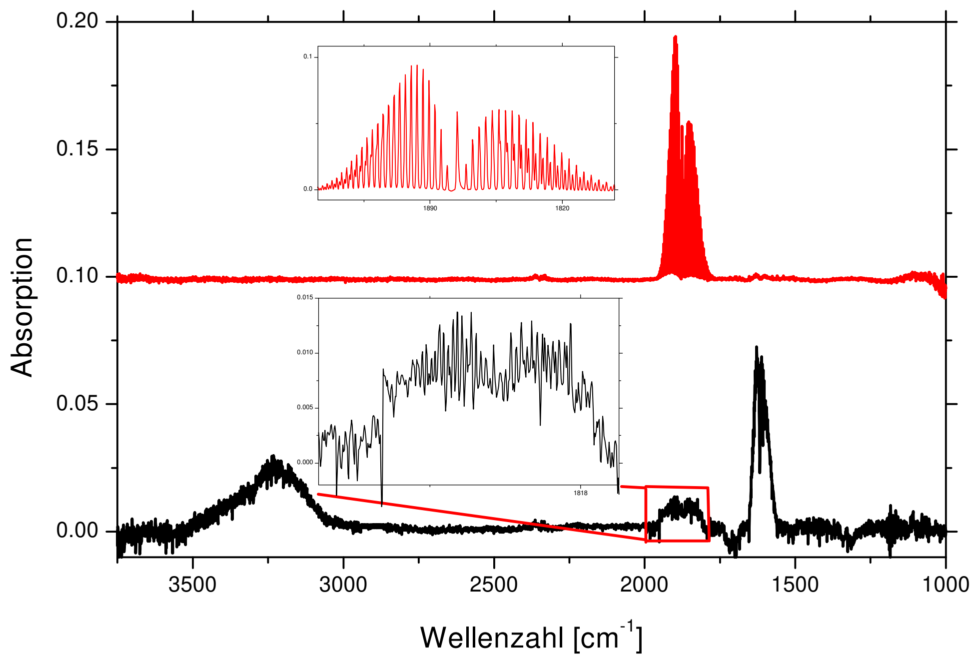


Abbildung 3.51 : Gasphasenspektrum der Produkte der Umsetzung von NO_2 auf Eisoberflächen (unten) und Vergleich mit dem Reinsubstanzspektrum von NO (oben, rot)

Kinetische Ergebnisse

Abbildung 3.52 zeigt eine bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die NO_2-Konzentration. Es ergibt sich eine Reaktion von der Ordnung 1.7 bezüglich NO_2, was ebenfalls auf eine Adsorption von N_2O_4, mit anschließender Hydrolyse hinweist ($[NO_2] = 3.0 \times 10^{15}$-$1.8 \times 10^{16}$ [cm^{-3}], T = 173-163 K).

Die Durchführung der Reaktion mit einer im Gasdosiersystem auf T = 193 K getemperten, zugeführten NO_2-Gasmischung führt zu keiner Änderung des kinetischen Verhaltens. Da der N_2O_4-Anteil in der Gasphase eine Funktion der Temperatur ist, die Kinetik aber unbeeinflusst von der Temperatur der Gasphase bleibt, ergibt sich die Folgerung, dass das an der Eisoberfläche adsorbierte N_2O_4, durch die Rekombination von NO_2 an der Oberfläche entsteht.

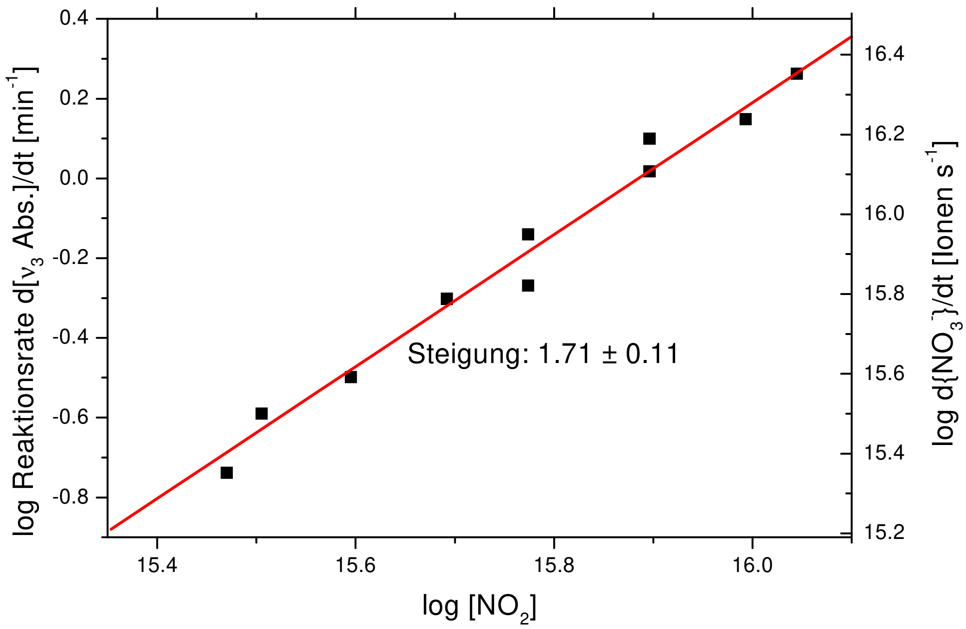


Abbildung 3.52: Auftragung der Reaktionsrate gegen $[NO_2]$ zur Ermittlung der Ordnung der Reaktion von NO_2 auf Eis, T = 173-163 K

Der vorgestellte Reaktionsweg erklärt auch die Tatsache, dass Untersuchungen der Umsetzung in Knudsen-Zell-Experimenten bei extrem kleinen NO_2-Partialdrücken keine Reaktivität von NO_2 gegenüber Eisoberflächen zeigten [Leu et al. 1988, Saastad et al. 1993]. Bei zu geringer Gasphasenkonzentration kann keine Rekombination zu N_2O_4 und somit keine Hydrolyse zu dem Reaktionsprodukt erfolgen. Die Reaktion von NO_2 an festen Oberflächen ist somit eine Funktion von der Konzentration des Spurengases.

Abbildung 3.53 zeigt exemplarisch das Wachstum der integrierten N_2O_4-Bande (δ NO_2 bei 1750 cm^{-1}), der integrierten Nitritbande (ν_{asym} NO_2^- bei 1230 cm^{-1}) und der integrierten Nitratbande (ν_{asym} NO_3^-) als Funktion der Reaktionszeit ($[NO_2]$ = 7,8 $\times$ 10^{15} [cm^{-3}]).

Es wird deutlich, dass die genannten Absorptionsbanden ein unterschiedliches kinetisches Verhalten aufweisen. Während die Absorptionsbande, die N_2O_4 zugeordnet werden kann, bereits früh ihre chemische Sättigung erreicht, wächst die Nitratbande noch weiter an. Die Umsetzung wird daher über die schnelle Adsorption von N_2O_4 an der Oberfläche eingeleitet, gefolgt von der langsameren Hydrolyse zu H_3O^+ und NO_3^-. Der Vergleich der ermittelten Reaktionsraten zeigt, dass die Adsorption um einen Faktor ca. 4-4.2 schneller als die Hydrolyse verläuft. Da jedoch für ein Spektrum ca. 128 Einzelspektren co-addiert werden, ist zu erwarten, dass die Reaktionsrate der Adsorption von N_2O_4 demnach unterschätzt wird, da die chemische Sättigung zeitlich nicht genau erfasst werden kann. Die Reaktionsrate des Wachstums der Nitritbande ist aufgrund der Desorption von HONO gegenüber der Nitratbildung um einen Faktor 3 vermindert.

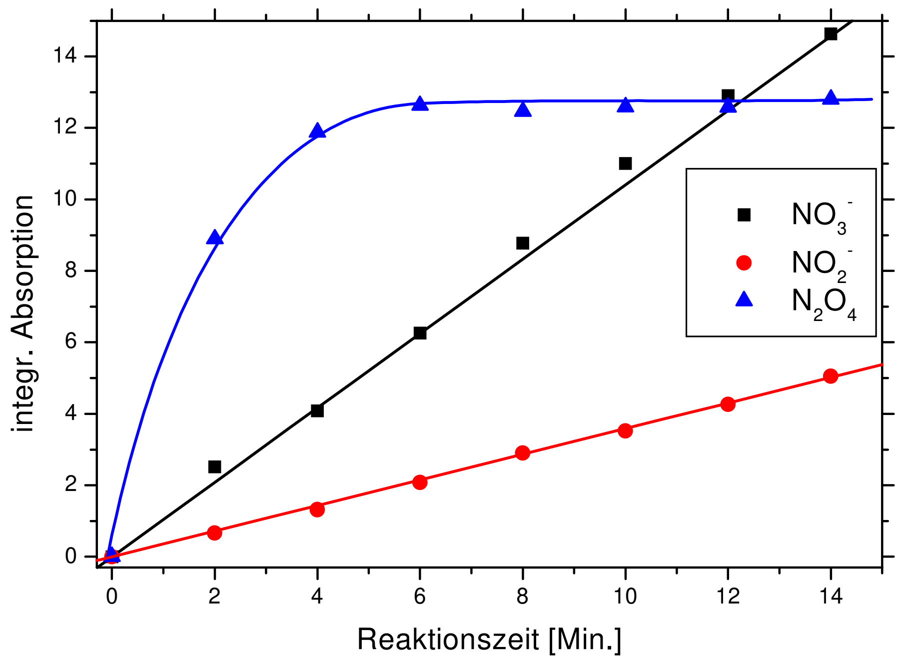


Abbildung 3.53: Vergleich der integrierten Absorption von N_2O_4, NO_2^- und NO_3^- als Funktion der Reaktionszeit, T = 163 K, $[NO_2] = 7.8 \times 10^{15}$ [cm^{-3}]

Tabelle 3.22 zeigt die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Reaktion von NO_2 auf reinen Eisoberflächen.

Tabelle 3.22: Kinetische Daten für die Aufnahme von NO_2 auf Eis, T ≤ 165 K

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt** [min^{-1}]	**d[NO_3^-]/dt** [Ionen/s]	**d[NO_2]/dt**[1)]	**Z [s^{-1}]**	**γ** 10^{-3}
2.9 10^{15}	0.18	2.3 10^{15}	4.5 10^{15}	2.3 10^{18}	1.9
3.2 10^{15}	0.26	3.2 10^{15}	6.3 10^{15}	2.5 10^{18}	2.5
3.9 10^{15}	0.33	3.9 10^{15}	7.8 10^{15}	3.1 10^{18}	2.5
4.9 10^{15}	0.50	6.2 10^{15}	1.2 10^{16}	3.9 10^{18}	3.2
5.9 10^{15}	0.54	6.6 10^{15}	1.3 10^{16}	4.7 10^{18}	2.9
5.9 10^{15}	0.72	8.9 10^{15}	1.8 10^{16}	4.7 10^{18}	3.8
7.9 10^{15}	1.04	1.3 10^{16}	2.6 10^{16}	6.2 10^{18}	4.2
7.9 10^{15}	1.26	1.6 10^{16}	3.1 10^{16}	6.2 10^{18}	5.0
9.8 10^{15}	1.41	1.7 10^{16}	3.5 10^{16}	7.7 10^{18}	4.5
1.1 10^{16}	1.83	2.3 10^{16}	4.5 10^{16}	8.7 10^{18}	5.2

1) Unter der Annahme einer Reaktion der zweiten Ordnung

Der reaktive Aufnahmekoeffizient zeigt entsprechend einer Reaktion der zweiten Ordnung eine starke Konzentrationsabhängigkeit (Abbildung 3.54).

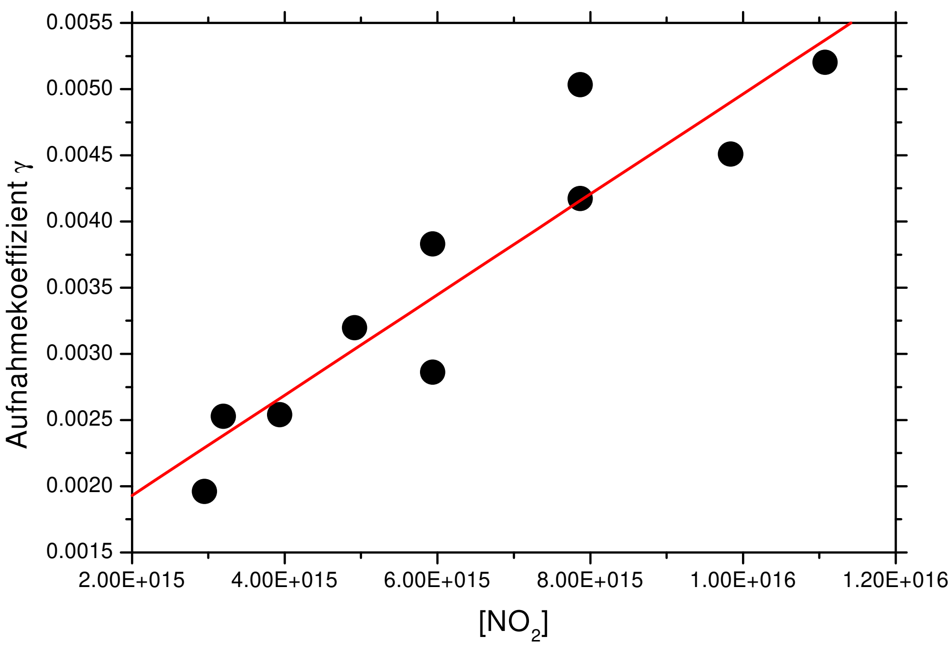


Abbildung 3.54: Konzentrationsabhängigkeit des reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von NO_2 auf Eis, T = 163 K

Er steigt innerhalb des analysierten Konzentrationsbereichs von $\gamma = (2.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ (2.9×10^{15} [cm^{-3}]) auf $\gamma = (5.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ (1.1×10^{16} [cm^{-3}]).

3.2.1.4 Vergleichende Betrachtung der Umsetzungen auf Eisoberflächen

Die Umsetzungen von HNO_3, N_2O_5 und NO_2 auf Eisoberflächen führen zu identischen Reaktionsprodukten, die als amorphe und kristalline Phasen der HNO_3 identifiziert werden können. Die Phase und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ergibt sich in allen Fällen als eine Funktion der Konzentration, wobei die Umsetzung von NO_2 mit Eisoberflächen lediglich bei hohen NO_2-Partialdrücken, die eine Rekombination von NO_2 zu N_2O_4 auf der Oberfläche ermöglichen, erfolgt. Die Reaktionen zeigen aber qualitativ grosse Unterschiede im Hinblick auf den vorrangigen Reaktionsmechanismus.

Die Reaktion mit gasförmiger HNO_3 zeigt eine einfache Ionisation auf der Oberfläche, verbunden mit einer Reaktionsordnung von 1.

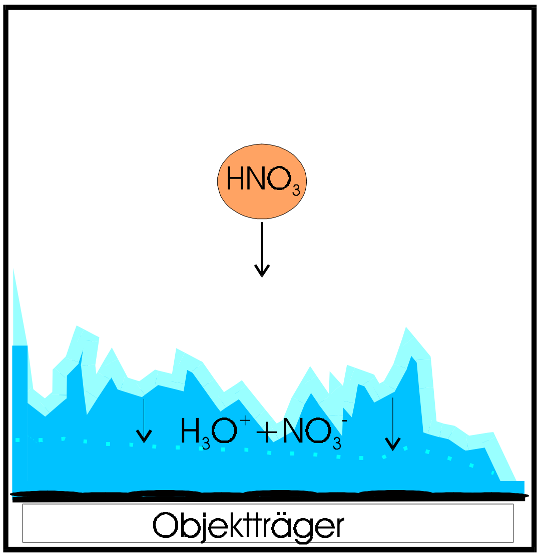


Abbildung 3.55: Modell der Reaktion von HNO_3 auf Eis

Dargestellt ist die Aufnahme der Gasmoleküle und das Wachstum des resultierenden Films in die ursprüngliche Eisoberfläche hinein. Auch nach längerer Reaktionszeit lassen sich keine Strukturen von molekularer HNO_3 erkennen. H_2O(g) wird in diesen Experimenten nicht mit den Reaktanden mitgeströmt.

Die Analyse der NO_2-Reaktion führt zu folgender Darstellung.

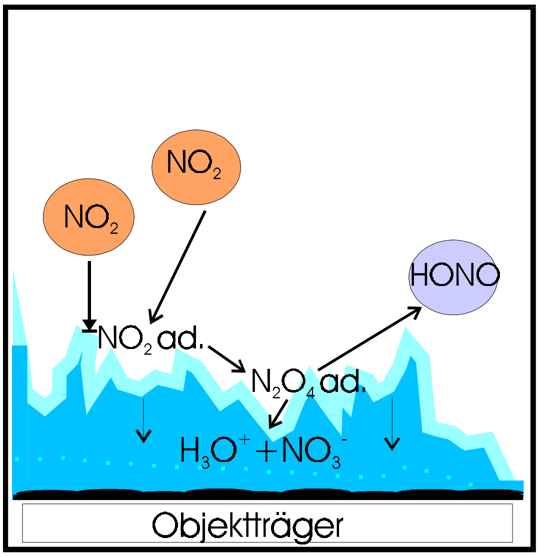


Abbildung 3.56: Modell der Reaktion von NO_2 auf Eis

Dargestellt ist die Adsorption und Rekombination von NO_2(g) an der Oberfläche zu N_2O_4, gefolgt von der Hydrolyse und dem Wachstum des Reaktionsproduktes. HONO als gasförmiges Reaktionsprodukt desorbiert.

Die Analyse der Reaktion mit N_2O_5 führt zu einer Reaktionsordnung > 1, hervorgerufen durch einen Wechsel des Reaktionsmechanismus als Folge einer örtlichen Sättigung der Oberfläche. Es handelt sich um eine selbstkatalysierte Hydrolyse mit begleitender Abhängigkeit vom pH-Wert der festen Oberfläche.
Die betrachteten Spurengase zeigen eine grosse Variation der Reaktivität in der Reihe HNO_3 > N_2O_5 >> NO_2 (Abbildung 3.57), was sich auch in der reaktiven Aufnahme widerspiegelt.
Die Umsetzung von HNO_3 auf Eis zeigt gegenüber der N_2O_5-Reaktion eine um einen Faktor 3.3-2.5 (γ (HNO_3 auf Eis) = 0.18 ± 0.05 im Vergleich zu γ (N_2O_5 auf Eis) = 0.054 ± 0.016 (2.5×10^{14} [cm^{-3}]) und γ (N_2O_5 auf Eis) = 0.074 ± 0.02 (9.8×10^{14} [cm^{-3}]) erhöhte reaktive Aufnahme. Gegenüber der NO_2-Reaktion ergibt sich ein um einen Faktor 80-40 erhöhter reaktiver Aufnahmekoeffizient (γ (NO_2 auf Eis) = $(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ bei 2.9×10^{15} [cm^{-3}]) auf $\gamma = (5.4 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ bei 1.1×10^{16} [cm^{-3}]).

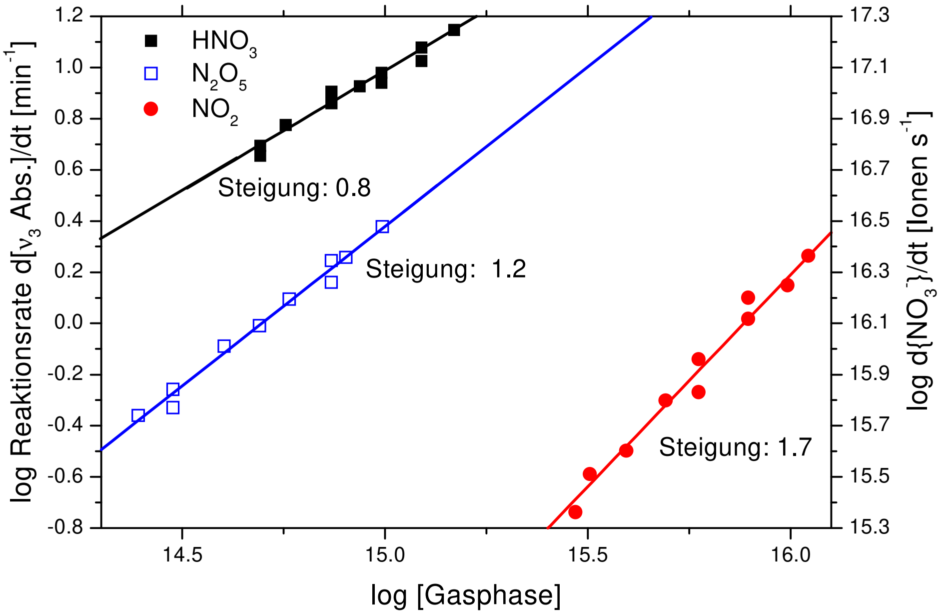


Abbildung 3.57: Vergleich der Reaktivität der Reaktion von Eis mit NO_x und NO_y

3.2.2 Umsetzungen auf amorphen HCl-Hydraten

3.2.2.1 Umsetzung von HNO_3

Qualitative Ergebnisse

Die Umsetzung von gasförmiger HNO_3 auf amorphen HCl-Hydraten (T < 170 K) führt ebenfalls zu der Bildung von amorphen HNO_3-Filmen, charakterisiert sowohl durch die Lage der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe, als auch der Deformationsschwingung von H_3O^+. Der jeweils gebildete amorphe Film weist die ungefähre Zusammensetzung von HNO_3:H_2O = 1:1 bis 1:3 auf, wie der Vergleich mit den DRIFTS-Spektren der Ko-Kondensation reiner, amorpher HNO_3/H_2O-Phasen zeigt.

Abbildung 3.58 zeigt die Produktspektren der Umsetzung von HNO_3(g) auf einem amorphen HCl-Tetrahydrat und auf einem HCl-Dihydrat. Im Vergleich zu „reinen" amorphen HNO_3-Filmen wird die strukturierte OH-Valenzschwingung durch das ursprünglich vorhandene HCl-Hydrat hervorgerufen, welches auch noch in dem umgewandelten Film seinen Beitrag zum DRIFTS-Spektrum liefert. Je größer der Wasseranteil des ursprünglichen HCl-Hydrats, desto größer ist auch der

Wasseranteil des Reaktionsprodukts bei vergleichbaren Konzentrationen von HNO_3(g). Das Tempern des amorphen Reaktionsprodukts führt zu einer Umwandlung in kristalline Phasen der HNO_3.

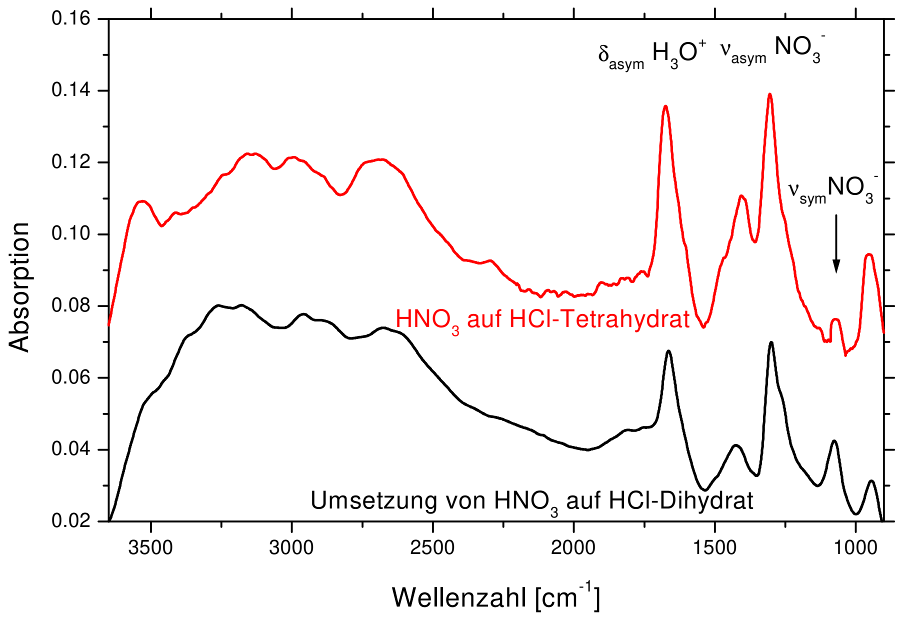


Abbildung 3.58: DRIFTS-Spektren der Reaktionsprodukte der Umsetzung von HNO_3 auf einem HCl-Dihydrat und einem HCl-Tetrahydrat, $[HNO_3] = 2.92 \times 10^{15}$ [cm^{-3}], T = 163 K

Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden zu den Reaktionsprodukten erfolgt in Tabelle 3.23.

Tabelle 3.23: Zuordnung der Absorptionsbanden der Umsetzung von HNO_3 auf amorphen HCl-Hydraten, T = 163 K

Schwingung	**Zuordnung**	**amorphes 1:1 Ko-kondensat**	**Reaktions-produkt**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3270 cm^{-1}	3250 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2690 cm^{-1}	2660 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_3O^+	ν OH	2260 cm^{-1}	
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1678 cm^{-1}	1672 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1440 cm^{-1}	1427 cm^{-1}
		1295 cm^{-1}	1298 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1038 cm^{-1}	1077 cm^{-1}

Kinetische Ergebnisse

In Analogie zu der Ionisation von HNO_3 auf Eisoberflächen zeigen die Umsetzungen auf den verschiedenen amorphen HCl-Hydraten ebenfalls stets eine Reaktion der ersten Ordnung. Allerdings nimmt die Reaktivität der Oberflächen regelmäßig mit dem ansteigenden Wassergehalt der amorphen Phasen zu.

Die nachfolgenden Tabellen 3.24 und 5.1-5.4 (im Anhang, Kapitel 5.3) und Abbildung 3.59, 3.60 zeigen die kinetischen Resultate für die Umsetzung auf den verschiedenen amorphen HCl-Hydraten. Abbildung 3.59 präsentiert die Sequenz der Reaktivität der Umsetzung von HNO_3 auf amorphen HCl-Hydraten im Vergleich zu einer reinen Eisoberfläche. Es wird die gleichmäßige Zunahme der Reaktivität mit wachsenden Wasseranteil der Phasen offenbar, wobei die Reaktion auf einem HCl-Monohydrat gegenüber der Eisreaktion lediglich um einen Faktor 2 vermindert ist, was auch in der Auftragung der jeweiligen reaktiven Aufnahmekoeffizienten verdeutlicht wird (Abbildung 3.60).

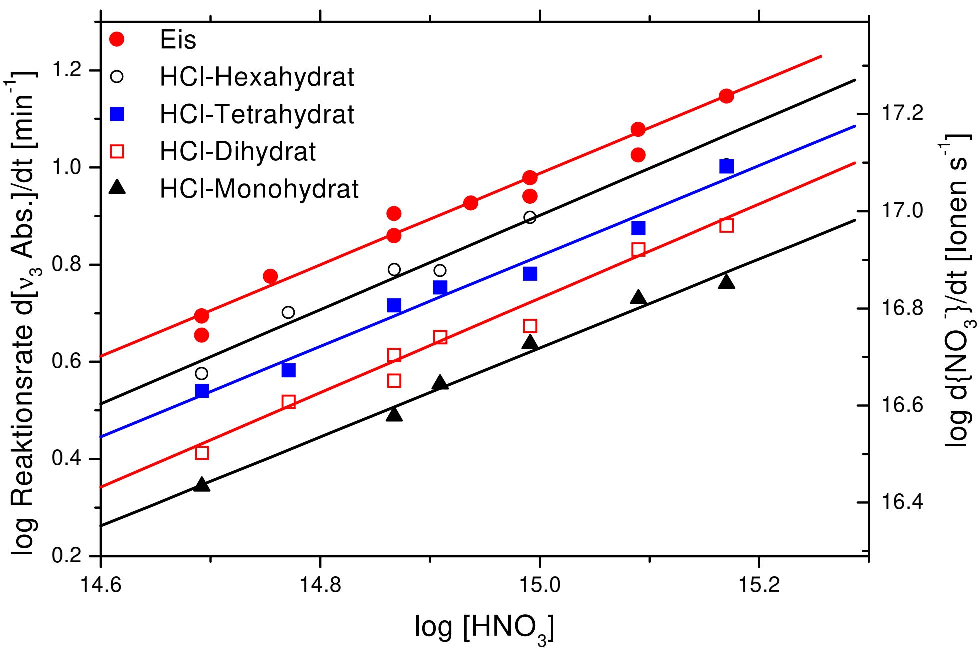


Abbildung 3.59: Auftragung der Reaktionsrate gegen die Gasphasenkonzentration für die Reaktion von HNO_3 mit verschiedenen HCl-Hydraten im Vergleich zu Eisoberflächen, T = 163 K

Die Reaktivität der einzelnen Phasen nimmt konstant um einen Faktor 1.2 pro Hydrat in der Reihe Monohydrat < Dihydrat < Tetrahydrat < Hexahydrat < Eis zu (Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: Vergleich der Reaktionsraten der Umsetzung von HNO_3 auf verschiedenen HCl-Hydraten und auf Eis, $[HNO_3] = 9.7 \times 10^{14}$ [cm^{-3}]

Phase	MonoH	DiH	TetraH	HexaH	Eis
Reaktionsrate d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	4.20	5.32	6.52	7.9	9.58
Verhältnis der Reaktionsraten	1	1.3	1.5	1.9	2.2

Die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten aus der kalibrierten Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte für die Reaktion von HNO_3 auf den verschiedenen Phasen zeigen die Tabellen 5.1-5.4 im Anhang.

Der reaktive Aufnahmekoeffizient ist bei einer Reaktion der ersten Ordnung unabhängig von der Gasphasenkonzentration, was mit Abbildung 3.60 bestätigt wird.

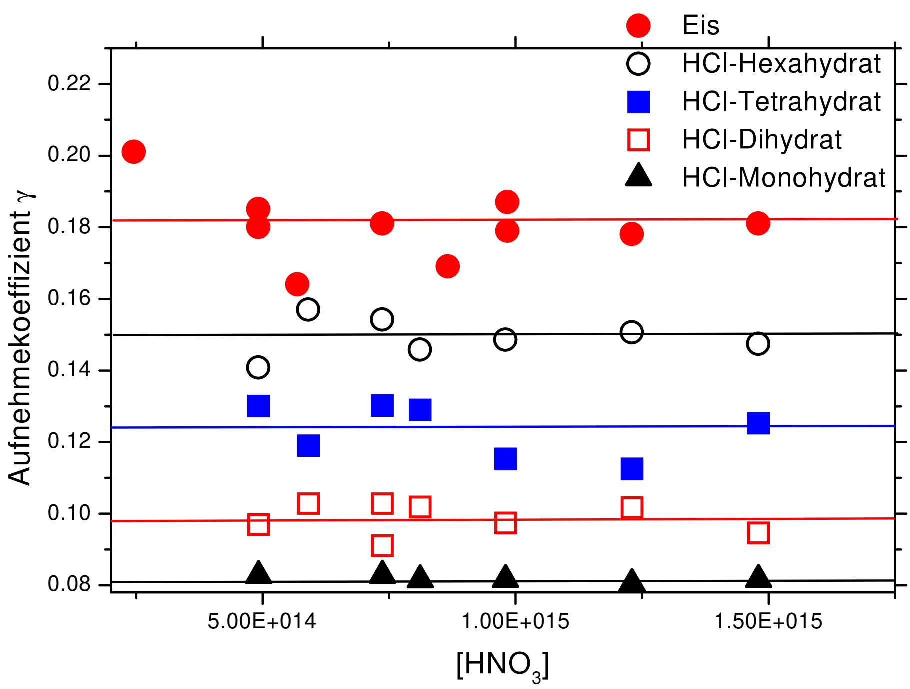


Abbildung 3.60: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahme von HNO_3 auf verschiedenen HCl-Hydraten und auf Eis, T = 163 K

Für die reaktiven Aufnahmekoeffizienten von HNO_3 ergeben sich somit folgende Mittelwerte:

- HCl-Monohydrat: $(8.1 \pm 2.5) \times 10^{-2}$
- HCl-Dihydrat: $(9.8 \pm 2.9) \times 10^{-2}$
- HCl-Tetrahydrat: $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
- HCl-Hexahydrat: $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-1}$

Der geringe Unterschied in der Reaktivität der Umsetzung von HNO_3 auf einer reinen Eisoberfläche (γ = 0.18 $\pm$ 0.05) im Vergleich zu einem amorphen HCl-Monohydrat liegt in der hohen Reaktivität der HNO_3, d.h. in ihrer grossen Tendenz zu adsorbieren und zu hydrolysieren, begründet. Eine grosse Reaktivität führt zu einer geringen Selektivität. Wie nachfolgend gezeigt wird, zeichnet sich die Reaktion von N_2O_5 auf festen Oberflächen dagegen durch eine geringere Reaktivität und dementsprechend durch eine größere Selektivität aus.

3.2.2.2 Umsetzung von N_2O_5

Qualitative Ergebnisse

Die Umsetzung von N_2O_5 auf amorphen HCl-Hydraten (T = 160 K) führt zunächst zu amorphen HNO_3-Filmen, die sich dann bei einer Temperaturerhöhung, im Anschluss an die chemische Sättigung der ν_3-Bande, je nach Zahl des gebundenen Wasseranteils in kristalline HNO_3-Phasen umwandeln.
Die folgende Abbildung 3.61 zeigt die DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Reaktion von N_2O_5 auf einem amorphen HCl-Hexahydrat. Der resultierende, amorphe Film wird wieder durch die Absorptionsbanden der Nitratgruppe und der Hydroniumgruppe bestimmt. Der entstehende HNO_3-Film wird den Wasseranteil des ursprünglichen HCl-Hydrats als stärkere Säure vermindern, so dass letztlich ein ternäres System $HCl/HNO_3/H_2O$ entsteht und HCl- bzw. HNO_3-Hydrate nebeneinander vorliegen. Allerdings kann aufgrund der dominierenden Nitratbanden bzw. der dominierenden Absorptionen des HNO_3/H_2O-Films die Umwandlung des HCl-Films nicht beobachtet werden.

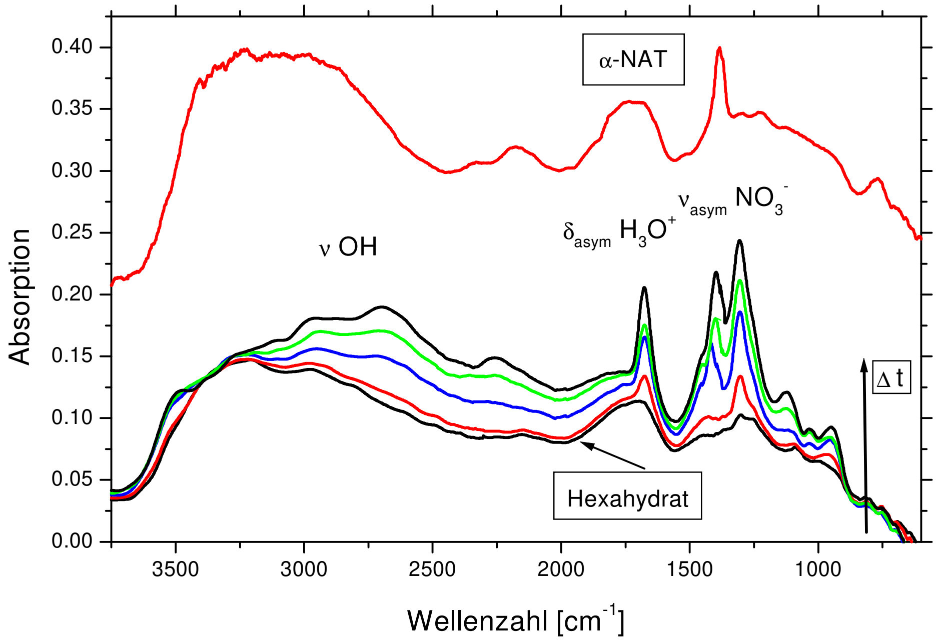


Abbildung 3.61: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von N_2O_5 auf einem amorphen HCl-Hexahydrat bei T = 160 K und anschließender Erwärmung auf T = 173 K (rot)

Bei einer Temperaturerhöhung auf T = 173 K wandelt sich der amorphe Film in α-NAT, skizziert durch die typische Gestalt und Bandenlage der Absorptionsbanden, um.

Die entsprechende Umsetzung von HNO_3 auf einem amorphen HCl-Tetrahydrat führt nach abschließender Erwärmung auf T = 178 K zu der Umwandlung in NAD (Abbildung 3.62), gekennzeichnet durch die Dublettaufspaltung der ν_3-Schwingung und der ν_1-Schwingung der Nitratgruppe. Die Umsetzung von N_2O_5 auf einem amorphen HCl-Monohydrat und HCl-Dihydrat (Abbildung 3.63) führen nach Tempern der zunächst entstehenden amorphen HNO_3/H_2O-Filme zu NAM.

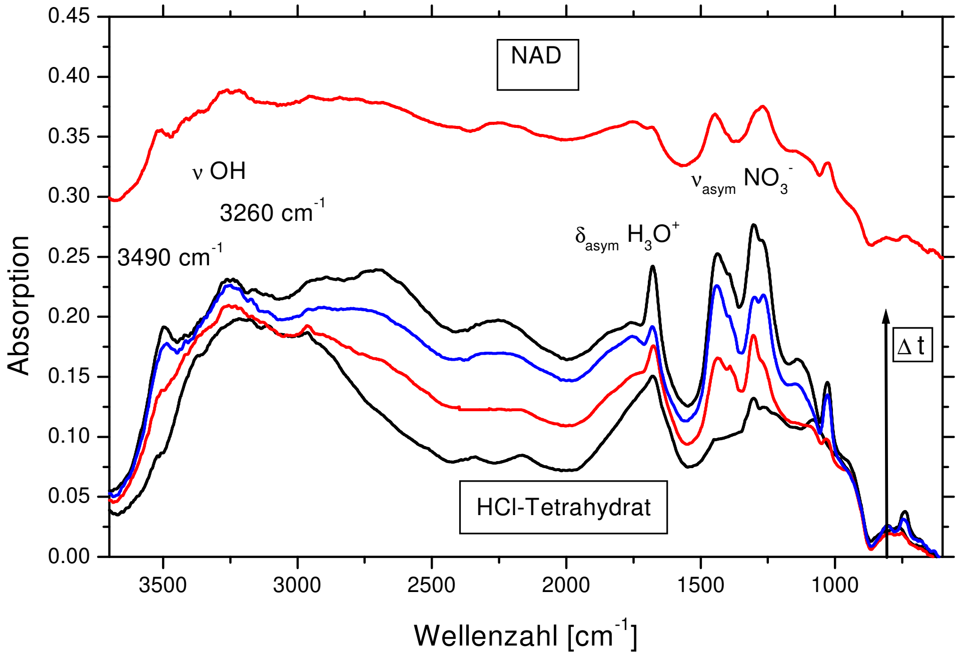


Abbildung 3.62: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von N_2O_5 auf einem amorphen HCl-Tetrahydrat bei T = 160 K und anschließender Erwärmung auf T = 178 K (rot)

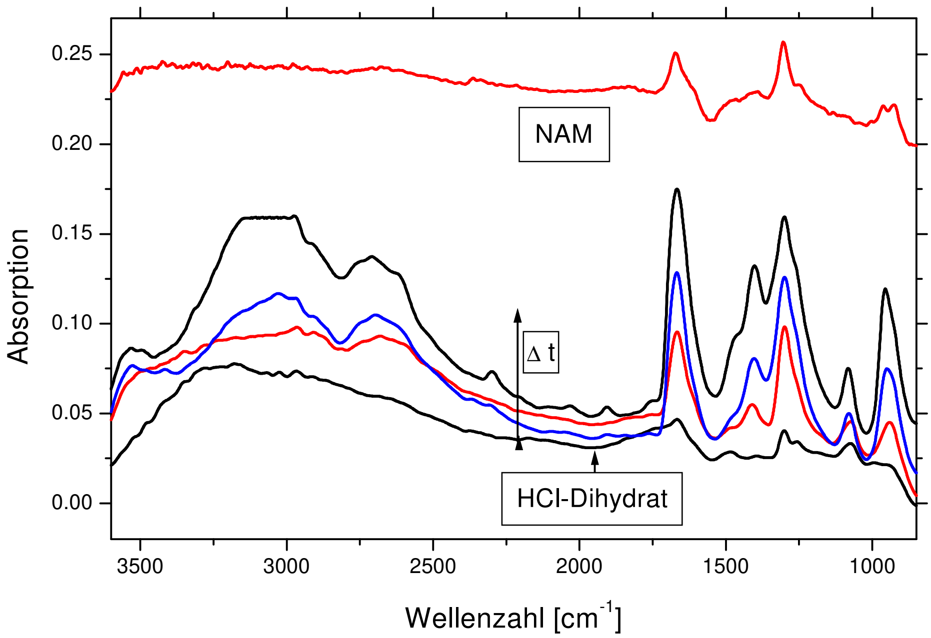


Abbildung 3.63: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von N_2O_5 auf einem amorphen HCl-Dihydrat bei T = 160 K und anschließender Erwärmung auf T = 173 K (rot)

Tabelle 3.25 stellt die Absorptionsbanden der kristallinen Phasen nach dem Tempern mit den reinen Ko-Kondensaten vergleichend gegenüber.

Tabelle 3.25: Vergleichende Übersicht der Absorptionsbanden der gebildeten Reaktionsprodukte der Umsetzung von N_2O_5 auf HCl-Hydraten nach abschließenden Tempern der Ko-Kondensate und der reinen NAM-, NAD- und α-NAT-Phasen

NAM	**Reaktions-produkt**	**NAD**	**Reaktions-produkt**	**α-NAT**	**Reaktions-produkt**
		3430 cm^{-1}	3490 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	3425 cm^{-1}
		3240 cm^{-1}	3260 cm^{-1}	3212 cm^{-1}	
2670 cm^{-1}	2690 cm^{-1}	2700 cm^{-1}	2750 cm^{-1}		
2240 cm^{-1}	2218 cm^{-1}	2230 cm^{-1}	2250 cm^{-1}	2220 cm^{-1}	2213 cm^{-1}
1675 cm^{-1}	1675 cm^{-1}	1740 cm^{-1}	1735 cm^{-1}	1750 cm^{-1}	1735 cm^{-1}
1120 cm^{-1}	1120 cm^{-1}	1120 cm^{-1}	1150 cm^{-1}	1120 cm^{-1}	1160 cm^{-1}
1290 cm^{-1}	1300 cm^{-1}	1430 cm^{-1}	1440 cm^{-1}	1392 cm^{-1}	1387 cm^{-1}
		1270 cm^{-1}	1270 cm^{-1}		
820 cm^{-1}	840 cm^{-1}	1026 cm^{-1}	1030 cm^{-1}	870 cm^{-1}	870 cm^{-1}
720 cm^{-1}		750 cm^{-1}			

In der Umsetzung von N_2O_5 mit HCl-Hydratoberflächen ist aber nicht nur die Bildung fester Reaktionsprodukte zu erwarten. Sie sollte auch zu der Bildung von Nitrylchlorid als gasförmiges Reaktionsprodukt führen [Quinnlan et al. 1990, Tolbert et al. 1988], was experimentell auch bestätigt werden kann (Reaktion 3.9).

$$N_2O_5 + HCl(s) \rightarrow ClNO_2(g) + HNO_3(s) \qquad [3.9]$$

$$\text{bzw. } NO_2^+(s) + Cl^-(s) \rightarrow ClNO_2(g) \qquad [3.10]$$

Entsprechend der Reaktionsgleichung (Reaktion 3.9) zeigt die Analyse der Gasphase während der Umsetzung (Abbildung 3.64) die Anwesenheit von N_2O_5 und $ClNO_2$. HNO_3, die als festes Reaktionsprodukt vollständig in der festen Phase verbleibt, kann nicht in der Gasphase nachgewiesen werden. Absorptionsbanden von HCl sind ebenfalls nicht im Absorptionsspektrum anzutreffen, wobei anzumerken ist, dass HCl auch mit überschüssigen N_2O_5 reagieren kann und auch in einer Gasphasenreaktion (eingeleitet durch Wandeffekte, adsorbierte HCl) $ClNO_2$ erzeugen kann.

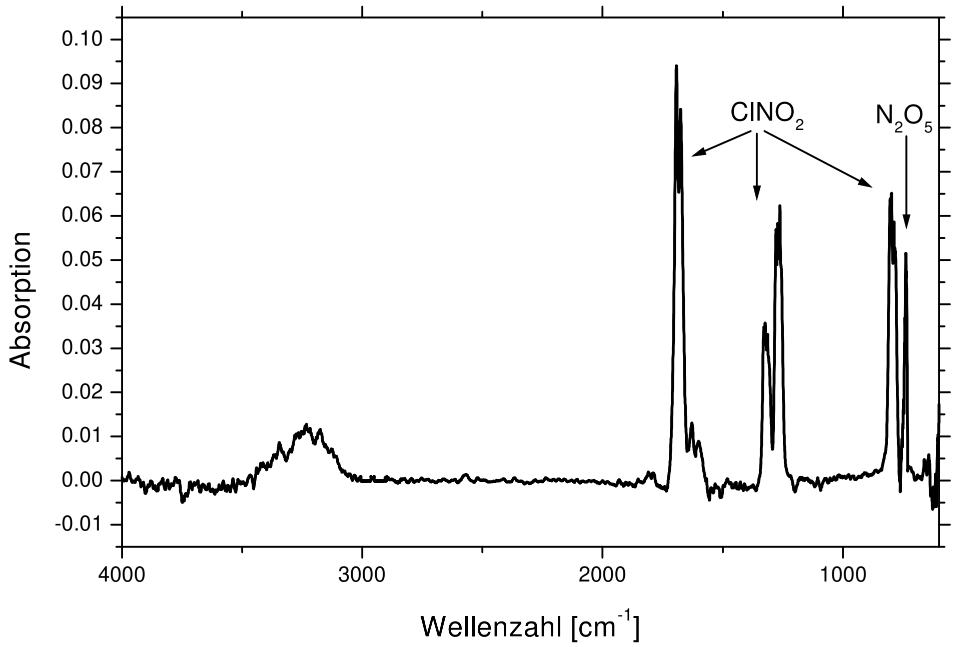


Abbildung 3.64: Gasphasenspektrum der Produkte nach der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit amorphen HCl-Hydraten

Der Vergleich der Absorptionsbanden mit der Reinsubstanz zeigt deutlich die Bildung von $ClNO_2$ (Tabelle 3.26).

Tabelle 3.26: Bandennachweis der Gasphasenreaktionsprodukte der heterogenen Reaktion N_2O_5 + HCl-Hydrat → Produkte im Vergleich mit den Reinsubstanzspektren von $ClNO_2$(g) und cis-ClONO(g) bzw. trans-ClONO(g)

Produkt-banden	**$ClNO_2$**	**Zuordnung**	**cis-ClONO**	**trans-ClONO**	**Zuordnung**
1685 cm^{-1}	1685 cm^{-1}	ν_4: ν_{asym} (NO_2)	1715 cm^{-1}	1754 cm^{-1}	ν_1: ν (N=O)
1322 cm^{-1}	1324 cm^{-1}	$2\nu_6$ (Fermi-Res. mit ν_1)			
1265 cm^{-1}	1264 cm^{-1}	ν_1: ν_{sym} (NO_2)	850 cm^{-1}	855 cm^{-1}	ν_2: δ (ONO)
792 cm^{-1}	790 cm^{-1}	ν_2: δ (ONO)	690 cm^{-1}	662 cm^{-1}	ν_3: ν (ClO)

Die Umsetzung führt demnach zu $ClNO_2$ und nicht zu cis-ClONO und trans-ClONO als gasförmiges Reaktionsprodukt, deren Lage der Absorptionsbanden sich signifikant von $ClNO_2$ unterscheiden (Tabelle 3.26).

Kinetische Ergebnisse

In allen Fällen der Reaktion von N_2O_5 mit HCl-Hydraten zeigen die Umsetzungen eine gebrochene Reaktionsordnung, was erneut als Hinweis auf die Abreaktion von N_2O_5 mit H_3O^+ und den Folgereaktionen zu werten ist. Im Vergleich zu der Umsetzung auf reinen Eisoberflächen ergibt sich eine direkte Reaktion von N_2O_5 mit einer aziden Oberfläche. Da Hydroniumionen der amorphen HCl-Filme als Reaktionspartner vorliegen, ist zu erwarten, dass die Hydrolyse von N_2O_5 mit dem Wasseranteil der HCl-Phasen nur eine geringe Rolle spielen dürfte. Ein weiterer Unterschied zu der reinen Eisreaktion liegt in der Bildung des gasförmigen Reaktionsprodukts $ClNO_2$, so dass sich die einleitende Reaktion der Umsetzung folgendermaßen darstellt.

$$N_2O_5 + H_3O^+ + Cl^- \rightarrow HONO_2 + H_2O + NO_2^+ + Cl^- \qquad [3.11]$$

Die intermediär gebildeten Nitrylkationen, deren Existenz spektroskopisch nachgewiesen werden kann, können entweder durch Re-Kombination mit dem Chloridionen Nitrylchlorid (Reaktion 3.12) bilden und desorbieren oder mit dem gebildeten Wasseranteil, mit abschließender Ionisation der gebildeten Salpetersäure, weiterreagieren (Reaktion 3.13 und 3.14).

$$NO_2^+ + Cl^- \rightarrow ClNO_2(g) \qquad [3.12]$$

$$NO_2^+ + 2\ H_2O \rightarrow HONO_2 + H_3O^+ \qquad [3.13]$$

$$H_2O + HONO_2 \rightarrow H_3O^+ + NO_3^- \qquad [3.14]$$

Da die kinetische Auswertung eine Reaktionsordnung > 1 ergibt, müssen somit auch die direkte Hydrolyse von N_2O_5 und in einem deutlich größeren Ausmaß die Reaktion des Nitrylkations mit dem erzeugten, oder durch die Reaktions-, Adsorptionswärme freigesetzten H_2O-Anteil an der chemische Umsetzung beteiligt sein.

Abbildung 3.65 zeigt die ermittelten Reaktionsordnungen auf den verschiedenen amorphen HCl-Phasen im Vergleich zu der Eisreaktion.

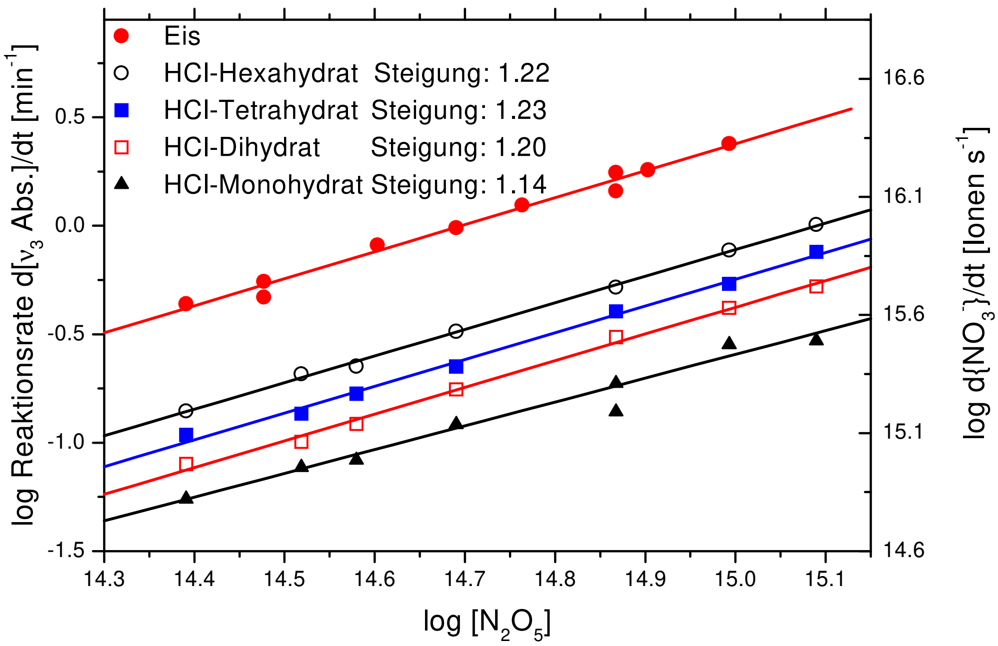


Abbildung 3.65: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die N_2O_5-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung, T = 163 K

In der heterogenen Reaktion mit N_2O_5 steigt die Reaktivität der einzelnen Phasen konstant um einen Faktor 1.4-1.6 pro Hydrat in der Reihe Monohydrat < Dihydrat < Tetrahydrat < Hexahydrat (Tabelle 3.27) an.

Tabelle 3 27: Vergleich der Reaktionsraten für die Reaktion von N_2O_5 auf verschiedenen HCl-Hydraten, T = 163 K, $[HNO_3] = 9.7 \times 10^{14}$ [cm^{-3}]

Phase	MonoH	DiH	TetraH	HexaH	Eis
Reaktionsrate d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	0.25	0.42	0.56	0.78	2.4
relatives Verhältnis der Reaktionsraten	1	1.6	2.2	3.1	9.6

Die Eisreaktion ist gegenüber der Umsetzung auf einem amorphen HCl-Monohydrat um einen Faktor 10, gegenüber der Umsetzung auf einem amorphen HCl-Hexahydrat um einem Faktor 3.1 beschleunigt.

Die Zunahme der Reaktivität der Umsetzung durch einen ansteigenden Wasseranteil zeigen auch *ab initio* und DFT-Berechnungen des Systems [McNamara, Hillier 2000]. In diesem Fall wurde zu einem Ein-Wassermolekül-Cluster (N_2O_5 + HCl $\times$ H_2O) ein zweites Molekül H_2O eingefügt, dass selbst nicht direkt an der Umsetzung beteiligt ist, sondern nur einen katalytischen Einfluss in einer zweiten Solvatationshülle ausübt (N_2O_5 + HCl $\times$ $(H_2O)_2$). Die Anwesenheit des Wassermoleküls führt zu einer Veränderung der Übergangszustände, so dass sich im Vergleich zu der Reaktion von N_2O_5 mit HCl (kein Wasseranteil) eine deutliche Verminderung der Energiebarrieren der Produktbildung ergibt. Auch der Einfluss eines zweiten Wassermoleküls wirkt sich vermindernd auf die Energiebarrierenhöhe aus.

Die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten erfolgt in Tabelle 5.5-5.8 im Anhang. Entsprechend der ermittelten Reaktionsordnung nimmt somit der reaktive Aufnahmekoeffizient als Funktion der Gasphasenkonzentration des Reaktanden zu (Abbildung 3.66) und bestätigt zusätzlich die Interpretation des Reaktionsmechanismus.

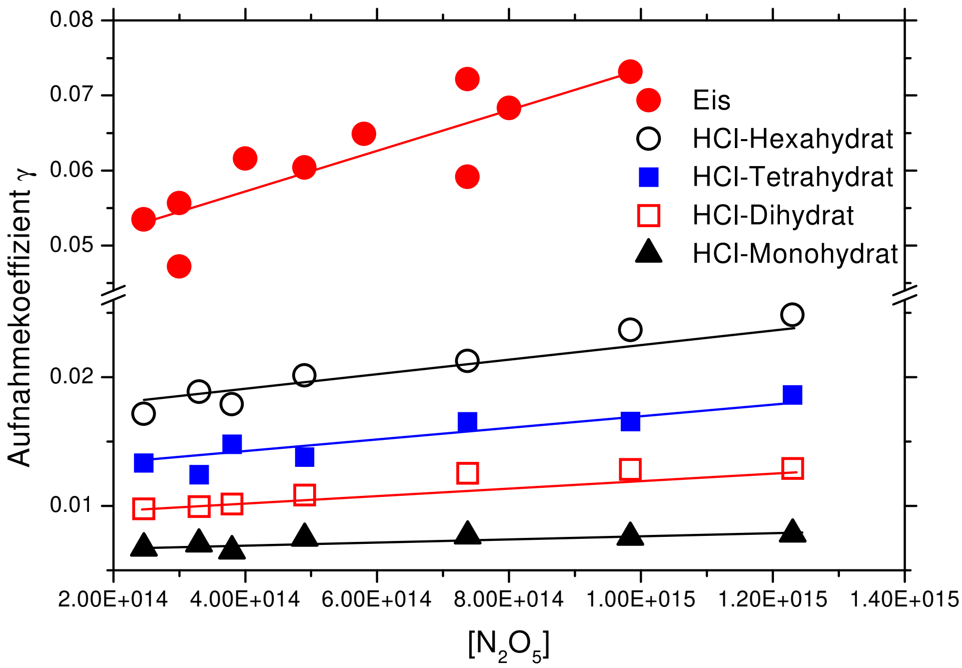


Abbildung 3.66: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten in der Umsetzung von N_2O_5 auf HCl-Hydraten, T = 163 K

Innerhalb des betrachteten Konzentrationsintervalls ergeben sich daher folgende Werte des reaktiven Aufnahmekoeffizienten (Tabelle 3.28). Ein Literaturvergleich ist kaum möglich, da bislang nur ein Wert ohne eine genauere Angabe der vorliegenden HCl-Phase publiziert ist. Tolbert et al. [Tolbert et al. 1988] bestimmten ein Wert von $\gamma > 3\ 10^{-3}$ mit Hilfe der Knudsen-Zelle bei einer 7-14% HCl-Oberfläche. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten.

Tabelle 3.28: Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf verschiedenen HCl-Hydraten bei T = 163 K, $[N_2O_5] = 2.5 \times 10^{14}$-$1.2 \times 10^{15}$ [cm^{-3}]

Oberfläche	Aufnahmekoeffizienten
MonoH	$(6.6 \pm 1.9) \times 10^{-3}$ - $(7.9 \pm 2.3) \times 10^{-3}$
DiH	$(9.8 \pm 2.9) \times 10^{-3}$ - $(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
TetraH	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ - $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
HexaH	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ - $(2.5 \pm 0.8) \times 10^{-2}$

3.2.2.3 Umsetzung von NO_2

Qualitative Ergebnisse

Die Reaktion von NO_2 auf amorphen HCl-Hydraten führt ebenfalls zu amorphen HNO_3-Filmen. Da NO_2 im Vergleich zu N_2O_5 und HNO_3 deutlich weniger reaktiv ist, ergibt sich aber ein geringerer Umwandlungsgrad des ursprünglichen Filmes, so dass sich nach Tempern der amorphen Phasen keine kristallinen Phasen der HNO_3 erzeugen lassen. Aus der geringen Reaktivität von NO_2 folgt stets ein hoher Wasseranteil der gebildeten amorphen HNO_3/H_2O-Filme von ca.1:3. Strukturen, die auf einen 1:1 Film hindeuten (eine starke Absorptionsbande bei 2700 cm^{-1}), lassen sich in den DRIFTS-Spektren dieser Umsetzung nicht beobachten. Die erhaltenen DRIFTS-Spektren zeigen somit auch noch Eigenschaften der ursprünglichen HCl-Filme. Abbildung 3.67 zeigt ebenfalls deutlich die Adsorption von N_2O_4 auf der festen Oberfläche, so dass sich wieder eine zweite Ordnung erwarten läßt, was experimentell bestätigt wird. Die Bandenzuordnung erfolgt in Tabelle 3.29.

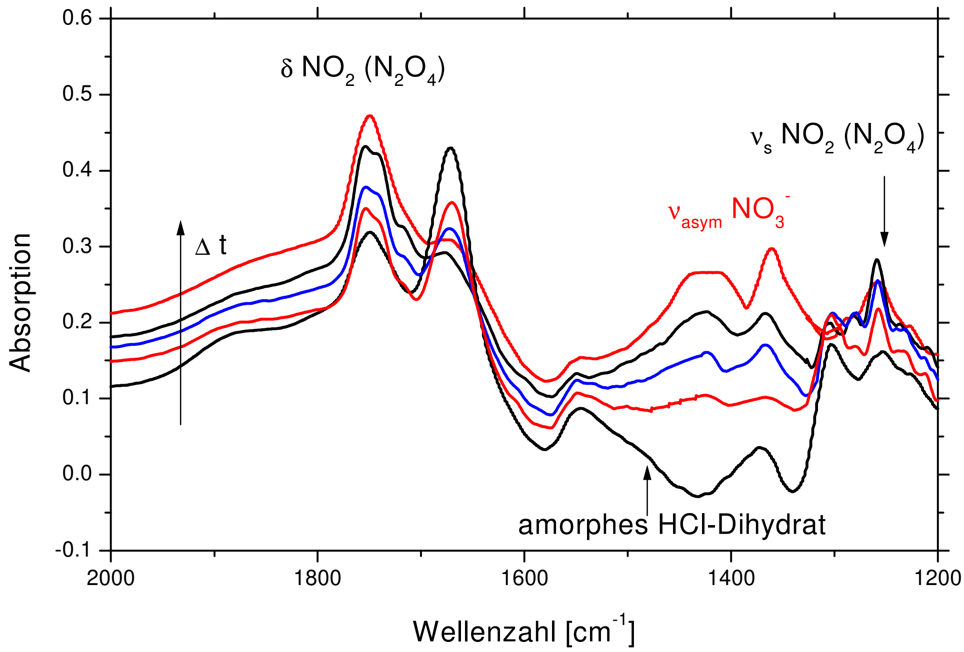


Abbildung 3.67: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von NO_2(g) auf einem HCl-Dihydrat, T = 160 K

Tabelle 3.29: Zuordnung der Absorptionsbanden der festen Reaktionsprodukte in der Umsetzung von NO_2 auf einem HCl-Dihydrat, T = 163 K

Schwingung	Zuordnung	Reaktions-produkt	amorphes 1:3 Ko-Kondensat
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3250 cm^{-1}	3240 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1672 cm^{-1}	1673 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1430 cm^{-1}	1434 cm^{-1}
		1320 cm^{-1}	1310 cm^{-1}
ν_2 N_2O_4	δ NO_2 (N_2O_4)	1751 cm^{-1}	
ν_1 N_2O_4	ν_{sym} NO_2 (N_2O_4)	1250 cm^{-1}	
ν_2 H_3O	ν_{asym} H_3O^+ (HCl-Hydrat)	1086 cm^{-1}	
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1040 cm^{-1}	1034 cm^{-1}

Der entstehende amorphe HNO_3/H_2O-Film vermindert wiederum den Wasseranteil des ursprünglichen HCl-Hydrats, was aber spektroskopisch aufgrund der Überlagerung der Absorptionsbanden nicht verfolgt werden kann.
Es ist aber auch zu erwarten, dass ein Teil der HCl verdampft und in der Bildung eines gasförmigen Reaktionsprodukts verbraucht wird.
Die Reaktion erfolgt wieder über die Adsorption von N_2O_4, gefolgt von einer geschwindigkeitsbestimmenden Hydrolyse. Absorptionsbanden der Nitritgruppe lassen sich im Gegensatz zu der Reaktion von NO_2(g) auf Eisoberflächen allerdings nicht beobachten, bzw. können aufgrund der Überlagerung der Absorptionsbanden von N_2O_4 und der amorphen HCl-Hydrate nicht dekonvuliert werden. Nach einem Stopp der Gaszufuhr erfolgt ebenso wie bei der Eisreaktion eine Abreaktion der Absorptionsbanden von N_2O_4, was eindeutig auf die Adsorption von N_2O_4 als einleitenden Schritt der heterogenen Reaktion hinweist.
Die Umsetzung führt in der festen Phase zum Aufbau von amorphen Phasen der HNO_3 über eine Disproportionierung des gasförmig zudosierten Analyten. Die Anwesenheit der zum Teil dissoziiert vorliegenden Chloridionen des ursprünglichen, amorphen HCl-Hydrats lässt die Bildung von ClNO erwarten. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$2\,NO_2(g) + HCl(s) + H_2O(s) \rightarrow ClNO(g) + H_3O^+(s) + NO_3^-(s) \qquad [3.15]$$

Das Gasphasenspektrum (Abbildung 3.68) zeigt eindeutig die Anwesenheit von ClNO. Seine Bildung ist daher als ein eindeutiger Hinweis auf die Disproportionierung von NO_2 zu HNO_3 und HONO zu werten, da die ClNO-Bildung ausschließlich über die Reaktion der salpetrigen Säure mit fester HCl erfolgen kann.

$$NO^+(s) + Cl^-(s) \rightarrow NOCl(g) \qquad [3.16]$$

ClNO zeigt eine scharfe Absorptionsbande mit einem leichten Doppelpeak bei 1800 cm^{-1}, die der ν_1-Schwingung von ClNO zugeordnet werden kann [Janowski et al. 1977].

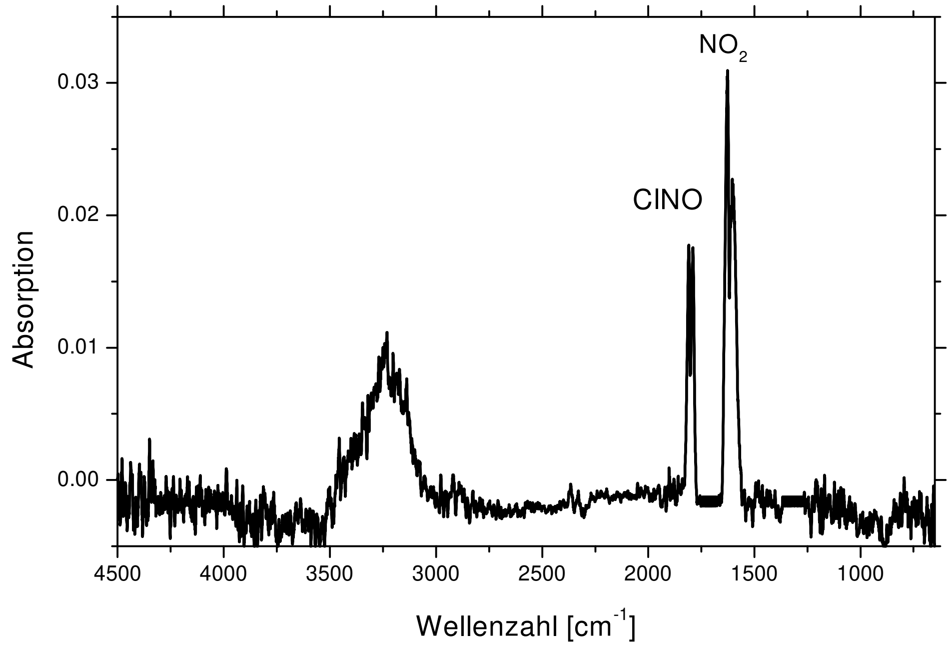


Abbildung 3.68: Gasphasenspektrum der Produkte nach der Umsetzung von NO_2 auf HCl-Hydraten, T = 163 K

Kinetische Ergebnisse

In Abbildung 3.69 ist die experimentelle Ermittlung der Reaktionsordnung durch Variation der Reaktandenkonzentration in der Gasphase für die untersuchten amorphen Oberflächen HCl-Monohydrat, HCl-Dihydrat, HCl-Tetrahydrat, HCl-Hexahydrat bei T = 160 K, im Vergleich zu der Umsetzung auf einer reinen Eisoberfläche dargestellt.

In allen Fällen ergibt sich eine Reaktionsordnung von nahezu 2. Darüber hinaus steigen die Reaktionsraten mit wachsenden Wasseranteil (Faktor 1.2-1.5 pro Hydrat) der amorphen Filme an (Tabelle 3.30).

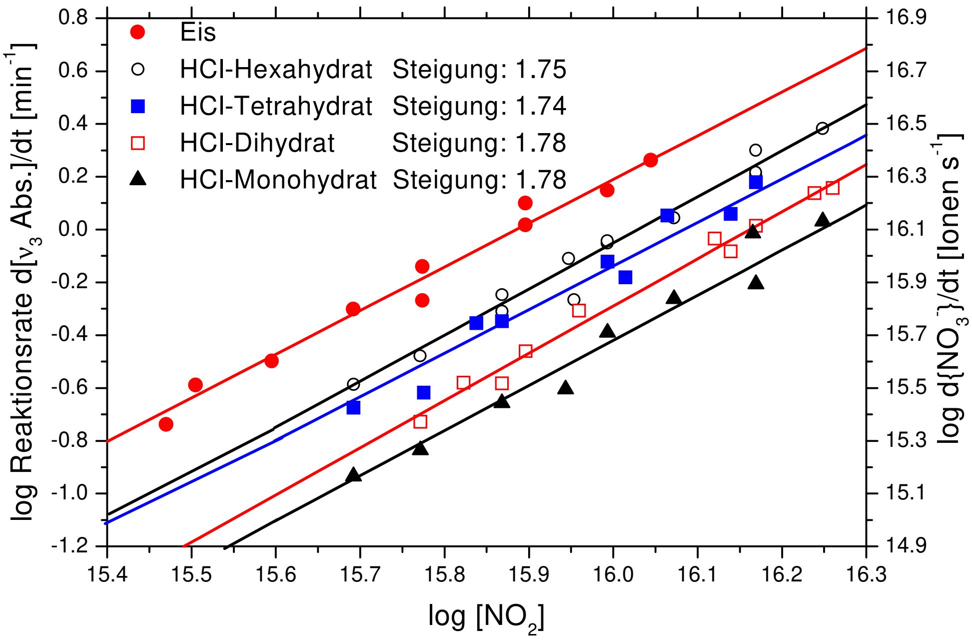


Abbildung 3.69: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsraten gegen die NO_2(g)-Konzentrationen zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzungen von NO_2 auf amorphen HCl-Hydraten, T = 163 K

Tabelle 3.30: Vergleich der Reaktionsraten der Umsetzung von NO_2 auf verschiedenen HCl-Hydraten, T = 163 K, $[NO_2] = 4.92 \times 10^{15}$ [cm^{-3}]

Phase	MonoH	DiH	TetraH	HexaH	Eis
Reaktionsrate. d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	0.11	0.14	0.23	0.27	0.5
Verhältnis der Reaktionsraten	1	1.3	1.9	2.4	4.5

Die Umsetzung von NO_2(g) auf einer reinen Eisoberfläche ist gegenüber der Reaktion auf einem amorphen HCl-Monohydrat um einen Faktor 4.5, gegenüber der Reaktion auf einem HCl-Hexahydrat um einen Faktor 2 beschleunigt.
Die kinetische Analyse des Absorptions- zu Reaktionszeit-Verhaltens ergibt wiederum eine vorausgehende N_2O_4-Adsorption im Vergleich zu der Hydrolysegeschwindigkeit, d.h. Wachstum der ν_3-Schwingung der Nitratgruppe.
Ein Vergleich des Verhältnisses der Reaktionsrate der N_2O_4-Adsorption zu der abschließenden Hydrolyse als Funktion der Zusammensetzung des amorphen HCl-Films zeigt die folgende Tabelle 3.31.

Die Reaktionsrate der N_2O_4-Adsorption auf der festen Oberfläche ergibt sich aus der N_2O_4-Absorption als Funktion der Zeit.

Tabelle 3.31: Verhältnis der Reaktionsrate der N_2O_4-Adsorptions- zu der Reaktionsrate der Hydrolyse in der Umsetzung von NO_2 auf verschiedenen HCl-Hydraten, T = 163 K, $[NO_2] = 4.9 \times 10^{15}$ [cm^{-3}]

Phase	MonoH	DiH	TetraH	HexaH	Eis
Reaktionsrate der N_2O_4-Adsorption	0.16	0.33	0.77	1.09	1.98
Verhältnis der Reaktionsrate der N_2O_4 Adsorption zur Hydrolyse	1.4	2.3	3.4	4.1	4.1

Es wird deutlich, dass mit ansteigender HCl-Konzentration, also ansteigendem pH-Wert, nicht nur die Hydrolyse sondern auch die Adsorption von N_2O_4 vermindert wird (ca. um einen Faktor 1.4 pro Hydrat). Der Hydratwasseranteil beeinflusst nicht nur die Reaktionsrate der Hydrolyse sondern auch die Reaktionsrate der Adsorption von N_2O_4 an der Oberfläche, die mit steigender HCl-Konzentration der festen Phase vermindert wird. Das Verhältnis der Reaktionsraten der N_2O_4-Adsorption zur Hydrolyse ist bei einem amorphen HCl-Monohydrat um einen Faktor 3 gegenüber dem entsprechendem Verhältnis an einer reinen Eisoberfläche vermindert. Währenddessen ist bei dem amorphen HCl-Hexahydrat der Hydratwasseranteil bereits so gross, dass keine Veränderung des Adsorptions zu Hydrolyse Verhältnisses im Vergleich zu einer reinen Eisoberfläche auftritt.

Die im Anhang aufgeführten Tabellen 5.9-5.12 zeigen die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten aus der kalibrierten Bildungsrate der ν_3-Schwingung der Nitratgruppe. Die berechneten Aufnahmekoeffizienten im Vergleich zu der Eisreaktion zeigt Abbildung 3.70. Die Reaktionsordnung von 2 äussert sich auch in dieser Abbildung in einer deutlichen Zunahme der reaktiven Aufnahme mit ansteigender Gasphasenkonzentration des Reaktanden. Die nachstehende Tabelle 3.32 spiegelt die ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten in dem untersuchten Konzentrationsbereich des Reaktanden NO_2 wieder.

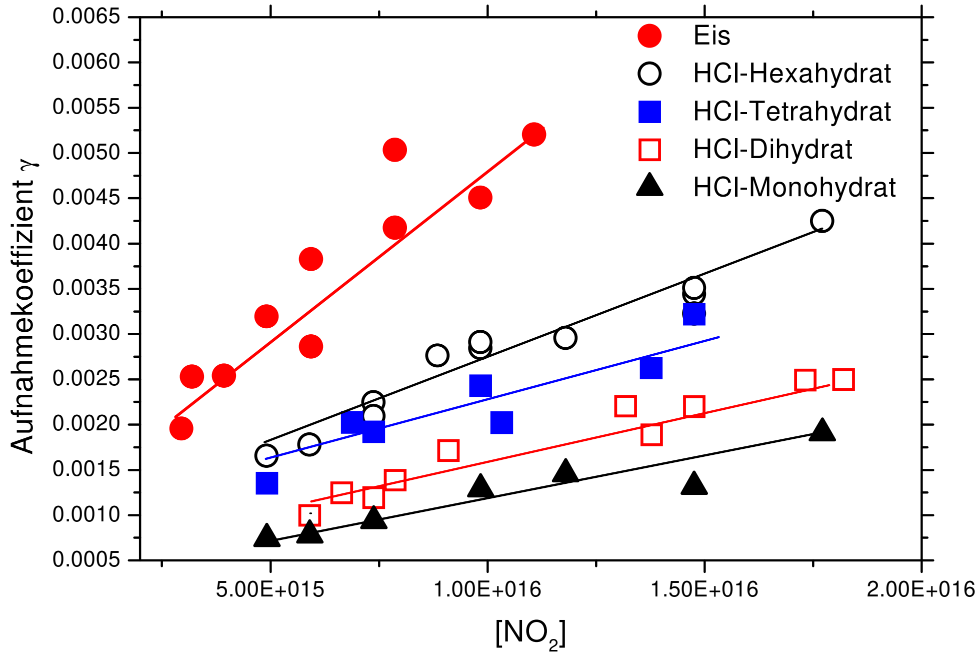


Abbildung 3.70: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten in der Umsetzung von NO_2 auf verschiedenen HCl-Hydraten, T = 163 K

Tabelle 3.32: Ermittelte reaktive Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von NO_2 auf verschiedenen amorphen HCl-Hydraten, T = 163 K

Oberfläche	**Aufnahmekoeffizient**
MonoH	$(7.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ - $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
DiH	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ - $(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$
TetraH	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ - $(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
HexaH	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ - $(4.0 \pm 1.2) \times 10^{-3}$

Sowohl die kinetische als auch die qualitative Analyse belegen somit den zweistufigen Reaktionsmechanismus über eine die Reaktion einleitende Adsorption von N_2O_4 an der HCl-Oberfläche, gefolgt von der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrolyse.

3.2.2.4 Vergleichende Betrachtung der Umsetzungen auf amorphen HCl-Oberflächen

Die betrachteten Umsetzungen führen zu identischen festen Reaktionsprodukten wie die analogen Reaktionen auf reinen Eisoberflächen. Die HNO_3-Reaktion auf HCl-Oberflächen folgt wie die Eisreaktion einer Kinetik der ersten Ordnung, wie es bei der Ionisation eines gasförmigen Reaktanden auf einer festen Oberfläche zu erwarten ist. Die unterschiedliche Zusammensetzung der HCl-Oberflächen wirkt sich lediglich auf die Reaktivität der Phasen, nicht aber auf die Reaktionsprodukte der heterogenen Reaktion aus.

Die Umsetzung mit Distickstoffpentoxid zeigt ebenfalls wie die Eisreaktion eine Reaktionsordnung > 1. Allerdings ergibt sich ein entscheidender Unterschied durch die Bildung des gasförmigen Reaktionsproduktes, gekoppelt mit der selbstkatalysierten Hydrolyse von N_2O_5.

Abbildung 3.71 stellt schematisch die Bildung des gasförmigen Reaktionsproduktes und die Bildung der festen Reaktionsprodukte bzw. deren weitere Reaktion vor:

- Reaktion von NO_2^+ mit H_2O
- Reaktion zu $ClNO_2(g)$
- Weiterreaktion von gebildeten H_3O^+-Ionen mit N_2O_5 (das Reaktionsprodukt H_3O^+ steht für die direkte Umsetzung mit N_2O_5 zur Verfügung)
- Ionisation der gebildeten HNO_3

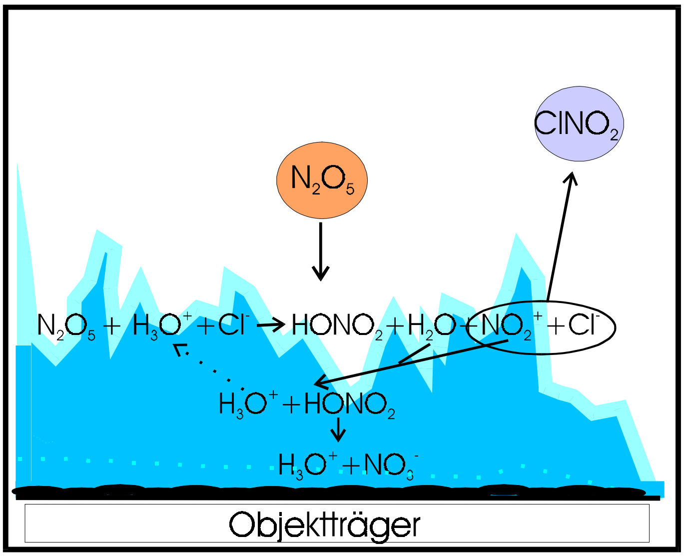


Abbildung 3.71: Modell der Reaktion von N_2O_5 auf HCl-Hydraten

Die Analyse der NO_2-Reaktion zeigt, dass sie erneut über die Adsorption von N_2O_4, gefolgt von der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrolyse, erfolgt.

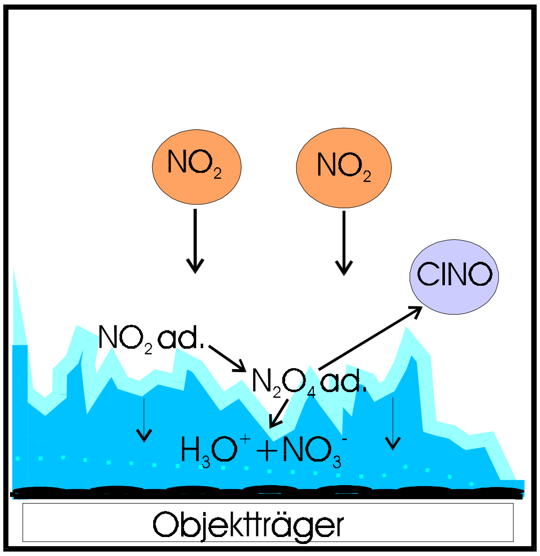


Abbildung 3.72: Modell der Reaktion von NO_2 auf HCl-Hydraten

In Anwesenheit von HCl-Oberflächen erfolgt die Bildung eines gasförmigen Reaktionsprodukts, ClNO, als signifikanteste Differenz zu der Umsetzung auf reinem Eis.

Ebenso wie in den analogen Umsetzungen mit reinen Eisoberflächen, variiert die Reaktivität mit dem eingesetzten Reaktanden. Bezogen auf die Umsetzungen auf einem HCl-Monohydrat ist die reaktive Aufnahme der HNO_3-Reaktion $\gamma = (8.2 \pm 2.4) \times 10^{-2}$ um einen Faktor 12-10, im Vergleich zu der N_2O_5-Reaktion, γ (N_2O_5) = $(6.6 \pm 1.9) \times 10^{-3}$-$(7.9 \pm 2.3) \times 10^{-3}$, erhöht. Gegenüber der NO_2-Reaktion dominiert die HNO_3-Aufnahme um einen Faktor 50-100 (γ (NO_2) = $(7.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$-$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$). Bei diesem Vergleich muss aber in Betracht gezogen werden, dass die Umsetzungen in verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt wurden, wie in der nachfolgenden Abbildung, die die Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzungen von HNO_3, N_2O_5 und NO_2 auf einem HCl-Monohydrat zeigt, dargestellt ist.

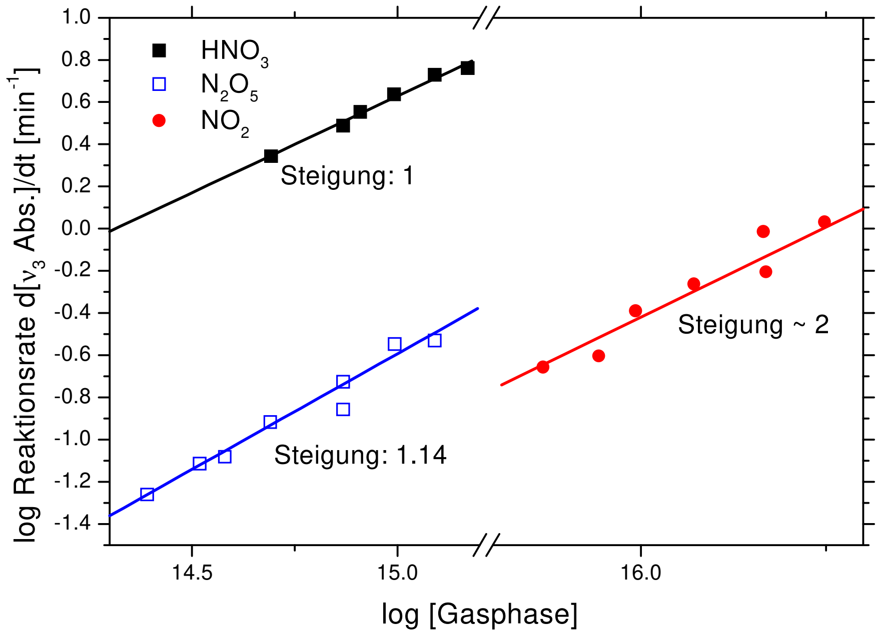


Abbildung 3.73: Auftragung der Reaktionsrate gegen die Gasphasenkonzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnungen der Umsetzungen von HNO_3, N_2O_5 und NO_2 auf einem HCl-Monohydrat, T = 163 K

3.2.3 Umsetzungen auf HNO_3-Oberflächen

3.2.3.1 Umsetzung von N_2O_5

Qualitative Ergebnisse

Die Reaktion von N_2O_5 auf amorphen HNO_3-Oberflächen führt zum Aufbau von amorphen HNO_3-Phasen im Verhältnis HNO_3/H_2O 1:1 als Reaktionsprodukt. Die analoge Umsetzung auf kristallinen Phasen der HNO_3 führt stets zu der Bildung von NAM. Durch die Hydrolyse des reagierenden N_2O_5 wird stets der Wasseranteil der resultierenden Phasen vermindert, so dass die gebildeten Reaktionsprodukte sowohl als amorphe als auch kristalline Phase ein äquivalentes 1:1 H_2O/HNO_3-Verhältnis aufweisen. Da die erzeugten Filme jedoch schon bei Temperaturen höher als T = 173 K merklich abdampfen, blieben somit kinetische Untersuchungen an kristallinen Phasen auf die Reaktionen von N_2O_5 mit NAM und α-NAT beschränkt.

Die Umsetzung von N_2O_5 auf α-NAT führt zu einem deutlichen Wachstum der

Absorptionsbanden von NAM bei 2670 cm^{-1}, 2250 cm^{-1} (ν OH), 1680 cm^{-1} (δ_{asym} H_3O^+), 1299 cm^{-1} (ν_{asym} NO_3^-) und 1120 cm^{-1} (δ_{sym} H_3O^+) (Abbildung 3.74).

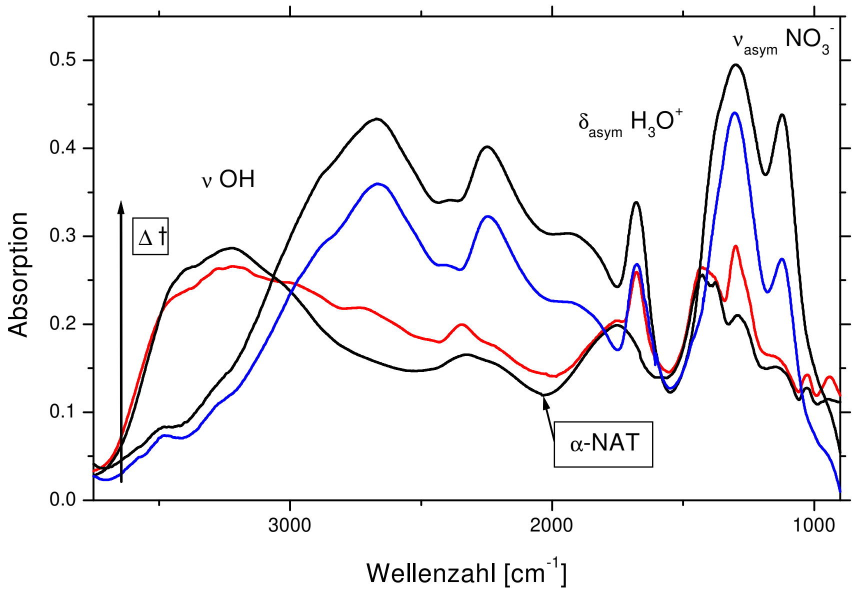


Abbildung 3.74: DRIFTS-Spektren der Umsetzung von N_2O_5 auf α-NAT, T = 173 K

Die Umsetzung von N_2O_5 auf NAM führt dagegen nur zu einem Wachstum dieser kristallinen Phase (Abbildung 3.75).

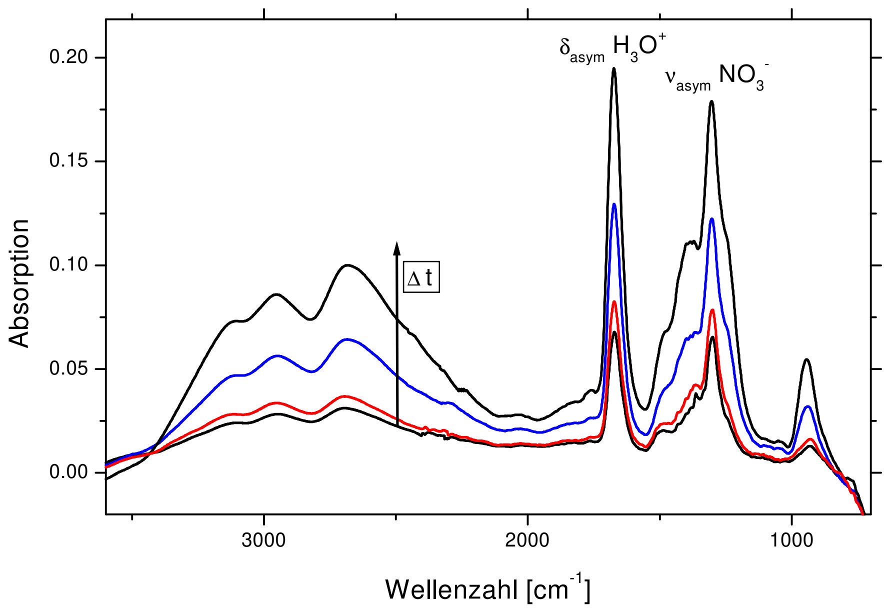


Abbildung 3.75: DRIFTS-Spektren der Umsetzung von N_2O_5 auf NAM, T = 173 K

Die Reaktionen von N_2O_5 auf β-NAT und NAD konnten aufgrund des Existenzbereichs der beiden Phasen (T = 180 K und T = 178 K) nur qualitativ und nicht kinetisch untersucht werden (Abbildung 3.76 und 3.77).

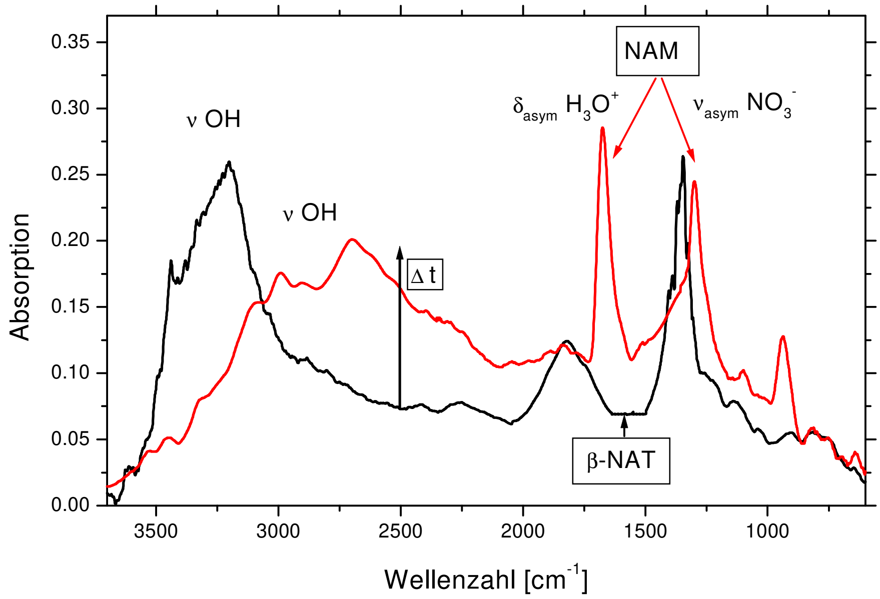


Abbildung 3.76: DRIFTS-Spektren der Produkte (rot) der Umsetzung von N_2O_5 auf β-NAT (schwarz), T = 180 K

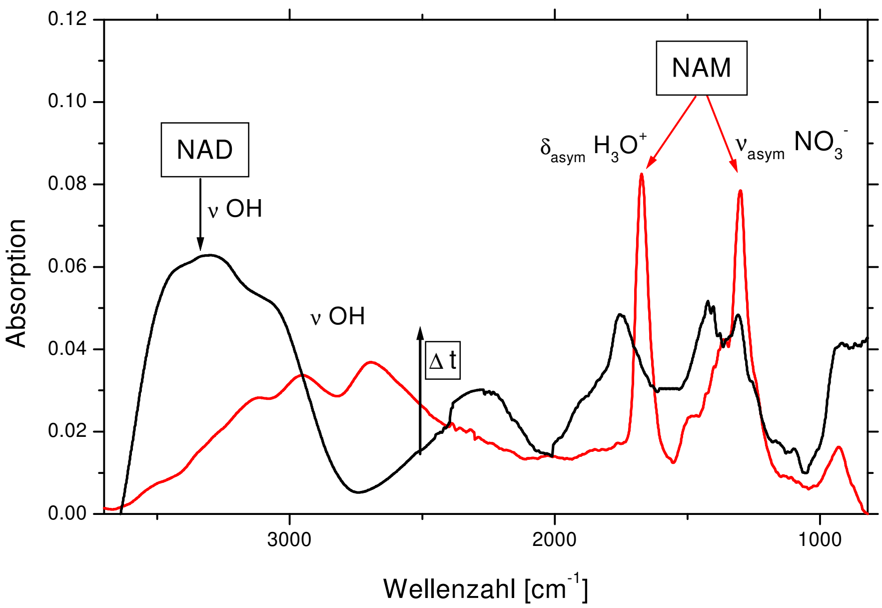


Abbildung 3.77: DRIFTS-Spektren der Produkte (rot) der Umsetzung von N_2O_5 auf NAD (schwarz), T = 178 K

In beiden Fällen führt die Umsetzung wieder zu einer Umwandlung in das kristalline Monohydrat NAM der Salpetersäure, das anhand seiner charakteristischen Absorptionsbanden bei 2670 cm^{-1}, 1675 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} identifiziert werden kann.
Durch die starke Verdampfung der Phasen vermindert sich der entstehende Film als Funktion der Zeit, so dass sich die Zunahme der Absorptionsbanden nicht kinetisch auswerten lässt.
In Übereinstimmung mit der Literatur wird in der Umsetzung auf den verschiedenen Phasen der Salpetersäue ausschließlich die Hydrolyse von N_2O_5, d.h. die Bildung von festen Reaktionsprodukten, beobachtet. Die Analyse der Gaszusammensetzung während der Reaktion ergab in Übereinstimmung mit der Literatur [Quinnlan et al. 1990] keinen Hinweis auf die Bildung von NO oder NO_2 in dieser Reaktion.

Kinetische Auswertung

Die heterogene Umsetzung von N_2O_5 erfolgt auch an Salpetersäure-hydratoberflächen über einen autokatalysierten Reaktionspfad. Da im Vergleich zu der Reaktion auf HCl-Oberflächen keine gasförmigen Reaktionsprodukte gebildet werden, ist der Reaktionsmechanismus mit dem der Eisreaktion vergleichbar. Die kinetische Auswertung der Umsetzung ergibt erneut eine Reaktionsordnung > 1 (Abbildung 3.78).
Die experimentell bestimmten Reaktionsordnungen zeigt Tabelle 3.33.

Tabelle 3.33: Reaktionsordnungen für die Reaktion von N_2O_5 auf verschiedenen amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3, T = 173-163 K

Phase	**NAM**	**1:1 amorph**	**1:2 amorph**	**1:3 amorph**	**α-NAT**
Reaktions-ordnung	1.18	1.15	1.22	1.17	1.25

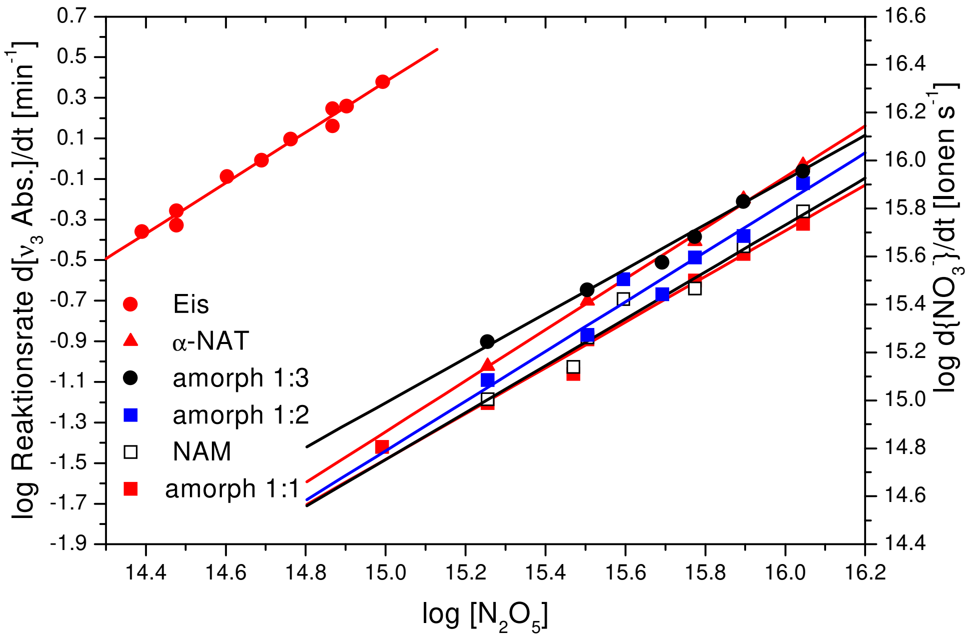


Abbildung 3.78: Auftragung der Reaktionsrate gegen die N_2O_5-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzungen von N_2O_5 auf amorphen, kristallinen Hydraten der HNO_3 und Eis, T = 173-163 K

Es ergibt sich ein Anstieg der Reaktionsraten mit ansteigendem Wasseranteil. Der Unterschied der amorphen Phasen zu den jeweiligen kristallinen Phasen der gleichen Zusammensetzung ist nur gering und liegt innerhalb des Fehlerintervalls der Messungen. Im Vergleich zu der Umsetzung von N_2O_5 auf Eis ergibt sich eine deutlich verminderte Reaktivität der HNO_3-Phasen, so dass auch eine höhere Gasphasenkonzentration (Faktor 10) des Reaktanden N_2O_5 erforderlich war. Nachfolgende Tabelle 3.34 liefert eine Übersicht der erhaltenen Reaktionsraten bei einer Konzentration von 1.8×10^{15} [cm^{-3}] im Vergleich zu der Umsetzung auf einer reinen Eisoberfläche.

Tabelle 3.34: Vergleich der Reaktionsraten der Umsetzung von N_2O_5 auf verschiedenen amorphen, kristallinen Phasen der HNO_3, T = 173-163 K

Phase	1:1 amorph	NAM	1:2 amorph	1:3 amorph	α-NAT	Eis
Reaktionsrate d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	0.06	0.07	0.08	0.11	0.10	4.83
relatives Verhältnis der Reaktionsrate	1	1.16	1.33	1.83	1.67	80.3

Die Umsetzung von N_2O_5 auf Eis erfolgt somit ca. 80 mal schneller als auf einem amorphen 1:1 Film bzw. NAM und 50 mal schneller als auf einer α-NAT Oberfläche. Mit zunehmenden Wassergehalt der amorphen Phasen steigt die Reaktionsrate um einen Faktor 1.3 an, ähnlich wie bei den bereits zuvor erwähnten Umsetzungen. Somit wirkt sich auch hier die Verfügbarkeit von gebundene Wassermolekülen verlangsamend auf die Reaktionsraten aus. Die Reaktivität von N_2O_5 gegenüber festen Oberflächen vermindert sich mit der Säurestärke der entsprechenden aziden Oberflächen (Tabelle 3.34). Die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten für die Umsetzung auf den amorphen und kristallinen Phasen verschiedener Zusammensetzung erfolgt in Tabelle 5.13-5.17 des Anhangs.

Die erhaltenen reaktiven Aufnahmekoeffizienten als Funktion der Konzentration des gasförmigen Reaktanden N_2O_5 sind in Abbildung 3.79 dargestellt.

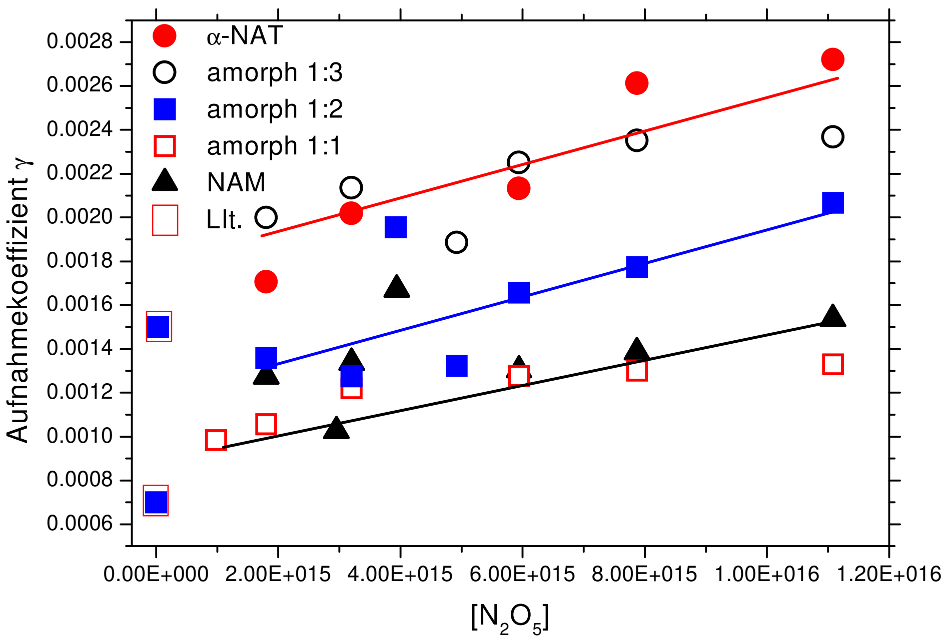


Abbildung 3.79: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten in der Umsetzung von N_2O_5 auf HNO_3-Hydraten, T = 173-163 K, Literaturwerte (eingerahmt), [Hanson. 1991, Quinlan et al. 1990]

Entsprechend der Reaktionsordnung steigt die reaktive Aufnahme mit zunehmender Konzentration des Reaktanden an. Die kristallinen und amorphen Phasen mit entsprechender Zusammensetzung zeigen innerhalb der Messgenauigkeit identische Werte der reaktiven Aufnahme.

Somit bestimmt lediglich der Wassergehalt der HNO_3-Phasen, nicht aber die Morphologie, als Unterschied amorpher und kristalliner Phasen gleicher Zusammensetzung, die Reaktivität der Oberflächen. Die erhaltenen reaktiven Aufnahmekoeffizienten zeigt Tabelle 3.35.

Tabelle 3.35: Ermittelte reaktive Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf amorphen und kristallinen HNO_3-Hydraten, T = 173-163 K

1:1 amorph	**NAM**	**1:2 amorph**	**1:3 amorph**	**α-NAT**
$(1.1 \pm 0.3)\ 10^{-3}$- $(1.4 \pm 0.4)\ 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.3)\ 10^{-3}$- $(1.6 \pm 0.5)\ 10^{-3}$	$(1.4 \pm 0.4)\ 10^{-3}$- $(2.1 \pm 0.6)\ 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.6)\ 10^{-3}$- $(2.4 \pm 0.7)\ 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.5)\ 10^{-3}$- $(2.8 \pm 0.8)\ 10^{-3}$

Ein Vergleich mit Literaturdaten ist nur für die reaktive Aufnahme von α-NAT möglich. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte stimmen aber gut mit verschiedenen publizierten Werten dieser Umsetzung überein [Quinlan et al. 1990, Hanson et al. 1991, 1992, 1993].
Das erhaltene Verhältnis der Reaktionsraten im Vergleich zu der Umsetzung auf Eis wird ebenfalls durch das Verhältnis der reaktiven Aufnahmekoeffizienten widergespiegelt, da die reaktive Aufnahme auf NAT mit $\gamma = (3 \pm 1) \times 10^{-4}$ [Hanson et al. 1993] um einen Faktor 50 niedriger als bei der reinen Eisreaktion ist.

3.2.3.2 Umsetzung von HNO_3

Qualitative Ergebnisse

In Analogie zu der Reaktion mit Distickstoffpentoxid führt die Reaktion mit HNO_3 auf amorphen Salpetersäureoberflächen zur Bildung amorpher Phasen der Zusammensetzung H_2O/HNO_3 = 1:1 (T < 170 K). Die Reaktion mit kristallinen Phasen, NAM und α-NAT, führt zu einem Wachstum der Absorptionsbanden von NAM. Beispielhaft zeigt Abbildung 3.80 das Wachstum von NAM auf einer vorliegenden NAM-Oberfläche.

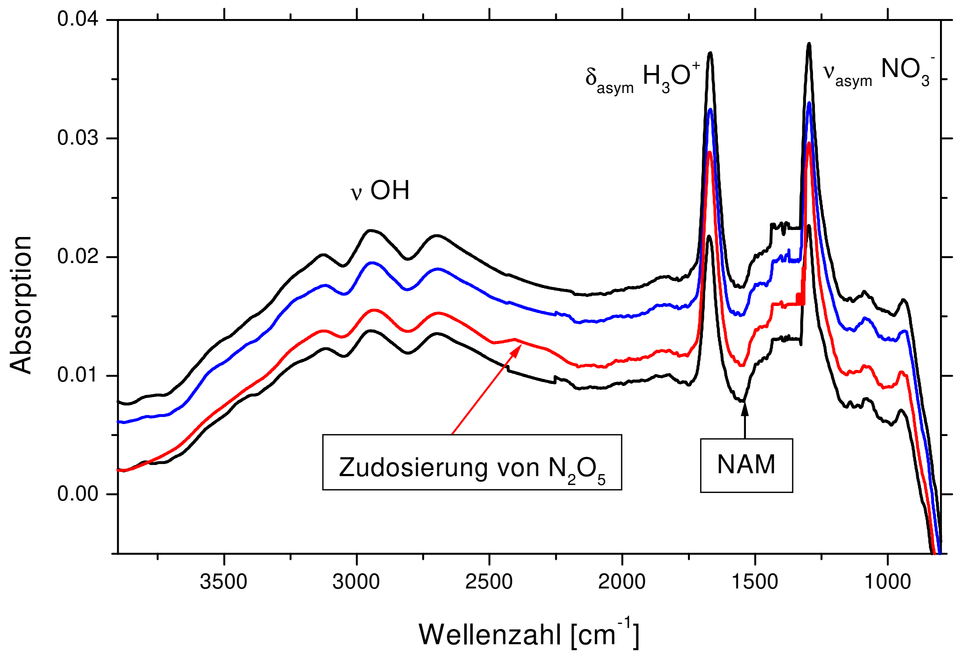


Abbildung 3.80: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von HNO_3 auf NAM, T = 173 K

Kinetische Ergebnisse

Die Hydratisierung der gasförmig zugeführten HNO_3 auf der festen Oberfläche führt in der kinetischen Auswertung zu einer Reaktion der ersten Ordnung. Allerdings wirkt sich der unterschiedliche Wassergehalt der verschiedenen amorphen und kristallinen Phasen nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, so dass sich die Reaktivität und der aus der Produktbildungsrate errechnete reaktive Aufnahmekoeffizient nicht wesentlich von der Umsetzung von HNO_3 auf reinen Eisoberflächen unterscheidet. Abbildung 3.81 zeigt die Ermittlung der Reaktionsordnung und Abbildung 3.82 die in Tabelle 5.18-5.22 berechneten reaktiven Aufnahmekoeffizienten. In beiden Abbildungen ist ebenfalls der Vergleich zu der Umsetzung von HNO_3 auf einer reinen Eisoberfläche dargestellt. Durch den geringen Unterschied der Reaktivität der amorphen und kristallinen Salpetersäurephasen der verschiedensten Zusammensetzungen und Hydratwasseranteile wurde lediglich die lineare bilogarithmische Abhängigkeit, deren Steigung die Reaktionsordnung definiert, für die reine Eisreaktion eingezeichnet.

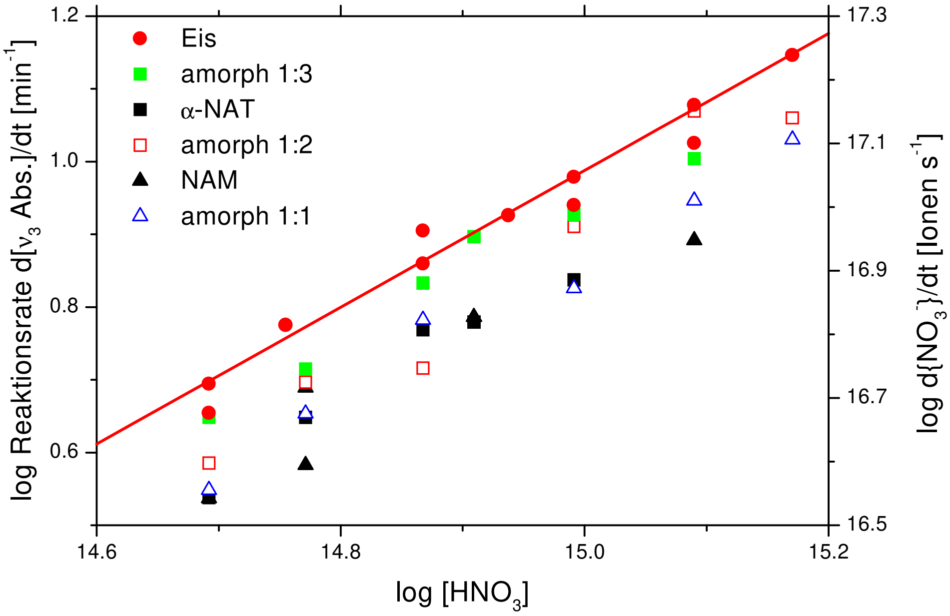


Abbildung 3.81: Auftragung der Reaktionsrate gegen die HNO_3-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von HNO_3 auf HNO_3-Hydraten und Eis, T = 173-163 K

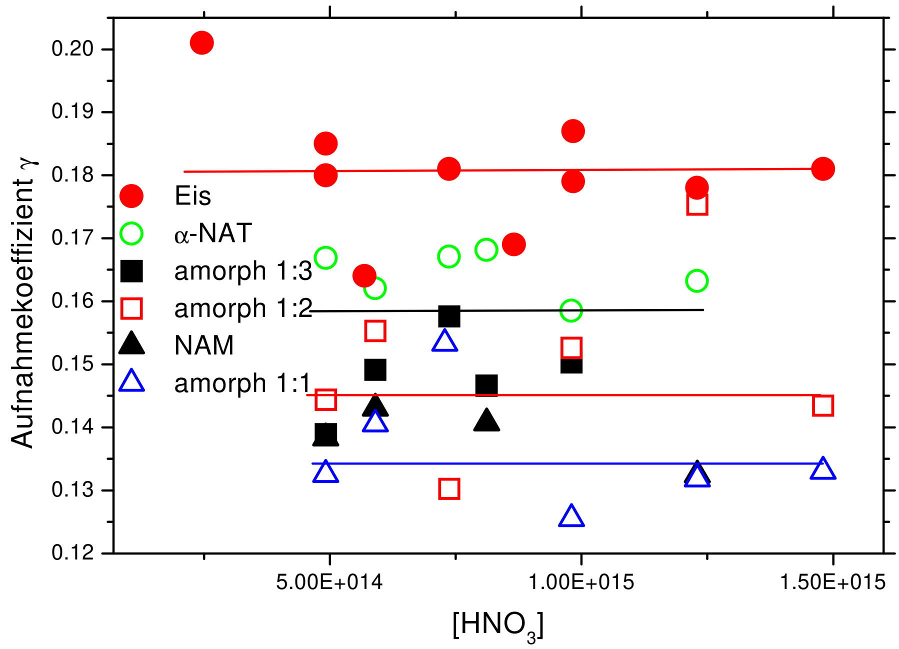


Abbildung 3.82: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten in der Umsetzung von HNO_3(g) auf HNO_3-Hydraten, T = 173-163 K

Entsprechend einer Reaktion der ersten Ordnung ist der berechnete reaktive Aufnahmekoeffizient keine Funktion des Partialdrucks des gasförmigen Edukts. Die ermittelten Aufnahmekoeffizienten unterscheiden sich nur gering von denen der Eisreaktion. Es lassen sich aber dennoch reaktive Aufnahmekoeffizienten für die wasserarmen kristallinen und amorphen Phasen (NAM und 1:1, amorph) von $\gamma = 0.14 \pm 0.03$ ermitteln. Entsprechend ergibt sich für die wasserreichsten Phasen (α-NAT und 1:3, amorph) eine etwas erhöhte reaktive Aufnahme, $\gamma = 0.16 \pm 0.03$. Als Konsequenz resultiert somit nur ein geringfügig verminderter reaktiver Aufnahmekoeffizient für die Umsetzung von HNO_3 auf amorphen und kristallinen HNO_3-Phasen im Vergleich zu der Eisreaktion.
Diese hohe Reaktivität, verbunden mit einer geringen Selektivität zeigt auch der Vergleich mit Literaturwerten. Dort wurde der reaktive Aufnahmekoeffizient von HNO_3 auf Eisoberflächen mit $\gamma = 0.3$ [Leu et al. 1988] in derselben Größenordnung wie der entsprechende Wert für eine NAT-Oberfläche ermittelt, $\gamma = 0.4 < \gamma < 1$ [Middlebrook et al. 1992]. Dieses Verhalten der Aufnahmekinetik wird auch in dieser Arbeit bestätigt, wobei die Ursache für die Abweichung von der Literatur einerseits in der indirekten Methodik zu Ermittlung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten, als auch in dem erforderlich hohen Konzentrationsbereich anzunehmen ist.

3.2.4 Umsetzungen auf H_2SO_4-Oberflächen

3.2.4.1 Umsetzung von HNO_3

Qualitative Ergebnisse

Die Umsetzung von HNO_3 auf den kristallinen Phasen der Schwefelsäure (SAT und SAM) führt bei tiefen Temperaturen (T = 163 K) zur Bildung amorpher Phasen der HNO_3 wie in Abbildung 3.83 und 3.84 dargestellt.

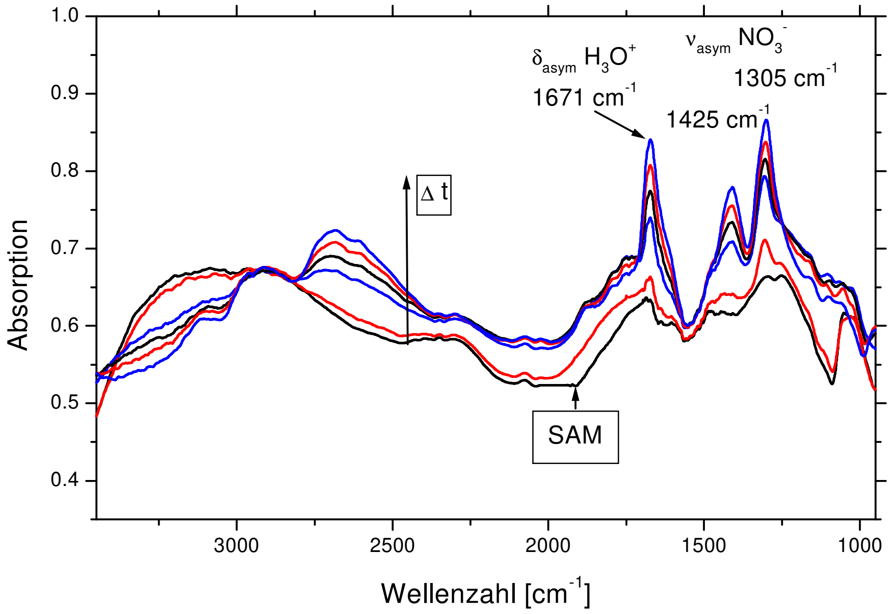


Abbildung 3.83: DRIFTS-Spektren der Produkte der Umsetzung von HNO_3 auf SAM, T = 163 K

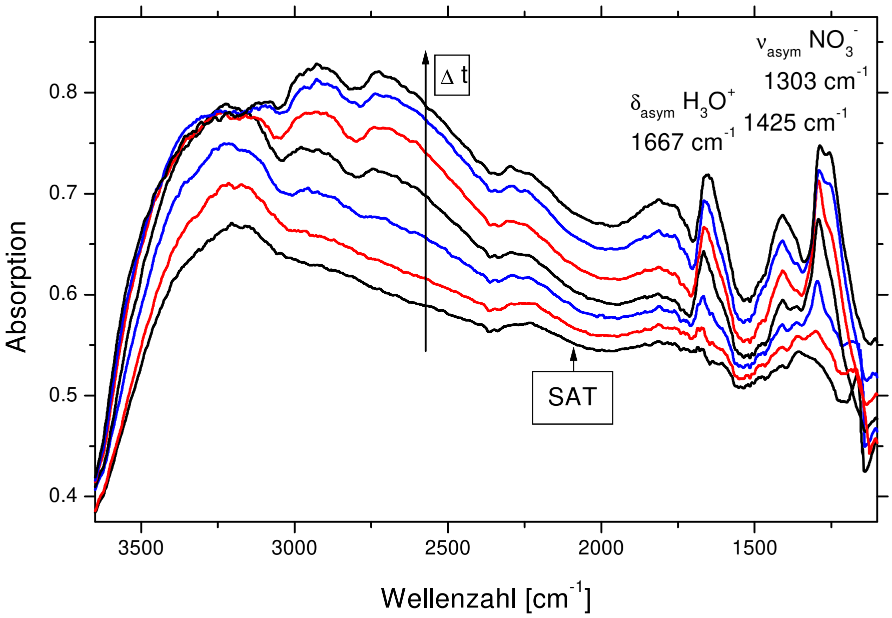


Abbildung 3.84: DRIFTS-Spektren der Produkte der Umsetzung von HNO_3 auf SAT, T = 163 K

Es ergeben sich deutlich die typischen Strukturen amorpher HNO_3-Phasen, gekennzeichnet durch die Absorptionsbanden der Hydroniumgruppe bei 1670 cm^{-1} und der Nitratgruppe bei 1425 cm^{-1} und 1305 cm^{-1}.

Mit ansteigender HNO_3-Konzentration in der Gasphase erscheint bei 2700 cm^{-1} eine Absorptionsbande, die der OH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und auf einen 1:1 amorphen Film hindeutet.
Die zugeführte HNO_3 vermindert den Wasseranteil des kristallinen Schwefelsäurehydrats, wobei die Differenzspektren jedoch keinerlei Aussagen über die Struktur der verbleibenden Schwefelsäureoberfläche erlauben. Es ist aber zu erwarten, dass zunächst eine amorphe ternäre Lösung entsteht, was aufgrund des Auftretens amorpher HNO_3/H_2O-Phasen und der Anwesenheit der H_2SO_4 vermutet werden kann. Eine Erhöhung der Probentemperatur auf die Koexistenztemperatur von NAT führt zu charakteristischen Veränderungen des Spektrums. Das in Abbildung 3.85 rot eingezeichnete Spektrum präsentiert die resultierende Phase der Umsetzung von HNO_3 auf SAT nach einer Erwärmung auf T = 173 K. Es ergeben sich somit Strukturen, die sowohl auf kristallines α-NAT als auch auf NAM hinweisen.

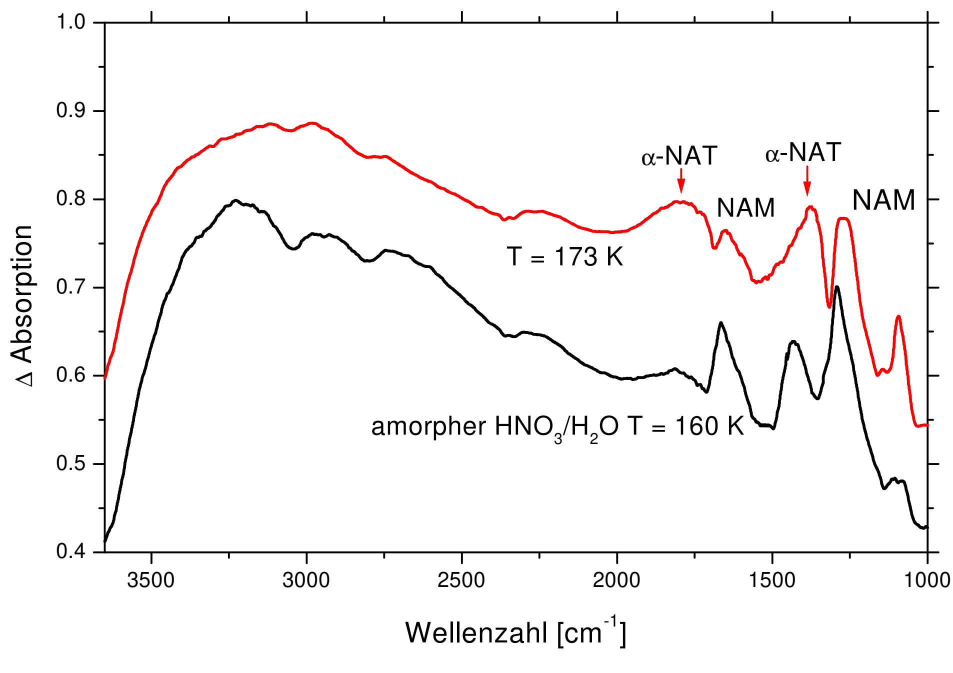


Abbildung 3.85: DRIFTS-Spektren der Produkte der Reaktion von HNO_3 auf SAT bei T = 160 K (schwarz) und nach Erwärmen auf T = 173 K (rot)

In diesem Fall scheint der Anteil von α-NAT bei etwas längerer Temperzeit gegenüber dem Anteil des NAM zu wachsen.

Die Umsetzung auf SAM zeigt nach der Bildung eines primären amorphen Films und anschließender Erwärmung ebenfalls Strukturen der beiden kristallinen Phasen, wobei aber in diesem Fall NAM nach längerer Temperzeit dominiert, was durch den verminderten Wasseranteil von SAM gegenüber SAT interpretiert werden kann.

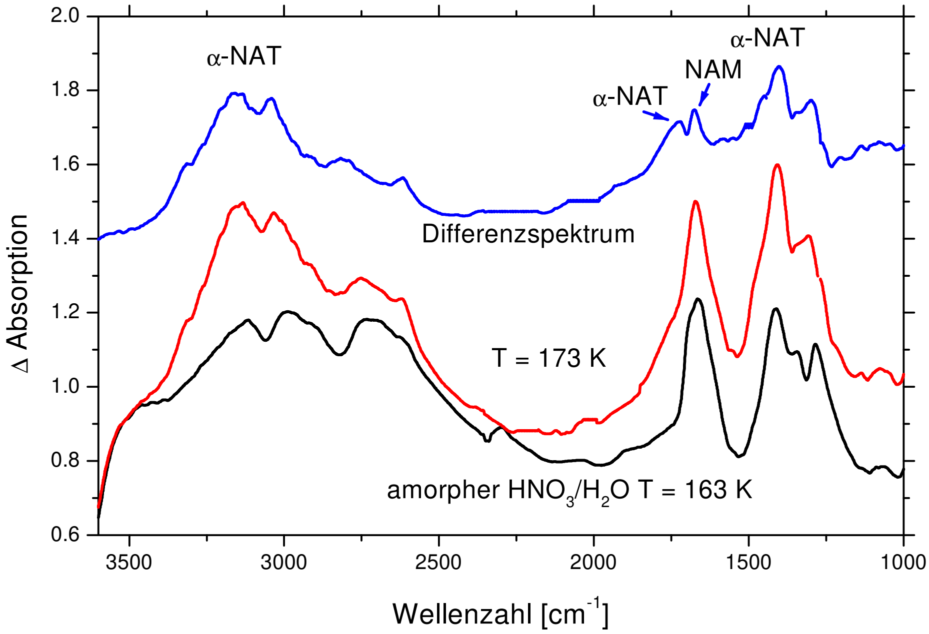


Abbildung 3.86: Differenzspektren der Produkte der Reaktion von HNO_3 auf SAM bei T = 163 K (schwarz) und nach Erwärmen auf T = 173 K (rot), Differenzspektrum der Phasen bei T = 173 K und T = 163 K (blau)

Der Vergleich der Absorptionsbanden mit flüssigen, unterkühlten H_2SO_4-Phasen [Clapp et al. 1997] und den kristallinen und amorphen Phasen der HNO_3 weisen auf das Auftreten von α-NAT und NAM hin. Die gelb unterlegten Bereiche in Tabelle 3.36 des Produktspektrums zeigen die Übereinstimmung mit NAM, die blau unterlegten Felder die Übereinstimmung mit α-NAT.

Tabelle 3.36: Vergleich der Absorptionsbanden des Reaktionsprodukts der Umsetzung von HNO_3 auf SAT mit NAM und α-NAT, T = 163 K

Reaktions-produkt	α-NAT	NAM	Zuordnung
	3430 cm^{-1}		ν OH
3233 cm^{-1}	3212 cm^{-1}		ν OH
2690 cm^{-1}		2670 cm^{-1}	ν OH
1765 cm^{-1}	1750 cm^{-1}		δ_{asym} H_3O^+
1655 cm^{-1}		1675 cm^{-1}	
1115 cm^{-1}	1120 cm^{-1}	1120 cm^{-1}	δ_{sym} H_3O^+
1384 cm^{-1}	1392 cm^{-1}		ν_{asym} NO_3^-
1283 cm^{-1}		1290 cm^{-1}	
860 cm^{-1}	870 cm^{-1}	820 cm^{-1}	δ_{sym} NO_3^-
	überdeckt	720 cm^{-1}	δ_{asym} NO_3^-

Die Umsetzung von HNO_3 auf unterkühlten flüssigen Schwefelsäurephasen bei T = 192.5 K [Iraci et al. 1995] führt zu der Umwandlung des Edukts in eine ternäre amorphe Phase. Die IR-Spektren der Umsetzung zeigen deutlich die Charakteristika amorpher HNO_3-Filme. Nach längerer Reaktionszeit erfolgt die Bildung von NAT, ohne eine begleitende Kristallisation der H_2SO_4. Es ergibt sich somit die Vermutung, dass NAT nicht direkt, sondern durch Nukleation in der ternären Phase entsteht. Allerdings zeigen manche Filme deutliche Strukturen, die sowohl die Anwesenheit von kristallisierten, als auch amorpher Phasen nebeneinander zeigen. Die Umsetzung auf SAT [Iraci et al. 1998] bei T = 183.6 K zeigt ebenfalls die einleitende Bildung einer amorphen, ternären Phase, begleitet durch Strukturen des Nitrat-Ions in einer unterkühlten Flüssigkeit und einer teilweisen Verflüssigung der Schwefelsäureoberfläche. Nach ca. 45 Minuten Reaktionszeit werden neue Strukturen deutlich, die NAT zugeordnet werden können. Die Kristallisation von Eis aus der amorphen ternären Phase wird ausgeschlossen. Die Auskristallisation von NAT wird von einer Rekristallisation von SAT begleitet, so dass NAT durch heterogene Nukleation aus der ternären Phase entsteht. Eine Kristallisation erfolgt aber nur dann wenn ca. 3:1 (53 Gew.%) und 2:1 (63 Gew.% HNO_3) Bedingungen erreicht werden.

Bei niedrigeren HNO_3-Konzentrationen wird keine Nukleation von NAT beobachtet, was auch in Aerosolexperimenten [Disselkamp et al. 1996] bestätigt wird.

Diese Untersuchungen zeigen ebenfalls die Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Systeme auf der kristallinen H_2SO_4-Oberfläche. Eine Verflüssigung bzw. eine Rekristallisation des SAT während der Umsetzung kann aufgrund der tiefen Reaktionstemperaturen nicht beobachtet werden. Wird der entstehende Film getempert, zeigen die DRIFTS-Spektren nach längerer Reaktionszeit und höheren HNO_3-Konzentrationen die Bildung kristalliner Phasen der HNO_3. Bei niedrigeren Konzentrationen von HNO_3(g) wird keine Veränderung der Spektren beobachtet, so dass in diesem Fall eine Kristallisation der HNO_3 nicht registriert werden kann. Die nachfolgende Tabelle 3.37 führt die Reaktionsprodukte der Umsetzung von HNO_3 auf SAT und SAM nach einem abschließenden Tempern der resultierenden Phasen auf T = 173 K auf.

Tabelle 3.37: Übersicht der Reaktionsprodukte der Reaktion von HNO_3 auf SAT und SAM nach abschließenden Tempern auf T = 173 K

[HNO_3] cm^{-3}	**SAM**	**[HNO_3] cm^{-3}**	**SAT**
$6.9\ 10^{14}$	amorph, ?	$6.9\ 10^{14}$	amorph
$8.4\ 10^{14}$	amorph, ?	$1.0\ 10^{15}$	amorph
$9.3\ 10^{14}$	NAM	$1.4\ 10^{15}$	α-NAT, NAM
$1.4\ 10^{15}$	α-NAT, NAM	$1.8\ 10^{15}$	NAD?, amorph
$2.4\ 10^{15}$	α-NAT, NAM	$2.1\ 10^{15}$	α-NAT, NAM
		$3.7\ 10^{15}$	NAM

Kinetische Ergebnisse

Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung, d.h. die ermittelte Reaktionsordnung und der aus der Produktbildungsrate ermittelte reaktive Aufnahmekoeffizient weisen auf eine Reaktion der ersten Ordnung hin, die bei der HNO_3-Hydrolyse auch zu erwarten ist. Abbildung 3.87 zeigt die bilogarithmische Auftragung der Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte gegen die Gasphasenkonzentration des Reaktanden HNO_3.

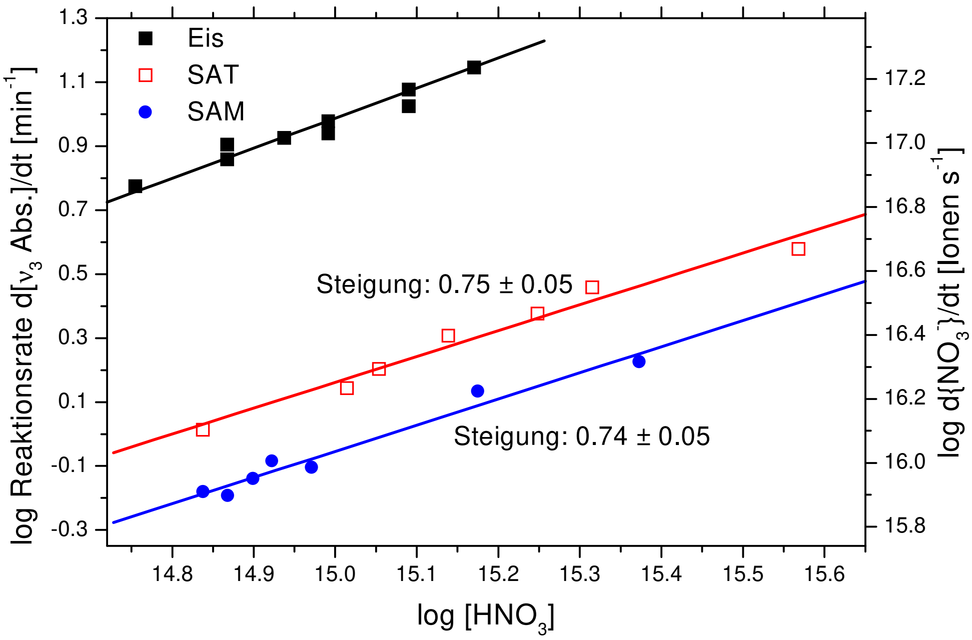


Abbildung 3.87: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsraten gegen die HNO_3-Konzentrationen zur Ermittlung der Reaktionsordnung, T = 163 K

Die Darstellung der Reaktionsordnungen zeigt deutlich, dass die Reaktivität der H_2SO_4-Phasen um einen Faktor 7 (SAT) bzw. 11 (SAM) gegenüber einer Eisoberfläche vermindert ist. Der Wasseranteil der kristallinen Phasen wirkt sich somit auch bei Schwefelsäureoberflächen limitierend auf die Reaktivität aus. Die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten aus der kalibrierten Produktbildungsrate zeigen Tabelle 5.22 und 5.23 im Anhang. Die erhaltenen reaktiven Aufnahmekoeffizienten sind keine Funktion der Reaktanden-konzentration und bestätigen die Kinetik der ersten Ordnung.

Für die reaktive Aufnahme von HNO_3 auf SAT und SAM ergeben sich Aufnahme-koeffizienten von γ (SAM) = $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ und γ (SAT) = $(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$.

Die erhaltenen Werte liegen in guter Näherung zu Literaturdaten, z.B. $\gamma > 0.03$ [Iraci et al. 1994] und definieren die deutlich desaktivierende Eigenschaft der kristallinen H_2SO_4-Phasen im Vergleich zu der Umsetzung auf Eis und unterkühlten, flüssigen H_2SO_4-Oberflächen.

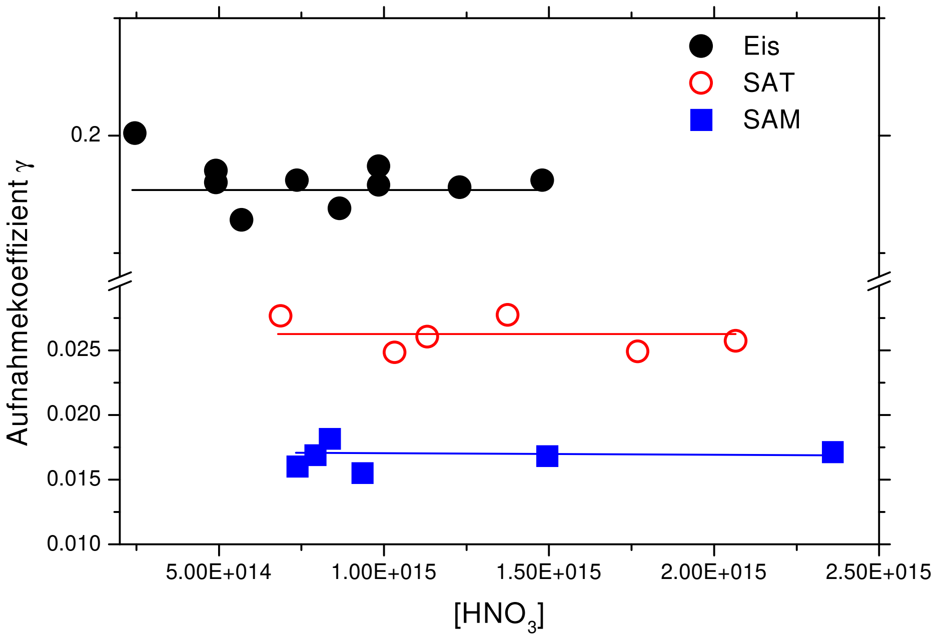


Abbildung 3.88: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahme in der Umsetzung von HNO_3 auf SAT und SAM und Eis, T = 163 K

3.2.4.2 Umsetzung von N_2O_5

Qualitative Ergebnisse

Auch in diesem Fall ist erneut die Bildung von amorphen Phasen der HNO_3 auf der Schwefelsäurehydratoberfläche zu erwarten, was die experimentelle Analyse der heterogenen Reaktionen bestätigt (Abbildung 3.89). Die DRIFTS-Spektren der resultierenden Filme zeigen die Bandenlage amorpher Filme, unterscheiden sich aber von der Umsetzung mit HNO_3 durch eine im Vergleich viel intensitätsärmere 1425 cm^{-1} Bande des Nitrat-Ions und durch eine stärker strukturierte OH-Valenzschwingung, die bereits Strukturmerkmale von NAT aufweist.

Nach einer Erwärmung der resultierenden Phase auf T = 170 K bzw. der Durchführung der Reaktion bei T = 170 K wandelt sich das amorphe Salpetersäurehydrat in eine Gleichgewichtsmischung mit Anteilen von kristallinen NAM und α-NAT um (Abbildung 3.90).

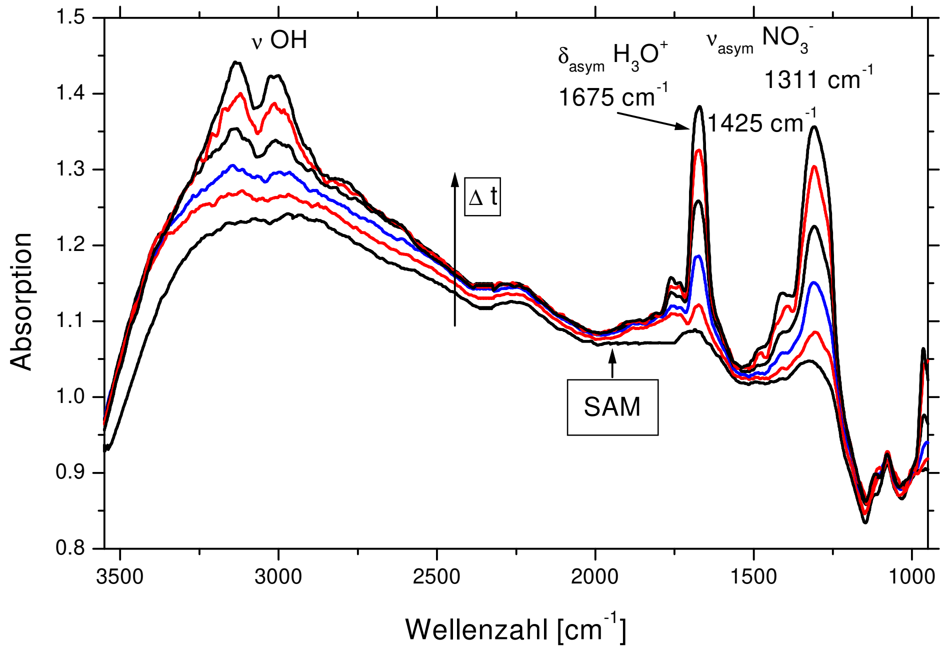


Abbildung 3.89: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von N_2O_5 auf SAM, T = 163 K

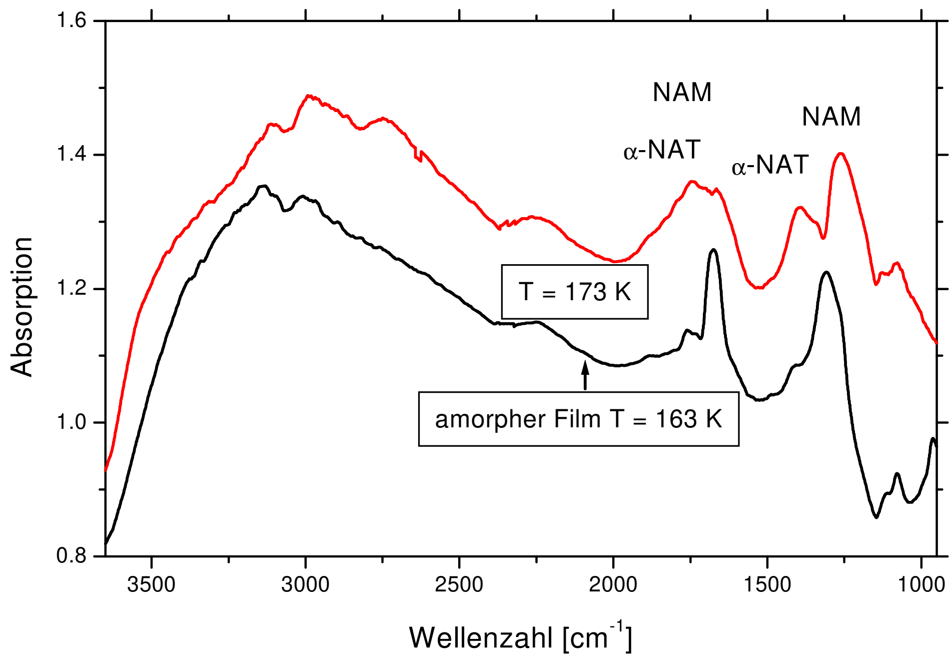


Abbildung 3.90: Produktspektren der Umsetzung von N_2O_5 auf SAM bei T = 163 K (schwarz) und nach Erwärmung auf T = 170 K (rot)

Die nachfolgende Tabelle 3.38 präsentiert die identifizierten Reaktionsprodukte nach Erwärmung der primär gebildeten ternären Phasen auf T = 170 K.

Man erkennt wiederum die Konzentrationsabhängigkeit der Bildung der Reaktionsprodukte. Bei niedrigen Gasphasenkonzentrationen von N_2O_5 erfolgt nach dem Tempern keine Umwandlung der amorphen Systeme. Erst bei einer Erhöhung der Konzentrationen des gasförmigen Reaktanden, erfolgt die Nukleation kristalliner Phasen der HNO_3, wobei die Mischphasen aus NAT und NAM zu dominieren scheinen.

Tabelle 3.38: Übersicht der Reaktionsprodukte der Umsetzung von N_2O_5 auf SAM und SAT nach Erwärmen auf T = 173 K

[N_2O_5] cm^{-3}	**SAM**	**SAT**
$1.9\ 10^{15}$	amorph	amorph
$3.1\ 10^{15}$	amorph	amorph
$3.9\ 10^{15}$	NAM	α-NAT, NAM
$7.4\ 10^{15}$	α-NAT, NAM	α-NAT, NAM
$2.4\ 10^{16}$	α-NAT, NAM	α-NAT, NAM

Kinetische Ergebnisse

Die autokatalysierte Umsetzung von N_2O_5 folgt auch auf kristallinen H_2SO_4-Oberflächen einer Reaktionsordnung > 1, wobei die Reaktivität der Eisreaktion der Umsetzung auf SAT um einen Faktor 5, der Umsetzung auf SAM um einen Faktor 8 vorauseilt (Abbildung 3.91). Die Berechnung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten ist in Tabelle 5.25 und Tabelle 5.26 im Anhang dargestellt. Die Zunahme des reaktiven Aufnahmekoeffizienten innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches ist in Abbildung 3.92 dargestellt, wodurch die Reaktionsordnung bestätigt wird.

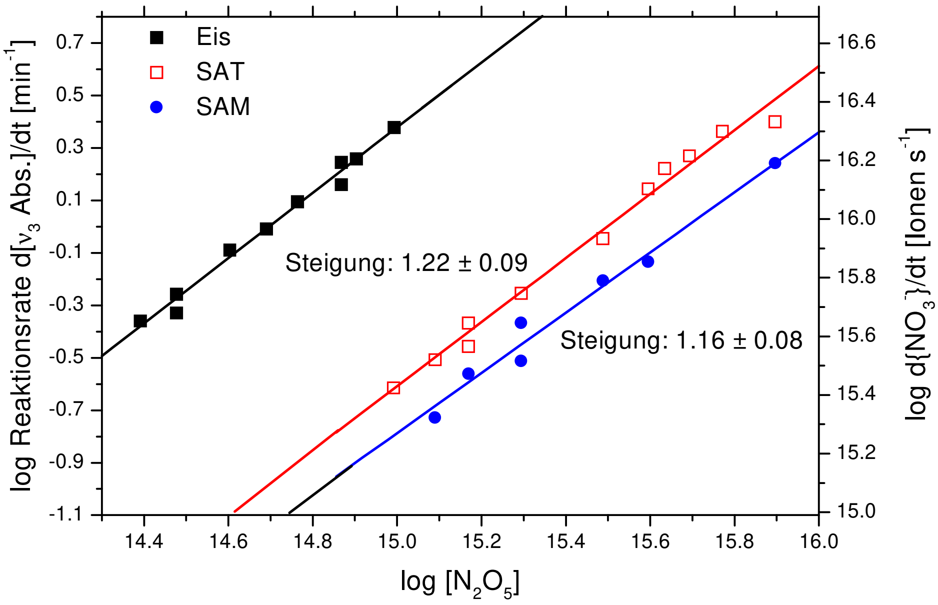


Abbildung 3.91: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsraten gegen die N_2O_5-Konzentrationen zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von N_2O_5 auf SAT und SAM, T = 163 K

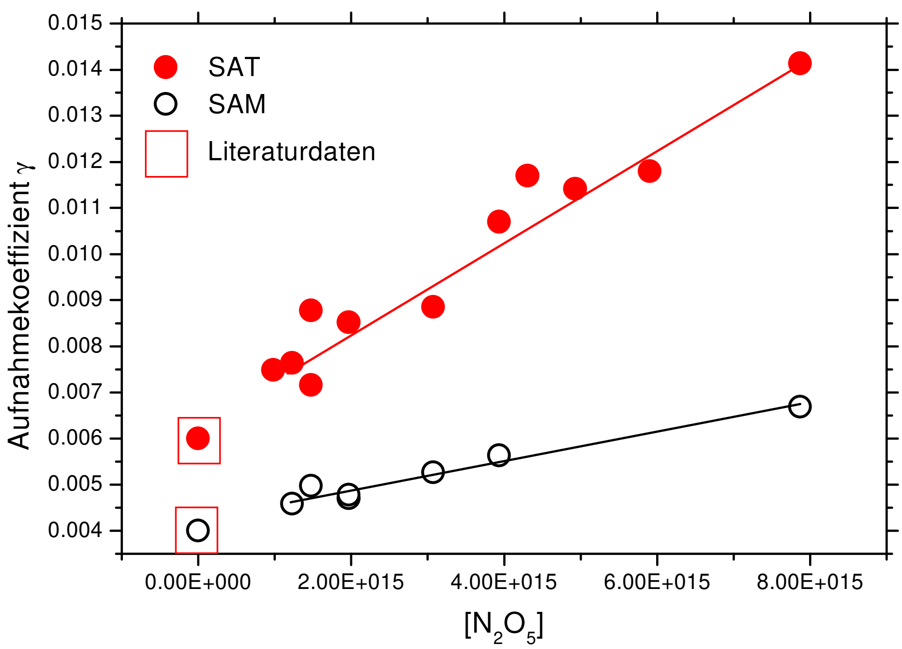


Abbildung 3.92: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf SAT und SAM, T = 163 K, [Zhang et al. 1995, Hanson et al. 1993]

Innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches ergeben sich die nachfolgend aufgeführten reaktiven Aufnahmekoeffizienten.

Tabelle 3.39: Ermittelte reaktive Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf SAT und SAM, T = 163 K

SAM	**SAT**
$(4.6 \pm 2)\ 10^{-3}$ - $(6.8 \pm 2)\ 10^{-3}$	$(7.9 \pm 2)\ 10^{-3}$ - $(1.3 \pm 0.3)\ 10^{-2}$

Die erhaltenen Daten lassen sich durch weitere Experimente überprüfen. Der reaktive Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf SAT wurde zu $\gamma = 0.006$ [Hanson et al. 1993], der entsprechende Aufnahmekoeffizient der Umsetzung auf SAM zu $\gamma = 0.0011$ [Zhang et al. 1995] ermittelt. In Abbildung 3.92 sind diese Datenpunkte ebenfalls eingetragen (eingerahmte Datenpunkte) und bestätigen somit die erhaltene Reaktionsordnungen. Die reaktive Aufnahme von N_2O_5 auf SAM zeigt eine Abhängigkeit von dem Wasseranteil dieser Phase, wobei der reaktive Aufnahmekoeffizient mit zunehmenden Wasseranteil ansteigt. So bestätigt diese Untersuchung auch die Ergebnisse dieser Arbeit, da sich der Wasseranteil limitierend auf die Reaktivität der verschiedenen Oberflächen auswirkt.

3.2.4.3 Vergleichende Betrachtung der Umsetzungen auf HNO_3- und H_2SO_4-Oberflächen

Die Umsetzungen von HNO_3 und N_2O_5 auf Salpeter- und Schwefelsäureoberflächen zeigen identische Reaktionsmechanismen. Die Umsetzung von HNO_3 folgt in beiden Fällen einer Kinetik erster Ordnung. Es handelt sich somit um die direkte Hydrolyse der reagierenden gasförmigen Komponenten auf der festen Oberfläche. Die autokatalytische Umsetzung von N_2O_5 zeigt in beiden Fällen, d.h. substanzunabhängig und damit unabhängig von der Morphologie und der chemischen Identität der festen Oberflächen, eine Reaktionsordnung > 1 und führt ebenso wie die HNO_3-Reaktion ausschließlich zu festen Reaktionsprodukten. Während die Umsetzungen auf den amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3 mit variierender Zusammensetzung als Funktion der Temperatur entweder die Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Phasen (1:1) oder die Bildung von NAM zeigen, resultiert in den Umsetzungen auf den Schwefelsäureoberflächen die einleitende

Bildung einer amorphen, ternären Phase. Als Funktion der Temperatur bzw. der Konzentration der gasförmigen Reaktanden erfolgt eine weitere Umwandlung in kristalline Hydrate der HNO_3, die als NAT und NAM identifiziert werden können. Sowohl in der Umsetzung mit HNO_3 als auch mit N_2O_5 wirken die amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3 und die kristallinen Phasen der H_2SO_4 desaktivierend gegenüber den entsprechenden Umsetzungen auf reinen Eisoberflächen. Während sich aber die Salpetersäureoberflächen in der HNO_3 Reaktion aktivierend im Vergleich zu den Schwefelsäureoberflächen verhalten, wirken sie bei der Umsetzung mit N_2O_5 deutlich desaktivierend. Dieses unterschiedliche Verhalten der festen Phasen weist eindeutig auf einen verschiedenen Reaktionsablauf und Reaktionsmechanismus hin und kann durch den Einfluss der Azidität bzw. der Säurestärke der zu Grunde liegenden Phasen auf die Hydrolyse von N_2O_5 erklärt werden. Die Umsetzung von $HNO_3(g)$ auf amorphen und kristallinen Oberflächen der Salpetersäure zeigt eine vergleichbare Reaktivität wie die Umsetzung auf reinen Eisoberflächen im Gegensatz zu der Umsetzung mit N_2O_5. Demgegenüber zeigen die kristallinen Phasen SAT und SAM sowohl in der Umsetzung mit HNO_3 als auch in der Umsetzung mit N_2O_5 eine vergleichbare desaktivierende Wirkung im Vergleich zu der Eisreaktion.

3.2.5 Umsetzungen auf gefrorenen $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Oberflächen

3.2.5.1 Umsetzung von HNO_3

Qualitative Ergebnisse

In der Umsetzung von $HNO_3(g)$ auf gefrorenen $NaCl/H_2O$-Oberflächen bei T = 160 K wird im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion auf reinen Eisoberflächen auch die Bildung von $NaNO_3$-Kristalliten und die Freisetzung von HCl entsprechend der Reaktionsgleichung

$$HNO_3(g) + NaCl(s) \rightarrow HCl(g) + NaNO_3(s) \qquad [3.17]$$

beobachtet.

Als Hinweis auf diesen Reaktionsweg dient einerseits die Analyse der Gasphase, da gasförmige HCl als Reaktionsprodukt identifiziert werden kann, deren Auftreten nur durch die Anwesenheit von NaCl zu erklären ist.

Desweiteren unterscheidet sich das erhaltene DRIFTS-Spektrum in der Analyse der Nitratschwingungen erheblich von amorphen HNO_3/H_2O-Filmen, deren Bildung bei diesen Temperaturen ohne die Anwesenheit von Natriumchlorid zu erwarten ist. In Abbildung 3.93 sind die erhaltenen DRIFTS-Spektren der Produktbildung während des Zustroms von 2.4×10^{14} cm^{-3} HNO_3 zu einer $NaCl/H_2O$-Phase bei T = 160 K dargestellt.

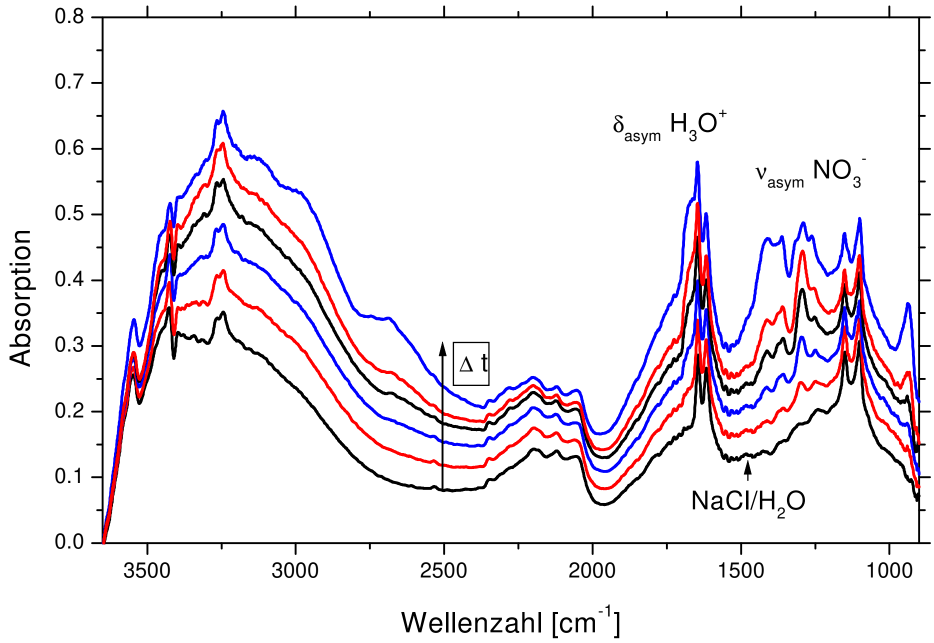


Abbildung 3.93: DRIFTS-Spektren der Reaktanden der Umsetzung von HNO_3 auf $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 160 K

Man erkennt deutlich die Struktur des ursprünglichen, amorphen $NaCl/H_2O$-Films wie in den Abkühlkurven (Kapitel 3.1.6) dargestellt. Bei einer Temperaturverminderung kristallisiert zunächst das Lösungsmittel, bis letztlich bei tieferen Temperaturen die gefrorene, amorphe gemischte Phase entsteht. Die stärksten der sich entwickelnden Absorptionsbanden des Produktspektrums können dem Nitrat-Ion zugeordnet werden. Es wird aber deutlich, dass das erhaltene Spektrum von der zu erwartenden Dublettstruktur abweicht, die für amorphe HNO_3/H_2O-Phasen kennzeichnend ist. Man erkennt das signifikante Auftreten mehrerer überlagerter Banden zwischen 1450 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}, die mit 1397 cm^{-1} und 1289 cm^{-1} (als stärkste Absorptionen) zu deutlich niedrigeren

Wellenzahlen verschoben sind im Vergleich zu 1440 cm^{-1} und 1290-1300 cm^{-1} bei amorphen HNO_3/H_2O-Systemen. Die Bandenlage hängt sowohl von dem Gegenion [Nakamato 1997] (z.B. $NaNO_3$, Verschiebung der Nitratbande) als auch von der Morphologie ab, wie der Vergleich der amorphen und kristallinen Phasen der Salpetersäure zeigt. Das abgebildete Spektrum zeigt deutlich die Anwesenheit von Banden in der Region der ν_1-, ν_2-, ν_3-Schwingungen sowie das Auftreten von Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_3$ bei 2200 cm^{-1} und 2 ν_3 bei 2700 cm^{-1} (Tabelle 3.41). Die intensitätsschwache ν_4-Schwingung bei 750 cm^{-1} kann aufgrund der Charakteristika der verwendeten CaF_2-Fenster nicht abgebildet werden. Gleichermaßen wie in den zuvor behandelten Reaktionssystemen zeigt auch hier die ν_3-Schwingung eine kompliziertere Struktur, nämlich eine Aufspaltung in ein Dublett, das bei niedrigeren Reaktandenkonzentrationen der zuströmenden HNO_3 noch strukturierter erscheint als bei höheren Konzentrationen.

Abbildung 3.94 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des obigen Spektrums verbunden mit einer Kurvenanpassung unter Verwendung von Lorenz- und Gauss-Funktionen, um eine Dekonvolution der breiten Absorptionsbanden mit Hilfe des Levenberg-Marquwards Algorithmus zu erreichen.

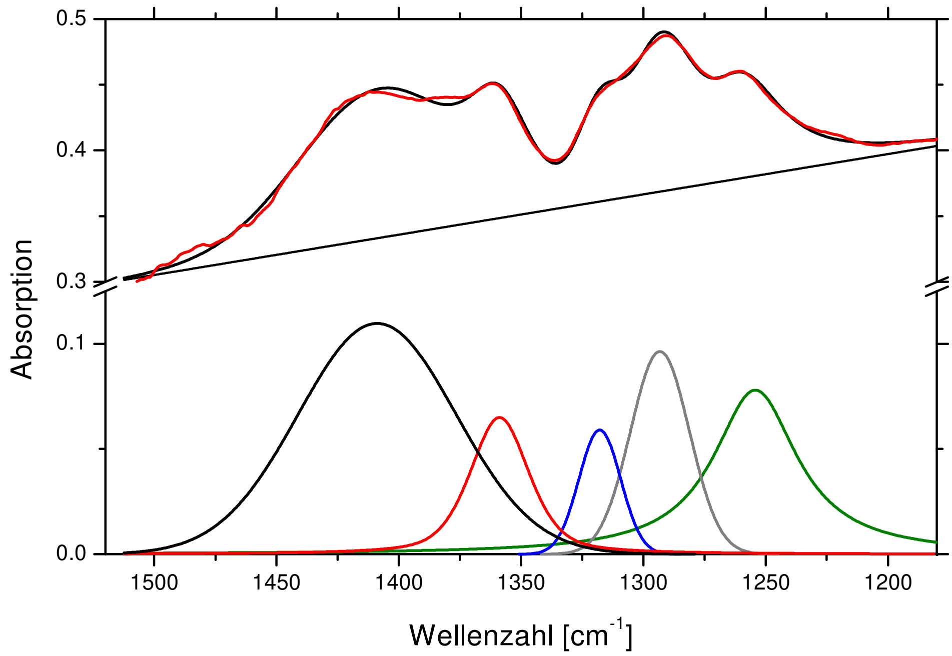


Abbildung 3.94: Entfaltung des DRIFTS-Spektrums der Umsetzung von HNO_3 auf $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 160 K

In dieser Darstellung spiegelt die rote Linie das ursprüngliche Spektrum wieder. Die schwarze Kurve zeigt das Summenspektrum der Co-Addition der dekonvulierten Einzelbanden. Die diagonal verlaufende Linie stellt die Basislinie dar, die zur Durchführung der Entfaltung erforderlich ist.
Es wird somit deutlich, dass die breiten Banden des Dubletts noch leicht aufgespalten werden können, womit sich ein weiterer Unterschied neben der Verschiebung der Bandenlage im Vergleich zu der reinen HNO_3-Reaktion auf Eisoberflächen ergibt.
Abbildung 3.95 und Abbildung 3.96 zeigen das zeitliche Verhalten (Δ t = 2 min, in Abbildung 3.95) der entfalteten Absorptionsbanden. Die beobachteten Banden wachsen zu Beginn alle mit der gleichen Geschwindigkeit. Erst ab einer längeren Reaktionsdauer ab ca. 15 Minuten ergeben sich verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten der Absorptionsbanden, die auf örtliche Sättigungsverhältnisse der verschieden angeordneten Nitratgruppen zurückgeführt werden können und durch Unterschiede in der lokalen Umgebung der resultierenden Strukturen, gleichbedeutend mit Oberflächenplätzen unterschiedlicher Reaktivität, verursacht werden.

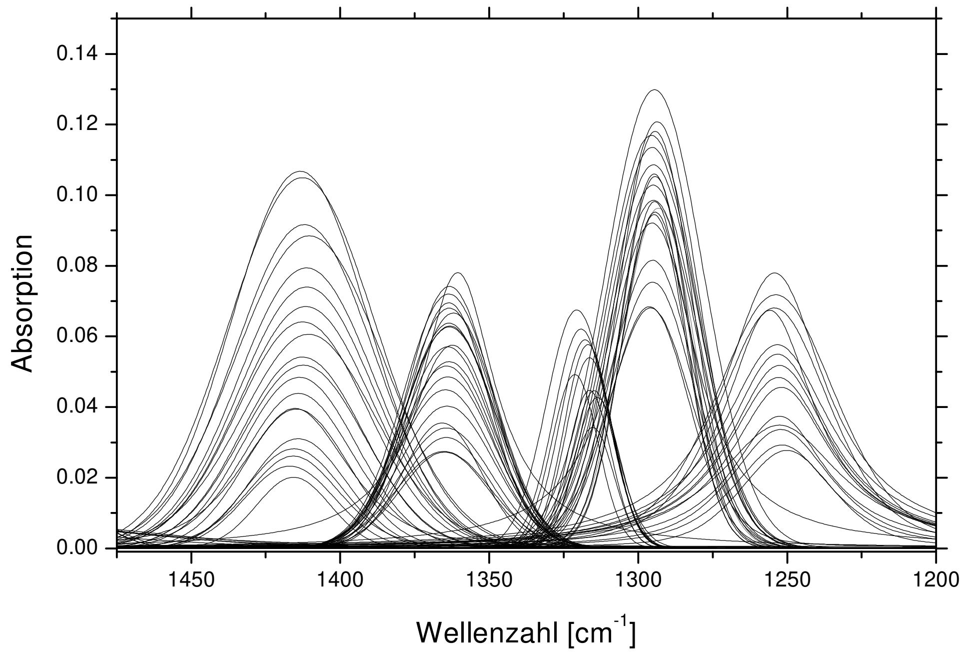


Abbildung 3.95: Wachstum der entfalteten Einzelbanden der Umsetzung von HNO_3 auf NaCl/H_2O-Oberflächen, T = 160 K (Δ t = 2 min)

Abbildung 3.96 spiegelt das Wachstum der in Abbildung 3.95 entfaltet dargestellten und integrierten Einzelbanden als Funktion der Reaktionszeit wieder.

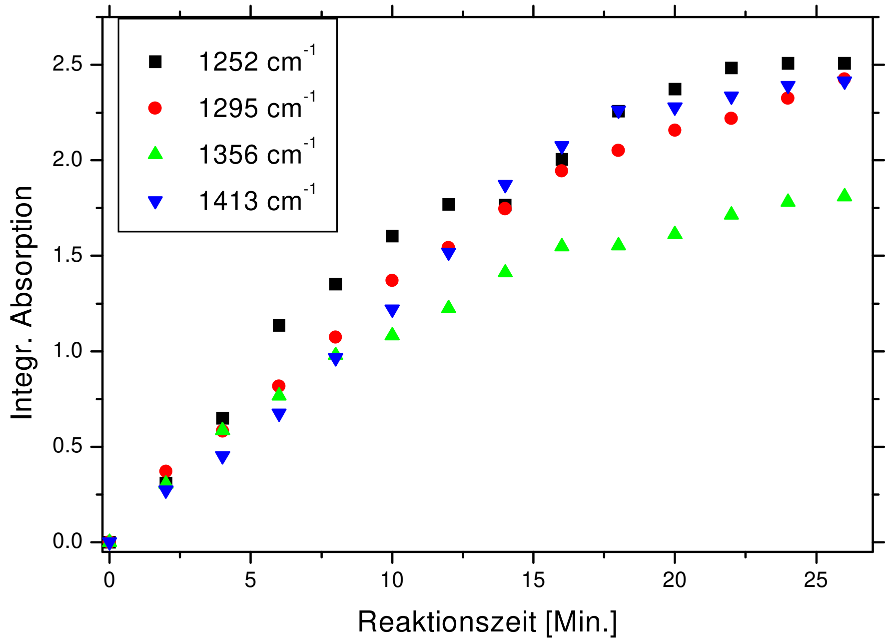


Abbildung 3.96: Integrierte Absorption der entfalteten Einzelbanden der Umsetzung von HNO_3 auf $NaCl/H_2O$-Oberflächen bei T = 160 K als Funktion der Reaktionszeit

Die signifikante Struktur und die Bandenlage können somit nur durch die Bildung von $NaNO_3$ erklärt werden, wie der Vergleich des Spektrums mit einer $NaCl/NaNO_3$-Mischung und einer $NaNO_3$-Referenz (Abbildung 3.97) zeigt.
Ein Vergleich mit den Reflexionsspektren von unbehandelter und gemörserter $NaNO_3$ (purum) ist aufgrund der geringen Konzentration des in der Umsetzung gebildeten $NaNO_3$ nur bedingt möglich. Allerdings zeigt die gemörserte $NaNO_3$ Probe deutlich eine breite Bande bei 1400 cm^{-1}.

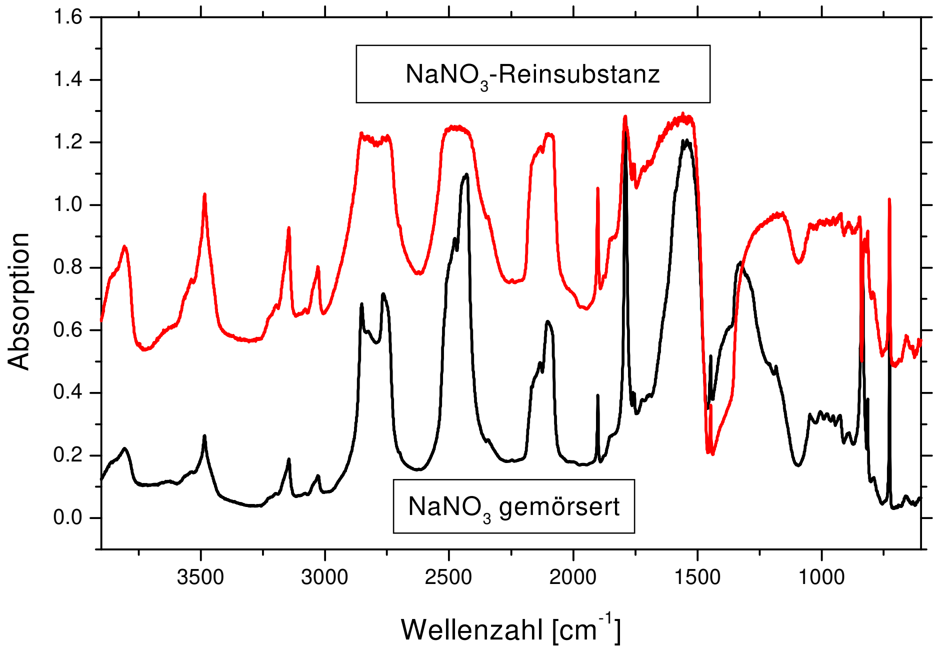


Abbildung 3.97: Reinsubstanzspektren von $NaNO_3$, gemörserte Reinsubstanz (schwarz) und unbehandelt (rot)

Abbildung 3.98 zeigt die Reflexionsspektren von $NaNO_3$/NaCl-Gemischen mit verschiedenen Massenanteilen von $NaNO_3$.

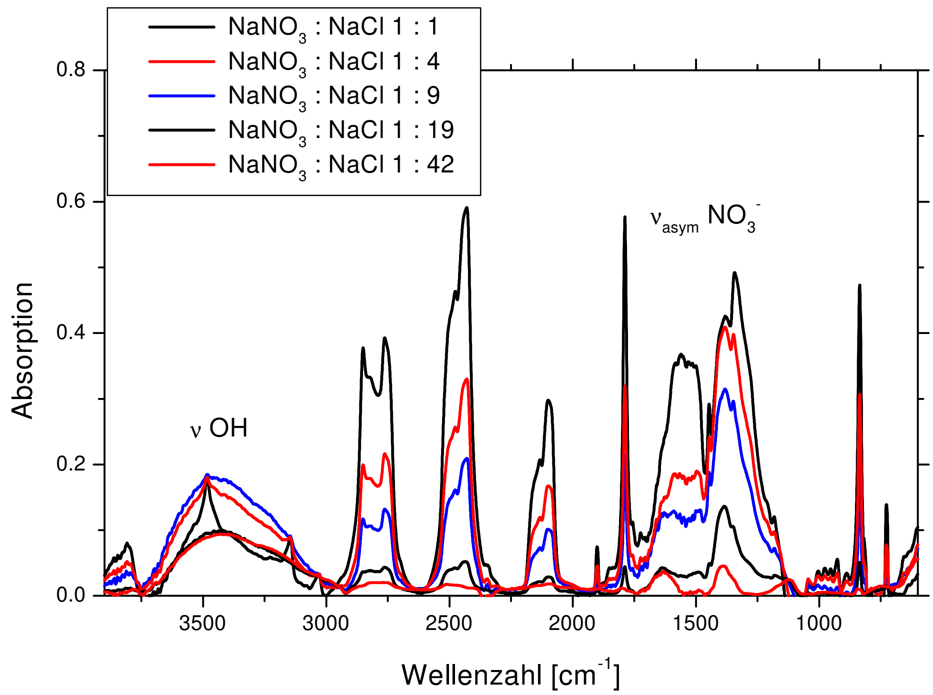


Abbildung 3.98: Reinsubstanzspektren von festen $NaNO_3$/NaCl-Gemischen

Bei niedrigen Gewichtsprozenten von $NaNO_3$ ähnelt das resultierende DRIFTS-Spektrum der festen $NaNO_3$/NaCl-Gemische, gekennzeichnet durch eine breite Bande bei 1397 cm^{-1}, mit einer Schulter zu niedrigeren Wellenzahlen, stark dem obigen Produktspektrum der Umsetzung von HNO_3 auf amorphen NaCl/H_2O-Oberflächen. Die Übereinstimmung der Bandenlage weist daher auf die Bildung von $NaNO_3$, bzw. die Beeinflussung der Bandenlage des Nitrat-Ions durch das Gegenion, in der Umsetzung von HNO_3 mit amorphen NaCl-Hydraten bei tiefen Temperaturen, hin.

Es wird somit auch im Hinblick auf die feste Phase der einleitende Reaktionsweg bestätigt. Bei höheren Gasphasenkonzentrationen zeigen die DRIFTS-Spektren allerdings zwei Phasenübergänge, die in Abbildung 3.99 abgebildet sind.

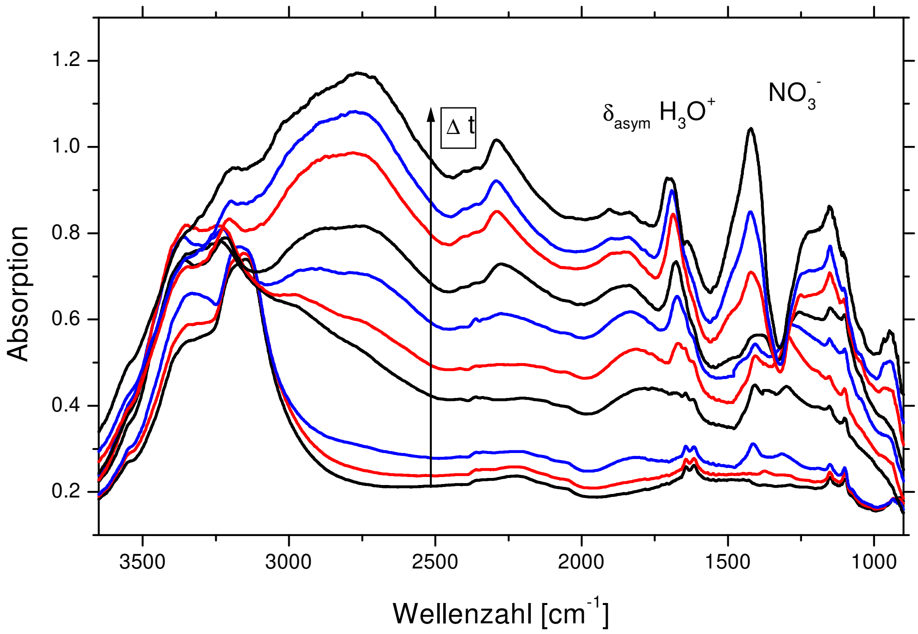


Abbildung 3.99: DRIFTS-Spektren der Umsetzung von HNO_3 auf NaCl/H_2O-Oberflächen, T = 160 K, [HNO_3] = 9.8×10^{14} [cm^{-3}]

Zunächst wird wieder die Umwandlung des ursprünglichen Filmes in $NaNO_3$-Strukturen deutlich, auf dem allerdings nach längerer Reaktionsdauer eine neue Phase entsteht. Abbildung 3.100 zeigt die Differenzspektren und somit die Bildung der verschiedenen Phasen auf.

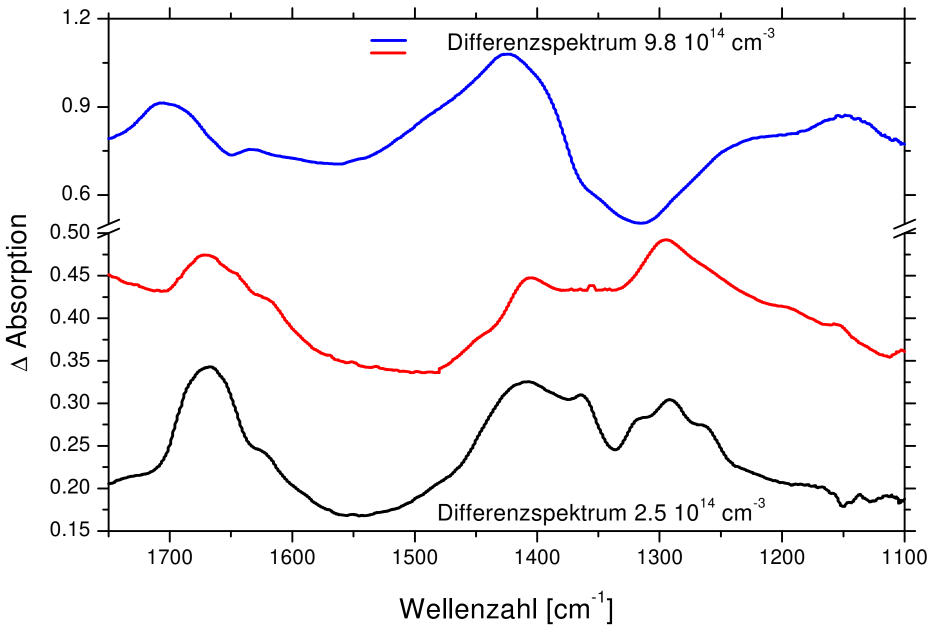


Abbildung 3.100: Differenzspektren der Umsetzung von HNO_3 auf $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 160 K, $[HNO_3] = 2.5 \times 10^{14}$ [cm^{-3}] (schwarz), $[HNO_3] = 9.8 \times 10^{14}$ [cm^{-3}] (blau)

Man erkennt eine deutliche Blauverschiebung der 1400 cm^{-1}-Bande zu höheren Wellenzahlen (1435 cm^{-1}) und eine Rotverschiebung der 1290 cm^{-1} Bande zu kleineren Wellenzahlen (1220 cm^{-1}). In beiden Fällen verlieren die Banden ihre ursprüngliche Struktur. Desweiteren entsteht eine neue Bande bei 1700 cm^{-1}, die der asymmetrischen Deformationsschwingung von H_3O^+ zugeordnet werden kann. Darüber hinaus kann die Ausbildung einer weiteren Absorptionsbande bei 1120 cm^{-1} beobachtet werden. Der entstandene Film weist nunmehr deutliche Strukturen auf, die sowohl einem amorphen HNO_3/H_2O-Film als auch einem amorphen HCl-Hydrat zugeordnet werden. Die δ_{asym} H_3O^+-Bande liegt genau zwischen einem amorphen HNO_3-Film (ca. 1680 cm^{-1}) und einem HCl-Hydrat (ca. 1720 cm^{-1}). Während die starke 1420 cm^{-1} Bande ebenfalls auf amorphe HNO_3/H_2O-Phasen hinweist (Kapitel 3.1.3), ist die breite Absorptionsbande von 1250 cm^{-1} bis 1030 cm^{-1}, geprägt durch einen deutlichen Peak bei 1100 cm^{-1}, eher typisch für ein HCl-Hydrat (Kapitel 3.1.4). Die Bildung einer solchen Phase ist aufgrund der Anwesenheit von H_2O in der festen Oberfläche, der Zufuhr von HNO_3 aus der Gasphase und dem Reaktionsprodukt HCl, welches zumindest teilweise adsorbiert bleibt, teilweise aber auch in die Gasphase gelangt, verständlich.

Ein Austausch des Gegenions führt zu keiner Variation der Bandenlage in der qualitativen Analyse. Die Umsetzung von HNO_3 auf amorphen KCl/H_2O-Phasen führt ebenfalls zu dem Aufbau eines amorphen Films, in dem die Lage der Absorptionsbanden der Nitratgruppe ebenfalls durch das Gegenion beeinflusst wird. Abbildung 3.101 liefert die erhaltenen DRIFTS-Spektren der Umsetzung von HNO_3 auf KCl/H_2O. Der Vergleich mit Reinsubstanzspektren von KNO_3, bzw. von KNO_3/KCl-Mischungen ergibt somit einen deutlichen Hinweis auf die Bildung von Kaliumnitrat, bzw. die Beeinflussung der Bandenlage der Nitratgruppe durch das Gegenion Kalium (Abbildung 3.102).

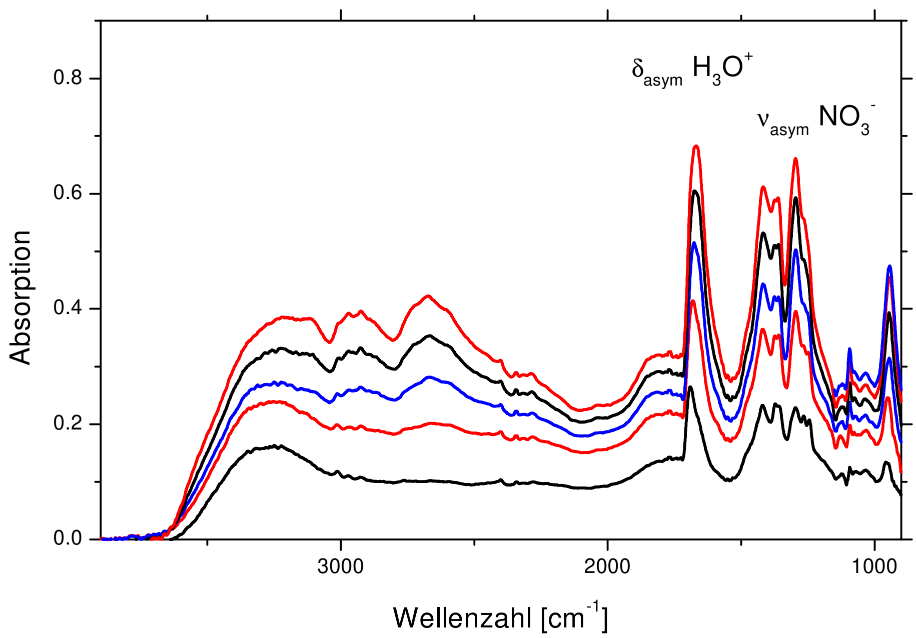


Abbildung 3.101: DRIFTS-Spektren der Produktbildung in der Umsetzung von HNO_3 auf festen KCl/H_2O-Oberflächen, T = 160 K

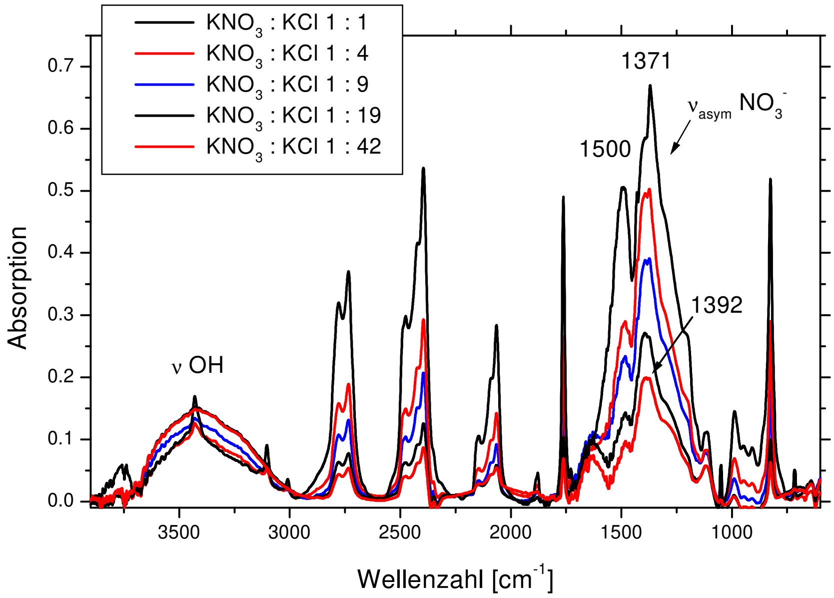


Abbildung 3.102: Reinsubstanzspektren von festen KNO_3/KCl-Gemischen

Die Analyse der Gasphase im Verlauf der Umsetzung zeigt deutlich die Bildung von HCl. Abbildung 3.103 zeigt das Gasphasenspektrum, während der Umsetzung von HNO_3 auf der festen Oberfläche im Vergleich zu einem Reinsubstanzspektrum von 100% HNO_3.

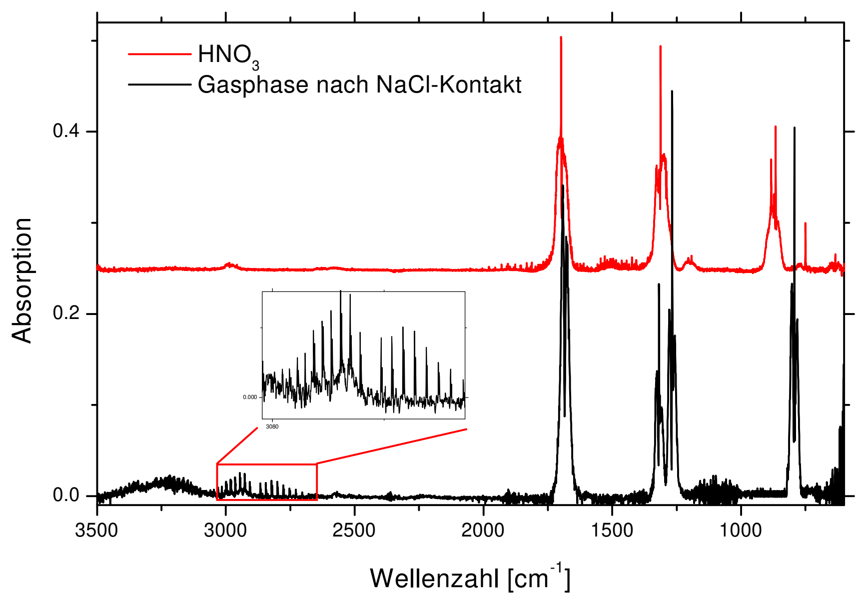


Abbildung 3.103: Gasphasenspektrum der Produkte nach der Umsetzung von HNO_3 auf festen NaCl/H_2O-Phasen (schwarz) im Vergleich zu HNO_3-Reinsubstanz (rot)

Das Gasphasenspektrum zeigt deutlich die Anwesenheit von HNO_3 und HCl (Ausschnittsvergrößerung). Bei einer Erhöhung der Reaktandenkonzentrationen von HNO_3 erscheint neben den Absorptionsbanden von HCl und HNO_3 noch eine weitere Absorptionsbanden bei 1800 cm^{-1}, die ClNO zugeordnet werden kann (siehe Tabelle 3.40)

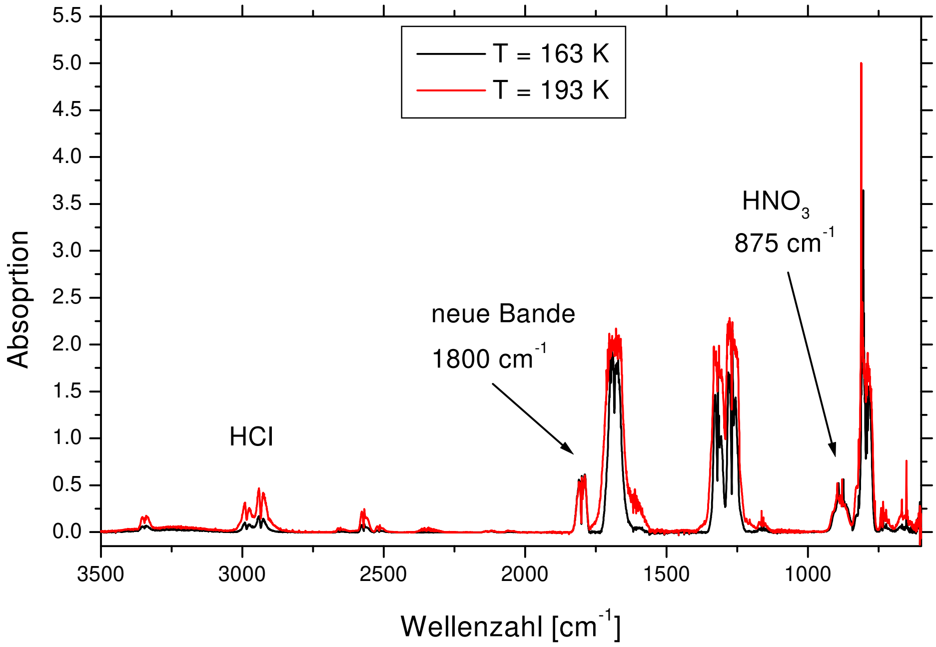


Abbildung 3.104: Gasphasenspektren der Produkte nach der Umsetzung von HNO_3 auf festen KCl/H_2O-Phasen, T = 163 K (schwarz) und T = 193 K (rot)

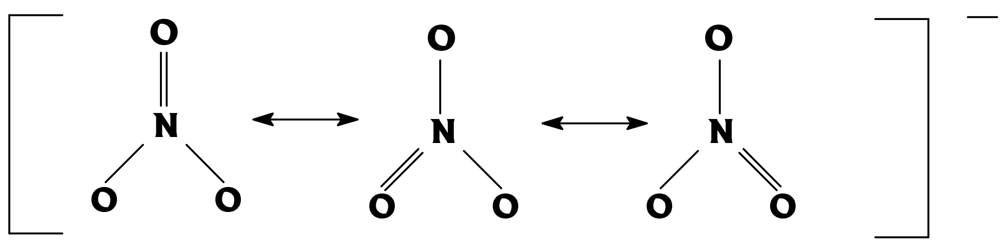
Desweiteren zeigt das Gasphasenspektrum die typische Bandenlage und Bandenstruktur von Nitrylchlorid, $ClNO_2$. Bei einer Erhöhung der Temperatur der Probe auf dem Objektträger, die zu einer Erhöhung der Gasphasenkonzentration von HNO_3 durch zunehmende Verdampfung der festen Phasen führen sollte, steigt hingegen der Peak bei 900 cm^{-1}, der der HNO_3 zugeordnet werden kann (Abbildung 3.104), nicht an, wohl aber der Peak von $ClNO_2$, das somit als sekundäres Produkt der durch eine Wandreaktion eingeleitete Gasphasenreaktion von HNO_3 und HCl identifiziert werden kann.

Tabelle 3.40: Bandenzuordnung der gasförmigen Reaktionsprodukte der Umsetzung von HNO_3 auf festen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Phasen, T = 160 K

Bande	**Zuordnung**	**Molekül**	**Literatur cm^{-1}**	**Reaktions-produkt cm^{-1}**
		HCl		3000 - 2900
ν_1	ν_1 NO	ClNO	1800 [1]	1800
ν_4	ν_{asym} NO_2	$ClNO_2$	1684 [2]	1685
2 ν_6	Fermi-Resonanz mit ν_1	$ClNO_2$	1324 [2]	1324
ν_1	ν_{sym} NO_2	$ClNO_2$	1264 [2]	1264
ν_2:	δ ONO	$ClNO_2$	790 [2]	790

[1] [Janowski et al. 1977], [2] [Durig et al. 1994]

Die Umsetzung von HNO_3 auf amorphen NaCl-Phasen sollte jedoch im Gegensatz zu der Umsetzung mit N_2O_5 nicht zu der Bildung von $ClNO_2$ führen. Das Nitrat-Ion, kristallisiert und hydratisiert auf einer festen Oberfläche, ist im Vergleich zu der HNO_3 in der Gasphase vollständig resonanzstabilisiert, während in der Gasphase nur eine Resonanzstabilisierung der Nitrogruppe vorhanden ist.



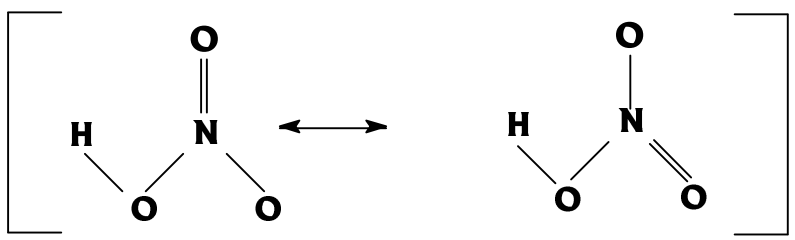


Abbildung 3.105: Resonanzstabilisierung von HNO_3 in der Gasphase (untere Zeile) und des Nitrat-Ions in der festen Phase (obere Zeile)

HNO_3 kristallisiert unter der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wodurch eine Verminderung der O-H-Bindungsstärke und somit eine Rotverschiebung der OH-

Valenzschwingung hervorgerufen wird. Desweiteren wird die Frequenz der NO-Streckschwingung zu höheren Energien verschoben, gleichbedeutend mit einer Verstärkung der NO-Bindung im Vergleich mit der Gasphase. Da der erste Schritt der Reaktion mit HCl unter Spaltung der NO-Bindung verläuft, sollte die Reaktion zu $ClNO_2$ nicht auf der festen HCl-Oberfläche ablaufen, was in der invers durchgeführten Umsetzung zwischen HCl(g) und HNO_3(s) (Kapitel 3.3.2) bestätigt wird. Die Analyse der Gasphase im Verlauf der Reaktion führt aber trotzdem zu dem Auftreten der Absorptionsbanden von $ClNO_2$.

Abbildung 3.106 zeigt ein Gasphasenspektrum während der über Wandreaktionen eingeleiteten Umsetzung von HCl mit HNO_3, vermessen in der White-Zelle. Es ist offensichtlich, dass eine Reaktion zu $ClNO_2$ als Intermediat und ClNO als Endprodukt erfolgt.

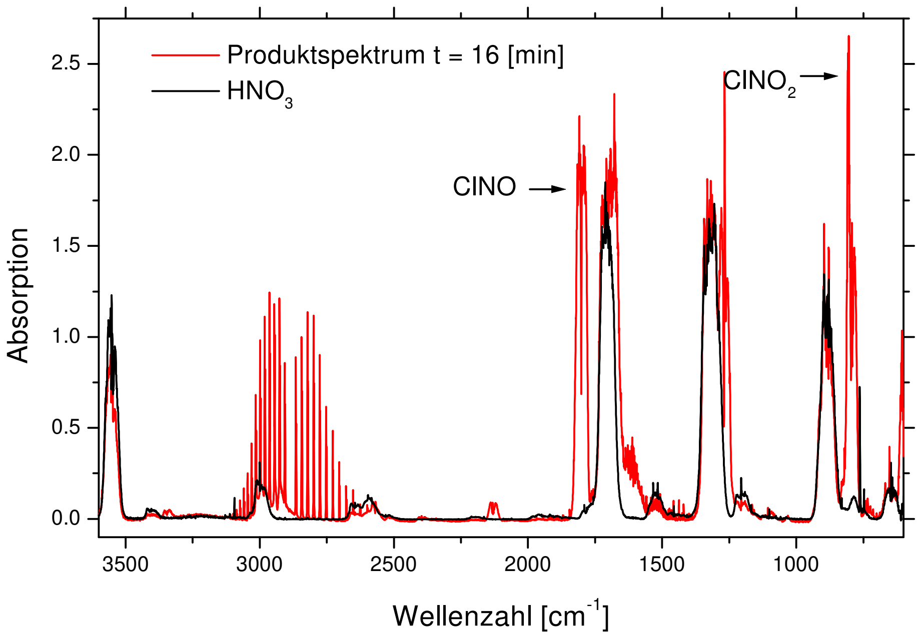


Abbildung 3.106: Produktspektren der Reaktion zwischen HNO_3 und HCl (rot), vermessen in der White-Zelle, T = 298 K, 100% HNO_3 (schwarz)

Die nächste Abbildung skizziert das zeitliche Verhalten der identifizierten Spezies. In der Reaktion durchläuft das Zwischenprodukt $ClNO_2$ intermediär ein Maximum, wird aber zu der Bildung des endgültigen Reaktionsprodukts ClNO abgebaut.

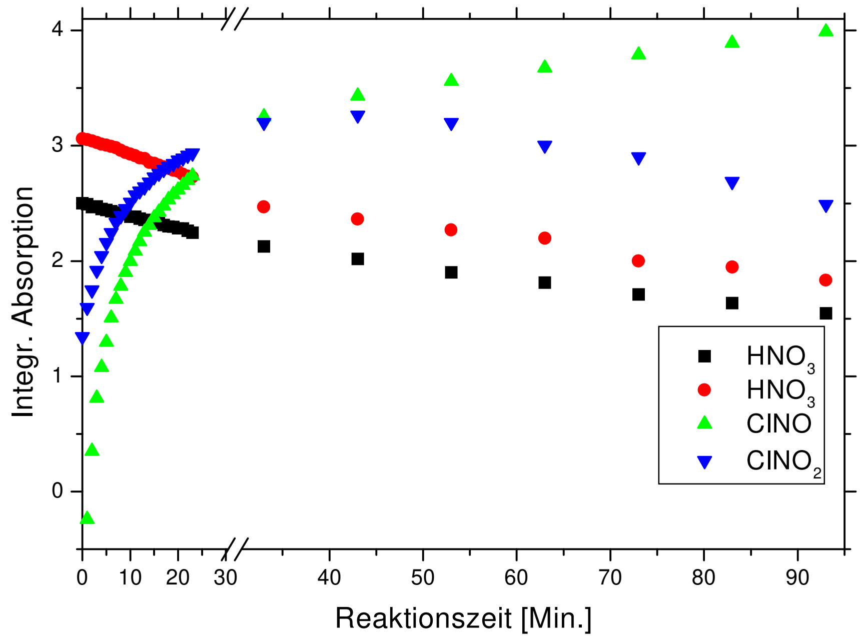


Abbildung 3.107: Integrierte Absorptionen der identifizierten Spezies der Reaktion von HNO_3 mit HCl, T = 298 K

Die Reaktion könnte über nachfolgenden Reaktionsweg verlaufen, wobei die Reaktionen allerdings nur unter dem Einfluss von Wandeffekten initiiert werden können.

$$HONO_2 + HCl \rightarrow ClNO_2 + H_2O \quad (\Delta H_R = -\,2.3 \text{ kJ/mol}) \quad [3.18]$$

$$ClNO_2 + HCl \rightarrow HONO + Cl_2 \quad (\Delta H_R = +\,0.25 \text{ kJ/mol}) \quad [3.19]$$

$$HONO + HCl \rightarrow ClNO + H_2O \quad (\Delta H_R = -\,18.2 \text{ kJ/mol}) \quad [3.20]$$

Im Vergleich zu der Umsetzung von HNO_3 auf trockenen NaCl-Oberflächen ergeben sich sowohl in der qualitativen als auch in der kinetischen Auswertung deutliche Unterschiede. Untersuchungen der Umsetzung von HNO_3(g) auf trockenen NaCl-Oberflächen bei T = 298 K von Vogt et al. zeigen einen signifikanten Einfluss von H_2O auf die erhaltenen Spektren. Während ohne H_2O-Anteil zunächst Absorptionsbanden bei 1333 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} anwachsen, resultiert nach Zugabe von H_2O(g) die Bildung neuer Absorptionsbanden bei 1420 cm^{-1} und 1375 cm^{-1}, begleitet von einer deutlichen Verminderung der ursprünglich gebildeten Peaks, die nach Tempern des NaCl-Pellets, also der Homogenisierung der Phase noch stärker an Intensität verlieren.

Die erhaltene Bandenstruktur bietet somit auch eine starke Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer NaCl/$NaNO_3$-Mischung. Vogt et al. [Vogt et al. 1994] folgerten, dass sich die Oberfläche in Anwesenheit von Wasser in einem quasi-flüssigen Zustand befindet, gleichbedeutend mit einer hohen Beweglichkeit des Nitrat-Ions. Das Tempern führt somit anschließend zu der Bildung separater $NaNO_3$- und NaCl-Regionen.

Die DRIFTS-Untersuchungen dieser Arbeit der Reaktion von HNO_3 mit festen NaCl/H_2O-Oberflächen weisen deutlich das Wachstum identischer Absorptionsbanden nach, die $NaNO_3$ zugeordnet werden können, bis letztlich bei hohen Konzentrationen ein amorphes, ternäres System, das hydratisierte HCl und HNO_3 enthält, entsteht. Die Anwesenheit von H_2O in der festen Phase sollte zu einer erhöhten Reaktivität der ursprünglichen Phase gegenüber heterogenen Umsetzungen im Vergleich zu wasserfreier NaCl führen. Die schnellere Umwandlung in Natriumnitrat bei Wasseranwesenheit spiegeln auch die Untersuchungen von Peters und Ewing wieder [Peters et al. 1996], die die Konversion von NaCl in $NaNO_3$ als Funktion des Wasserdampfes in der Umsetzung von HNO_3 auf NaCl betrachten. Sie stellten fest, das die Rate der Bildung der Nitrat-Ionen in Anwesenheit von Wasser stark erhöht wird.

Kinetische Ergebnisse

In der kinetischen Auswertung der betrachteten Reaktion bei T = 160 K wird eine Reaktion der ersten Ordnung bezüglich des gasförmigen Reaktanden HNO_3 ermittelt. Es handelt sich somit um die Hydrolyse von HNO_3 auf der festen Oberfläche bei gleichzeitiger Verdrängung von HCl. Ein Vergleich der erhaltenen Reaktionsraten der Umsetzung von HNO_3 auf einer reinen Eisoberfläche zeigt eine um einen Faktor 7 verminderte Reaktivität der Phase, die durch die Anwesenheit des ionischen Zusatzes hervorgerufen wird. Abbildung 3.108 zeigt die bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die Gasphasenkonzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von HNO_3 auf festen NaCl/H_2O-Phasen.

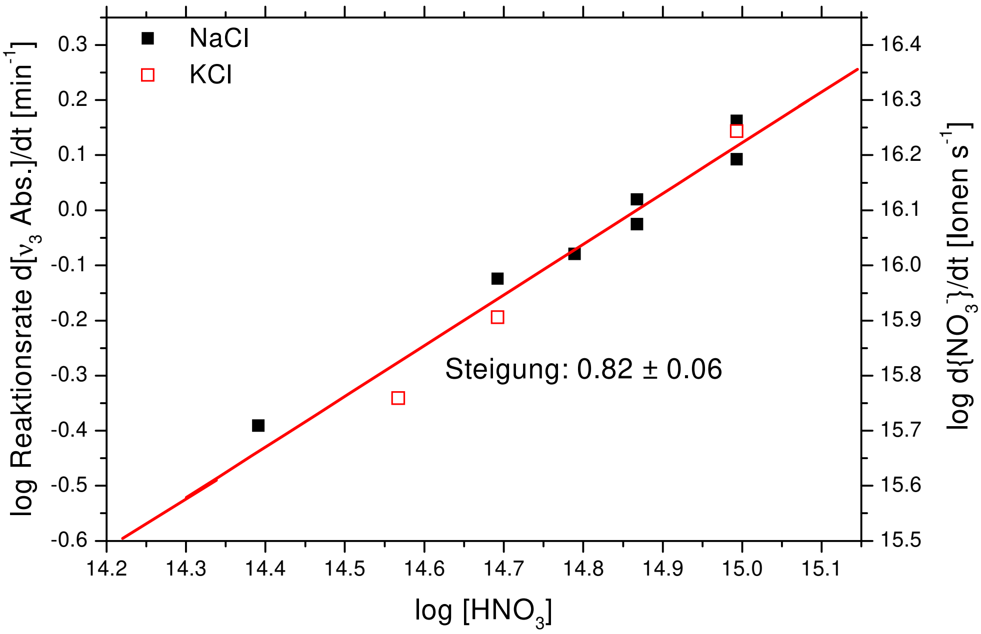


Abbildung 3.108: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die HNO_3-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von HNO_3 auf festen NaCl/H_2O-Phasen, T = 163 K

Die Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten aus der Produktbildungsrate (Tabelle 5.27 im Anhang) führt sowohl bei NaCl als auch KCl zu vergleichbaren Ergebnissen, so dass es sich bei dem Einfluss des Gegenions mehr um einen kolligativen Effekt als um einen substanzspezifischen Einfluss handelt. Die Auftragung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten gegen die Konzentration des Reaktanden (Abbildung 3.109) ergibt keine Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahme äquivalent zu der ermittelten Kinetik. Als Ergebnis resultiert ein gemittelter reaktiver Aufnahmekoeffizient von $\gamma = (2.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$. Somit wird die Erhöhung der Reaktivität im Vergleich zu den Umsetzungen auf trockenen NaCl-Proben deutlich, wie in der Übersicht der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von HNO_3 auf Eis $\gamma = 0.3$ [Leu et al. 1988] und auf NaCl $\gamma = 4 \times 10^{-4}$ [Laux et al. 1994] dargestellt ist.

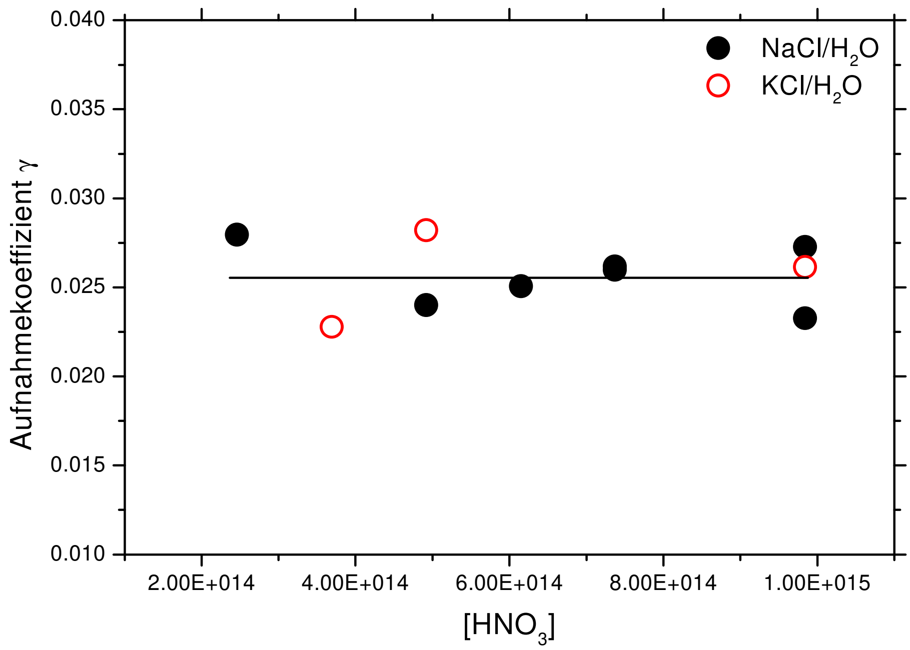


Abbildung 3.109: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von HNO_3 auf $NaCl/H_2O$, T = 163 K

3.2.5.2 Umsetzung von N_2O_5

Qualitative Ergebnisse

Die Reaktion mit N_2O_5 führt ebenso wie die Umsetzung mit HNO_3 zu amorphen Phasen, beschrieben durch eine Bandenlage der Nitratgruppe, die durch die Anwesenheit des Gegenions gekennzeichnet ist. Auch in diesem Fall ist somit das Auftreten von Natriumnitrat bzw. Kaliumnitrat als festes Reaktionsprodukt der heterogenen Reaktion zu vermuten. Abbildung 3.110 und 3.111 zeigen die jeweiligen Differenzspektren der Umsetzungen.

Man erkennt wiederum die typische Verschiebung der Bandenlage der asymmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe im Vergleich zu der entsprechenden Reaktion auf einer reinen Eisoberfläche.

Es ergibt sich somit eine Analogie zu der Umsetzung mit gasförmiger HNO_3. Die Absorptionsbanden können analog zu der HNO_3-Reaktion entfaltet werden und entsprechen den Fundamentalschwingungen der Nitrat-Ionen, die in verschiedenen Umgebungen der resultierenden Phase lokalisiert sind.

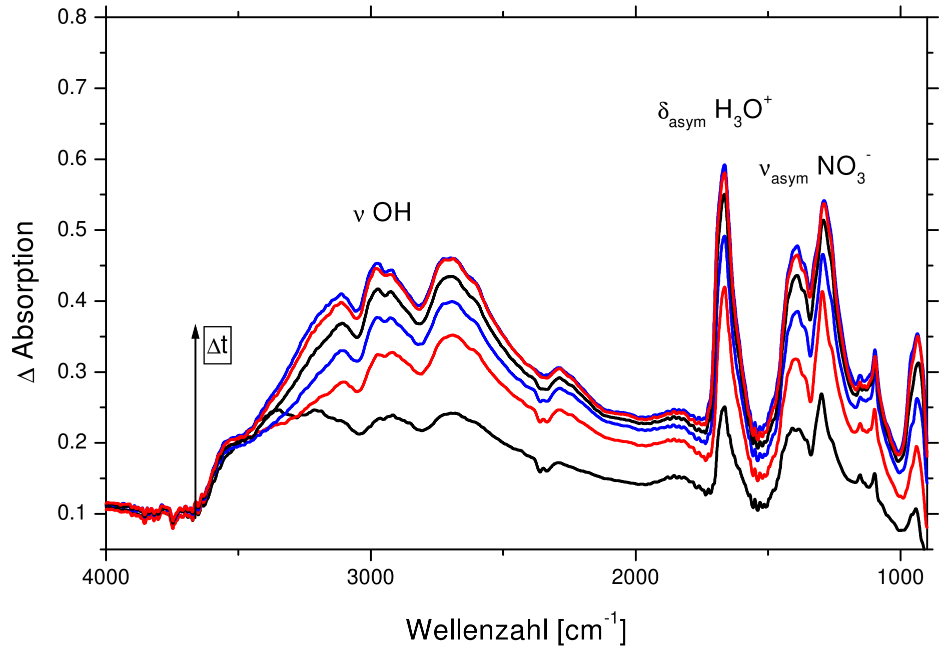


Abbildung 3.110: Differenzspektren der Umsetzung von N_2O_5 auf festen $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 163 K (Subtraktion von $NaCl/H_2O$)

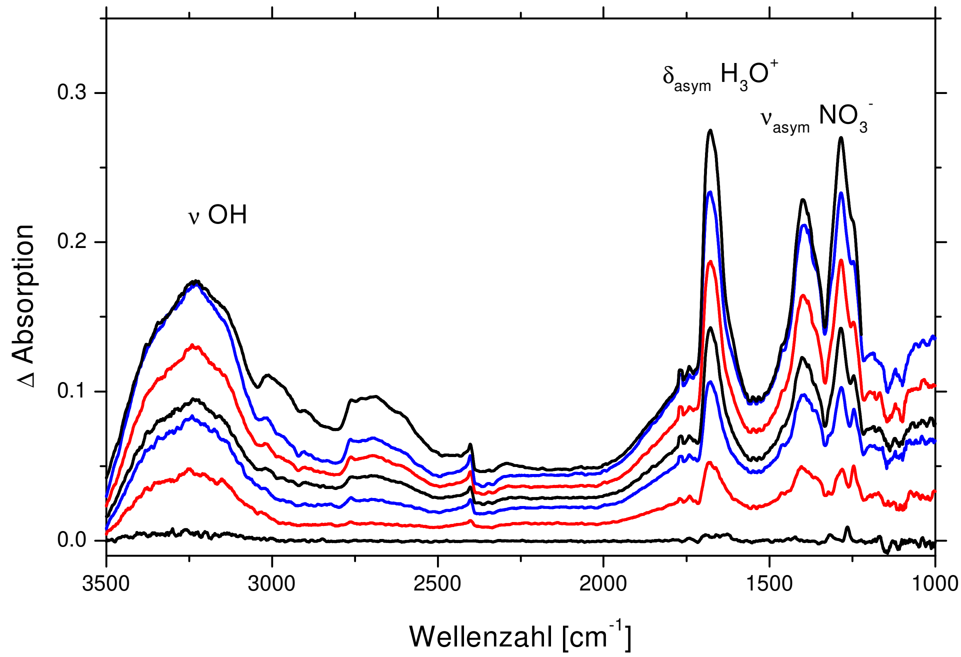


Abbildung 3.111: Differenzspektren der Umsetzung von N_2O_5 auf festen KCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K (Subtraktion der Struktur von KCl/H_2O)

Die Zuordnung der Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte der Umsetzung der NaCl/H_2O-Oberflächen mit N_2O_5 und HNO_3 erfolgt in Tabelle 3.41.

Tabelle 3.41: Zuordnung der Absorptionsbanden der Produkte der Umsetzung von HNO_3 und N_2O_5 mit festen NaCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K

Schwingung	**Zuordnung**	**HNO_3-Reaktion**	**N_2O_5-Reaktion**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3230 cm^{-1}	3230 cm^{-1}
2 ν_3	ν OH	2708 cm^{-1}	2700 cm^{-1}
$\nu_1 + \nu_3$	ν OH	2190 cm^{-1}	2160 cm^{-1}
ν_4 H_3O^+	δ_{asym} H_3O^+	1666 cm^{-1}	1670 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1397 cm^{-1}	1395 cm^{-1}
		1289 cm^{-1}	1290 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1020 cm^{-1}	1030 cm^{-1}
ν_2 NO_3^-	δ_{asym} NO_3^-	840 cm^{-1}	845 cm^{-1}

Die nachfolgende Tabelle 3.42 zeigt eine Übersicht der Bandenlage der asymmetrischen Streckschwingung der Nitratgruppe in der Umsetzung von N_2O_5 und HNO_3 mit amorphen NaCl/H_2O-, KCl/H_2O-Phasen im Vergleich zu der Umsetzung von HNO_3 und N_2O_5 auf Eis, sowie den Vergleich mit amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3.

Tabelle 3.42: Vergleich der Bandenlage der ν_{asym} NO_3^- in verschiedenen Phasen

NaCl/H_2O HNO_3	**NaCl/H_2O N_2O_5**	**Eis HNO_3**	**Eis N_2O_5**	**HNO_3/H_2O amorph**	**α-NAT**
1397 cm^{-1}	1395 cm^{-1}	1430 cm^{-1}	1433 cm^{-1}	1434 cm^{-1}	1392 cm^{-1}
1289 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1310 cm^{-1}	

Man erkennt deutlich die Blauverschiebung der Bandenlage durch den Einfluss des Alkalimetallions um ca. 40 Wellenzahlen. Bei einer Erhöhung der Reaktandenkonzentration ergibt sich ebenfalls die bereits beschriebenen Umwandlung in eine amorphe HNO_3/H_2O-Phase ohne die charakteristische Blauverschiebung der Absorptionsbanden.

Im Vergleich zu der Umsetzung auf trockenen NaCl-Oberflächen zeigen sich neben der erhöhten Reaktivität weitere charakteristische Differenzen, die auf die Anwesenheit des Wasseranteils zurückgeführt werden können.

Die Umsetzung von N_2O_5 auf trockenen NaCl-Oberflächen führt, ähnlich wie die HNO_3-Reaktion zu einem Wachstum der ν_3-Schwingung des Nitrat-Ions bei 1462 cm^{-1}, 1380 cm^{-1} und 1330 cm^{-1}. Nach der Zugabe einer Wasserdampfatmosphäre bzw. der Durchführung der Reaktion in Anwesenheit von adsorbiertem Wasser erfolgt eine charakteristische Verschiebung und Veränderung der Absorptionsbande zu einem breiten Dublett bei 1430 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} unter Verlust der Eingangs aufgeführten Intensitäten [Vogt et al. 1994]. Die sich entwickelnde Bandenstruktur kann somit auf die starken Wasserstoffbrückenbindung und die Coulomb-Anziehung der Wassermoleküle und der Nitrat-Ionen einerseits, sowie der Hydroniumionen und der Nitrat-Ionen andererseits zurückgeführt werden. Es ergibt sich somit eine Übereinstimmung der Bandenstruktur der Absorptionsbanden der Nitratgruppe, wobei die breite Absorptionsbande bei 1397 cm^{-1} eine Hinweis auf die Bildung von $NaNO_3$ bzw. KNO_3 ist. Die Umsetzung mit N_2O_5 führt somit zu identischen festen Reaktionsprodukten wie die äquivalente Reaktion mit HNO_3. Die DRIFTS-Spektren ergeben keinen Hinweis auf die Bildung von NO_2^- bzw. von ionischen N_2O_5 auf der Oberfläche. Allerdings lassen sich bei höheren Konzentrationen von $N_2O_5(g)$ eindeutig Absorptionsbanden von NO_2^+ identifizieren, ein deutlicher Hinweis auf einen autokatalysierten Reaktionsmechanismus, analog zu der Umsetzung auf reinen Eisoberflächen ohne ionischen Zusatz.

Die Analyse der Gasphasenzusammensetzung zeigt ebenfalls die Bildung von $ClNO_2$. Die Umsetzung führt zu den signifikanten Absorptionsbanden von Nitrylchlorid als gasförmiges Reaktionsprodukt der heterogenen Reaktion entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung.

$$N_2O_5(g) + NaCl(amorph, s) \rightarrow ClNO_2(g) + NaNO_3(s) \qquad [3.21]$$

Diese Reaktionsgleichung kann nur als starke Vereinfachung gelten, da die Analyse der festen Oberfläche zeigt, dass eine amorphe Phase, die Na^+-, H_3O^+-, Cl^-- und NO_3^--Ionen enthält, das Reaktionsprodukt bildet, wobei das Alkalimetallgegenion die Lage der Absorptionsbande der Nitratgruppe bestimmt.

Das Gasphasenspektrum zeigt daher erneut nur die Anwesenheit von N_2O_5 und $ClNO_2$ sowie geringer Mengen von HCl, die aus der festen Phase desorbieren.

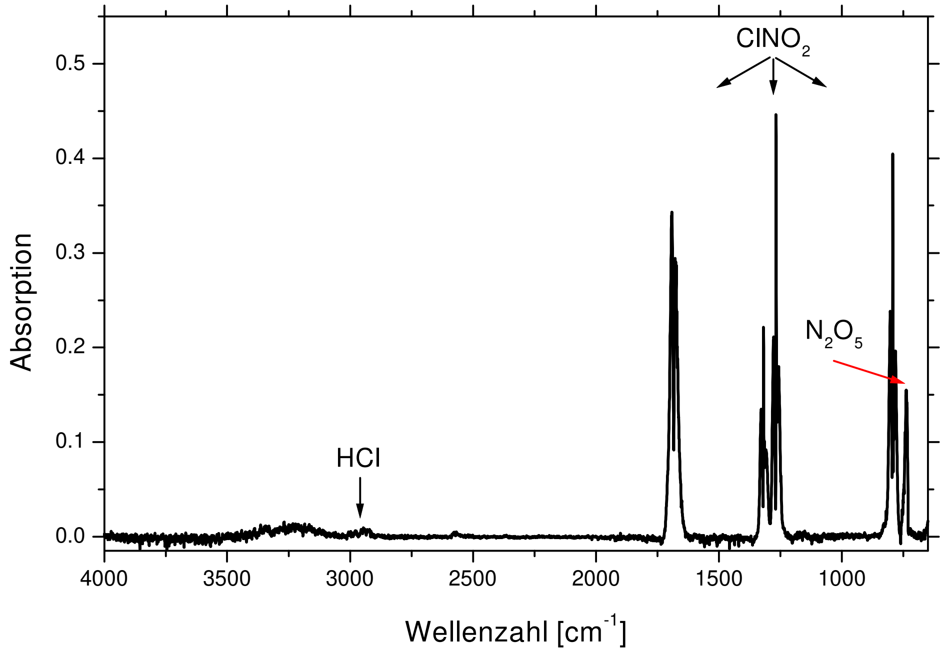


Abbildung 3.112: Gasphasenspektrum der Produkte nach der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit festen $NaCl/H_2O$-Phasen, T = 163 K

Die Anwesenheit von HCl in der Gasphase lässt allerdings vermuten, dass zumindest ein Anteil des gebildeten $ClNO_2$ durch direkte Umsetzung von N_2O_5 mit HCl produziert wird. Diese Reaktion wird über eine Wandreaktion eingeleitet und verläuft daraufhin in der Gasphase, was experimentell nachgewiesen werden kann.

Kinetische Ergebnisse

Die kinetische Auswertung führt sowohl bei amorphen $NaCl/H_2O$- als auch bei amorphen KCl/H_2O-Phasen zu der Bestimmung einer Reaktionsordnung größer als 1. Die Reaktivität der Phasen ist gegenüber den analogen Eisreaktionen um einen Faktor 7 vermindert. Die erhaltenen Resultate der kinetischen Auswertung liefert Tabelle 5.28 im Anhang und die Abbildungen 3.113 und 3.114.

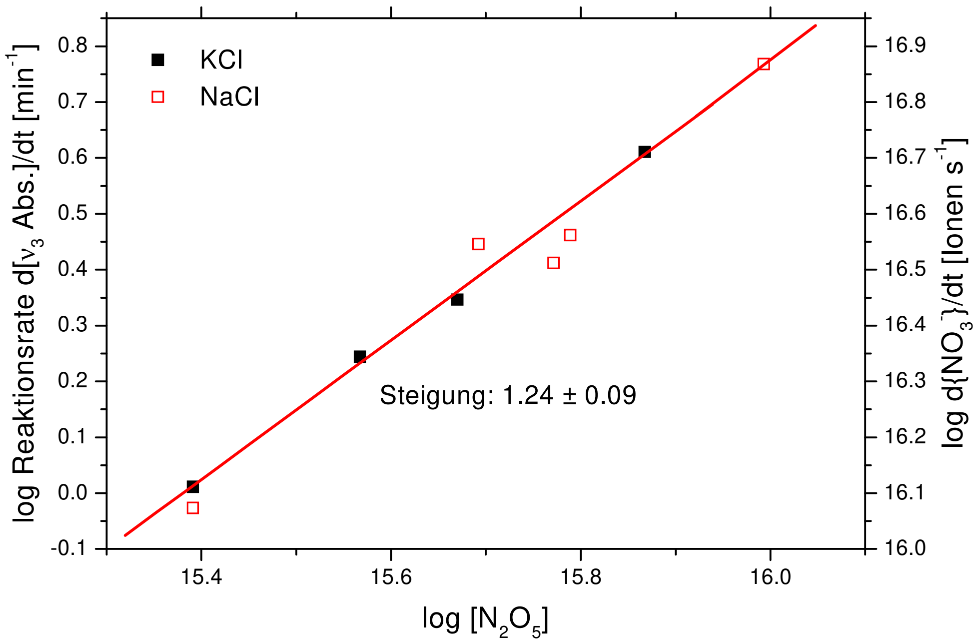


Abbildung 3.113: Auftragung der Reaktionsrate gegen die N_2O_5-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Reaktion von N_2O_5 mit NaCl/H_2O-Phasen, T = 163 K

Die Reaktion erfolgt somit über die einleitende Hydrolyse von N_2O_5, gefolgt von der Umsetzung mit Hydroniumionen der in der Hydrolyse gebildeten dissoziierten Salpetersäure.

$$N_2O_5(g) + 2\ H_2O(s) \rightarrow 2\ HONO_2(s) + H_2O(s) \longrightarrow H_3O^+ + 2\ NO_3^- \qquad [3.22]$$

Die Anwesenheit des dissoziiert vorliegenden NaCl bzw. KCl führt zu der Bildung von $ClNO_2$ (Reaktion 3.23) und des dissoziiert vorliegenden $Na^+NO_3^-$.

$$N_2O_5(g) + H_3O^+(s) \rightarrow HONO_2(s) + NO_2^+(s) + H_2O(s) \qquad [3.23]$$

$$HONO_2 + NO_2^+ + Na^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow ClNO_2 + NaNO_3 + H_3O^+ \qquad [3.24]$$

Allerdings reagiert nur ein geringer Teil des gebildeten Nitrylkations zu Nitrylchlorid, da die sehr viel schnellere Reaktion mit H_2O dominiert (Reaktion 3.25), wodurch sich erst die Autokatalyse und somit die Reaktionsordnung >1 ergibt.

$$NO_2^+ + 2\ H_2O \rightarrow HONO_2 + H_3O^+ \qquad [3.25]$$

Die abschließende Reaktion führt über die Dissoziation der gebildeten Salpetersäure zu den resultierenden amorphen Filmen.
Der in Tabelle 5.28 berechnete reaktive Aufnahmekoeffizient nimmt mit anwachsender Konzentration der Reaktanden zu.

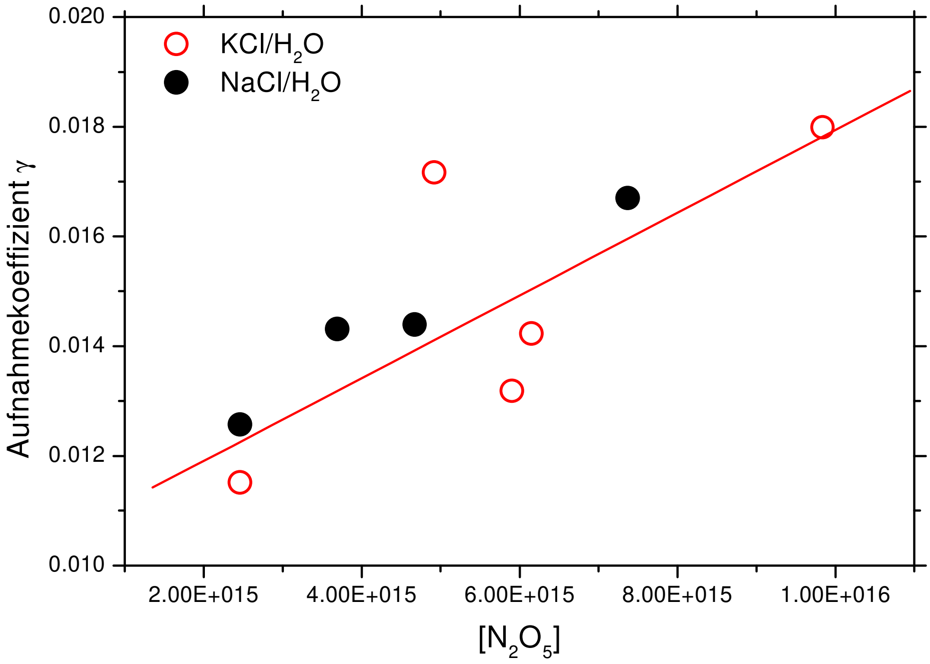


Abbildung 3.114: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf $NaCl/H_2O$, T = 163 K

Innerhalb des betrachteten Konzentrationsintervalls nimmt der reaktive Aufnahmekoeffizient von $\gamma = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ auf $\gamma = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ zu. Gegenüber der Umsetzung auf reinen Eisoberflächen ergibt sich somit ein deutlich verminderter Aufnahmekoeffizient durch die Anwesenheit des ionischen Zusatzes. Im Vergleich zu der Umsetzung auf trockenen NaCl-Oberflächen $\gamma = 5 \times 10^{-4}$ [Livingston et al. 1991], resultiert eine um einen Faktor 30 erhöhte reaktive Aufnahme, durch den beschleunigenden Beitrag des Wasseranteils. Im Vergleich zu einer flüssigen NaCl-Phase bei T = 298 K spiegeln die Resultate eine leicht verminderte reaktive Aufnahme (Faktor 2-3) $\gamma > 0.04$ wieder [Zetzsch et al. 1992, 1993 und George et al. 1994]

3.2.5.3 Umsetzung mit NO_2

Qualitative Ergebnisse

Die Reaktion wird ebenfalls über die einleitende Adsorption von N_2O_4 auf der festen Oberfläche, beschrieben durch die typischen Absorptionsbanden von N_2O_4 bei 1744 cm^{-1} und 1260 cm^{-1}, eingeleitet. Als zweiter Schritt der Umsetzung schließt sich die geschwindigkeitsbestimmende Hydrolyse zu einem amorphen H_2O/HNO_3-Film an, dargestellt durch den Aufbau der signifikanten Absorptionsbanden der Nitratgruppe bei 1435 cm^{-1} und 1310 cm^{-1} und der Hydroniumgruppe bei 1680 cm^{-1}. Abbildung 3.115 und 3.116 zeigen die Reaktionsprodukte der Umsetzung auf einer $NaCl/H_2O$- bzw. KCl/H_2O-Oberfläche, wobei der Ersatz des Alkalimetallions Natrium durch Kalium zu keiner Variation in der qualitativen Analyse der gebildeten Reaktionsprodukte und in der Bandenstruktur des Edukts führt.

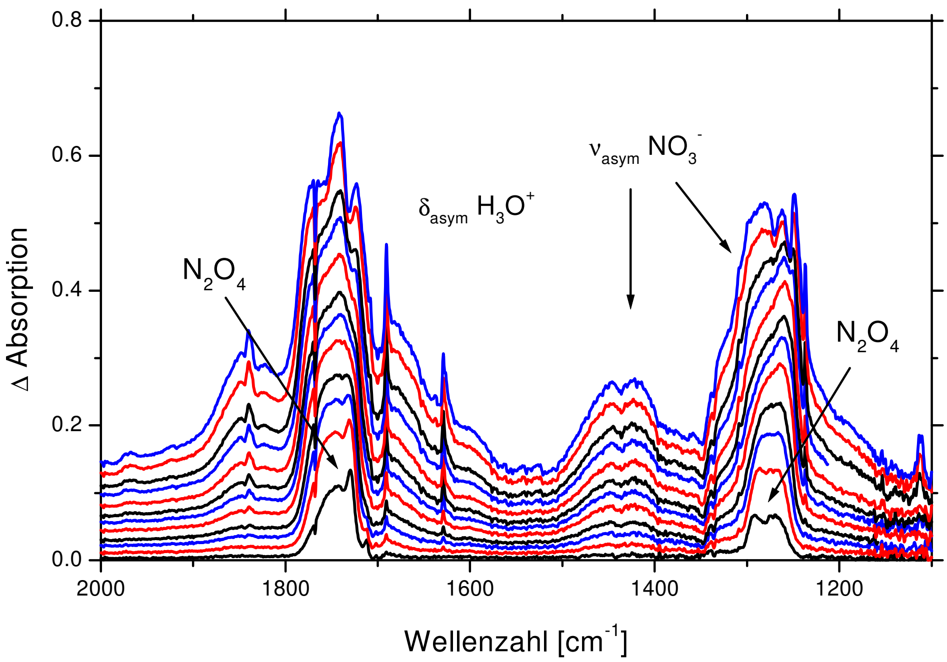


Abbildung 3.115: Differenzspektren der Umsetzung von NO_2 auf $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 163 K (Subtraktion der Struktur von $NaCl/H_2O$)

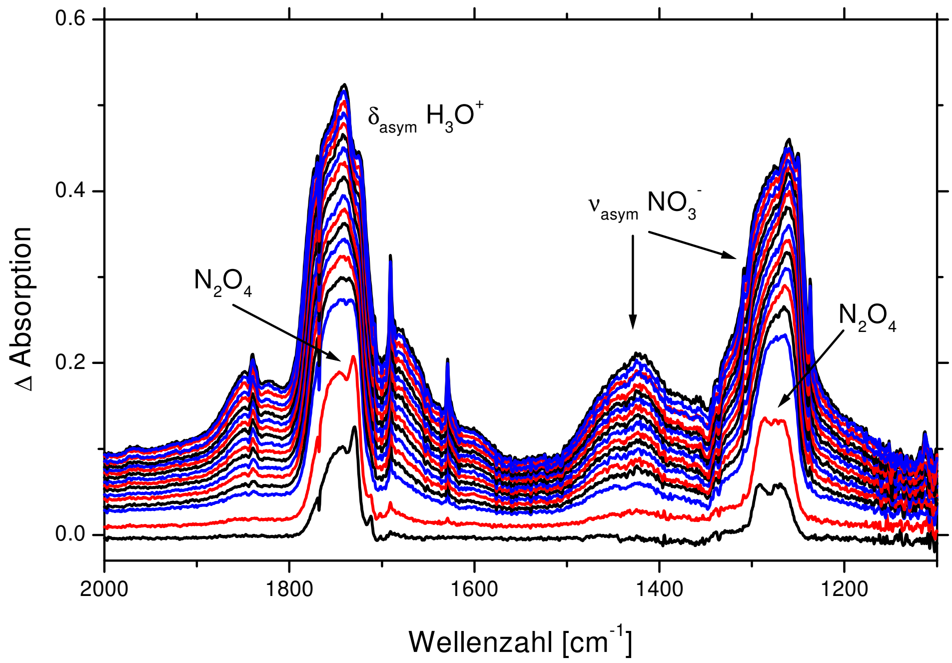


Abbildung 3.116: Differenzspektren der Umsetzung von NO_2 auf KCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K (Subtraktion der Struktur von KCl/H_2O)

Tabelle 3.43 stellt die Zuordnung der Absorptionsbanden der Produkte zu den beobachteten Schwingungsfrequenzen in der Reaktion von NO_2 mit amorphen $NaCl/H_2O$-, bzw. KCl/H_2O-Oberflächen dar.

Tabelle 3.43: Zuordnung der Absorptionsbanden der Produkte der Reaktion von NO_2 auf festen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K

Schwingung	**Zuordnung**	**Reaktions-produkt**
$2\ \nu_3\ H_3O^+$	ν OH	2780 cm^{-1}
$\nu_1 + \nu_3\ H_3O^+$	ν OH	2430 cm^{-1}
$\nu_?\ N_2O_4$	$\delta\ NO_2$	1740 cm^{-1}
$\nu_4\ H_3O^+$	$\delta_{asym}\ H_3O^+$	1680 cm^{-1}
$\nu_3\ NO_3^-$	$\nu_{asym}\ NO_3^-$	1435 cm^{-1}
		1310 cm^{-1}
$\nu_1\ N_2O_4$	$\nu_{sym}\ NO_2$	1260 cm^{-1}
$\nu_1\ NO_3^-$	$\nu_{sym}\ NO_3^-$	1050 cm^{-1}

Im Vergleich zu den Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 ergibt sich jedoch nicht die charakteristische Blauverschiebung der Bandenlage der Nitratgruppe durch das Gegenion. Es zeigt sich vielmehr die typische Bandenlage amorpher HNO_3/H_2O-Phasen. Abbildung 3.117 veranschaulicht die Entfaltung der Absorptionsbanden der DRIFTS-Spektren der NO_2-Reaktion auf amorphen $NaCl/H_2O$-Oberflächen.

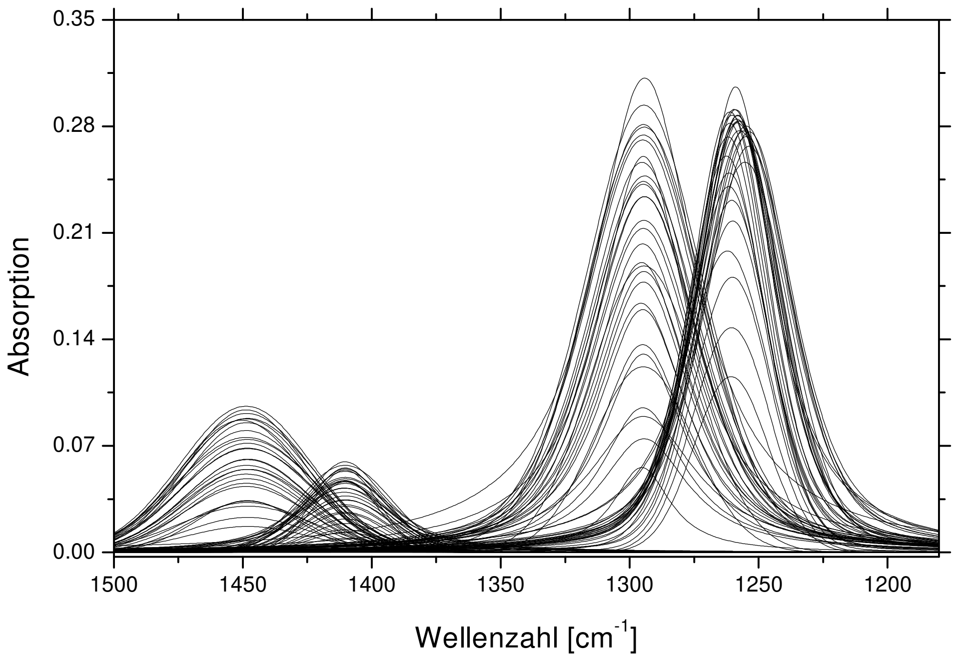


Abbildung 3.117: Dekonvulierte Einzelbanden der Produkte der Umsetzung von NO_2 auf festen $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 163 K

Die Dekonvolution der Einzelbanden und Tabelle 3.44 skizzieren die deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden der Nitratgruppe im Vergleich zu der Umsetzung der analogen Phase mit HNO_3 und N_2O_5.

Tabelle 3.44: Vergleich der Absorptionsbanden der NO_2- vs. der HNO_3-Reaktion auf festen $NaCl/H_2O$-Oberflächen, T = 163 K

NO_2-Reaktion	**HNO_3-Reaktion**
1450 cm^{-1}	1450 cm^{-1}
1363 cm^{-1}	1411 cm^{-1}
1295 cm^{-1}	1259 cm^{-1}
1250 cm^{-1}	1250 cm^{-1}

Die entfaltete Bandenlage der NO_2-Reaktion muss allerdings noch um den Beitrag der starken N_2O_4-Absorption bei 1260 cm^{-1} korrigiert werden (Abbildung 3.118).

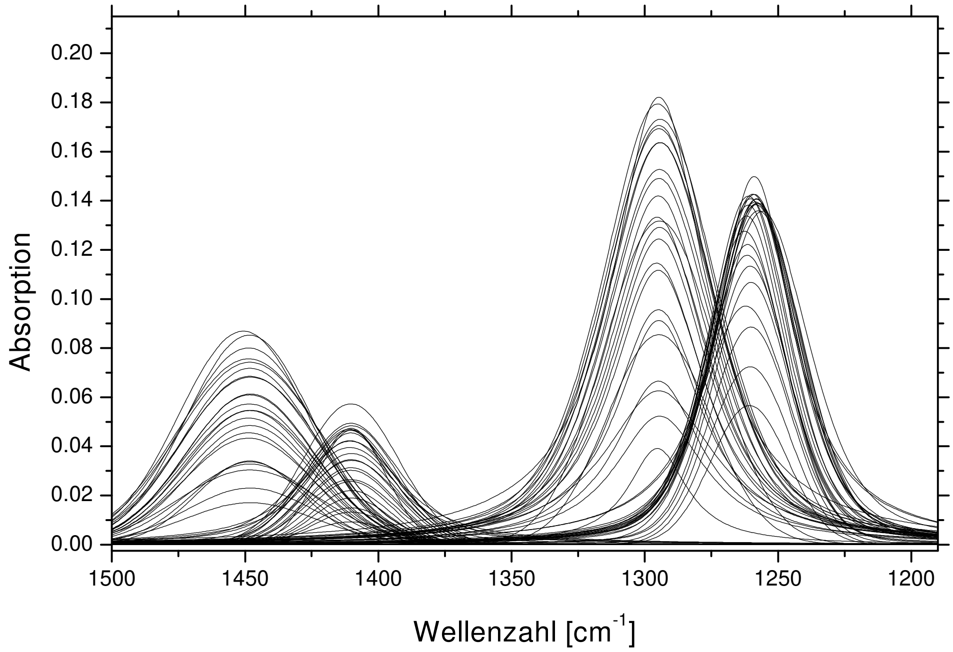


Abbildung 3.118: Dekonvulierte korrigierte Einzelbanden der Produkte der Umsetzung von NO_2 auf NaCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K

Im Vergleich zu der HNO_3-Reaktion ergibt sich ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis der entfalteten Absorptionsbanden. Aufgrund der unterschiedlichen Bandenlage und der abweichenden Intensitäten handelt es sich somit um Nitrat-Ionen in einer andersartigen Umgebung auf der Oberfläche im Vergleich zu der Umsetzung mit HNO_3 und N_2O_5.

Die einleitende Adsorption von N_2O_4 auf der Oberfläche schirmt den sich bildenden amorphen HNO_3/H_2O-Film vor dem Einfluss des Gegenions ab, so dass sich, ähnlich wie in der Umsetzung von HNO_3 mit NaCl/H_2O-Oberflächen, bei hohen Konzentrationen (Abbildung s.o.) sofort ein amorpher HNO_3-Film bildet.

Die Untersuchung der Reaktion von NO_2 auf NaCl bei T = 298 K deutet ebenfalls auf einen empfindlichen Einfluss von Wasser auf das Reaktionsprodukt hin [Vogt et al. 1994]. Zunächst bilden sich in der ν_3-Region der Nitratgruppe Absorptionsbanden bei 1333 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}, die Nitrat-Ionen in verschiedenen kristallographischen Positionen zugeordnet werden.

Aufgrund des Zustroms von $H_2O(g)$ verändert sich die Struktur des IR-Spektrums in einen Intensitätsverlust der initial gebildeten Absorptionsbanden, begleitet von einem Aufbau starker und breiter Absorptionsbanden bei 1380 cm^{-1} und 1420 cm^{-1}. Untersuchungen der Reaktion mit NO_2 von Peters et al. spiegeln ebenfalls den starken Einfluss des Wasseranteils auf die Konversion zu $NaNO_3$ und die Bildung vergleichbarer Absorptionsbanden bei 1414 cm^{-1} und 1360 cm^{-1} wieder [Peters et al. 1996]. Es ergibt sich qualitativ dasselbe Reaktionsprodukt wie in der Umsetzung von HNO_3 und N_2O_5 mit NaCl.

Im Vergleich zu den Umsetzungen bei T = 298 K beeinflusst bei tiefen Temperaturen die N_2O_4-Adsorption das Reaktionsprodukt, so dass sich die Bandenlage von der Salpetersäure- und Distickstoffpentoxid-Reaktion unterscheidet.

Als festes Reaktionsprodukt entsteht ein amorpher Film, der Na^+-(K^+-), H_3O^+-, NO_3^--Ionen enthält. Als gasförmiges Reaktionsprodukt kann erneut ClNO identifiziert werden (Abbildung 3.119). Allerdings besteht auch in diesem Fall die Möglichkeit, dass nicht umgesetztes NO_2 mit desorbierten HCl zu ClNO weiterreagieren kann.

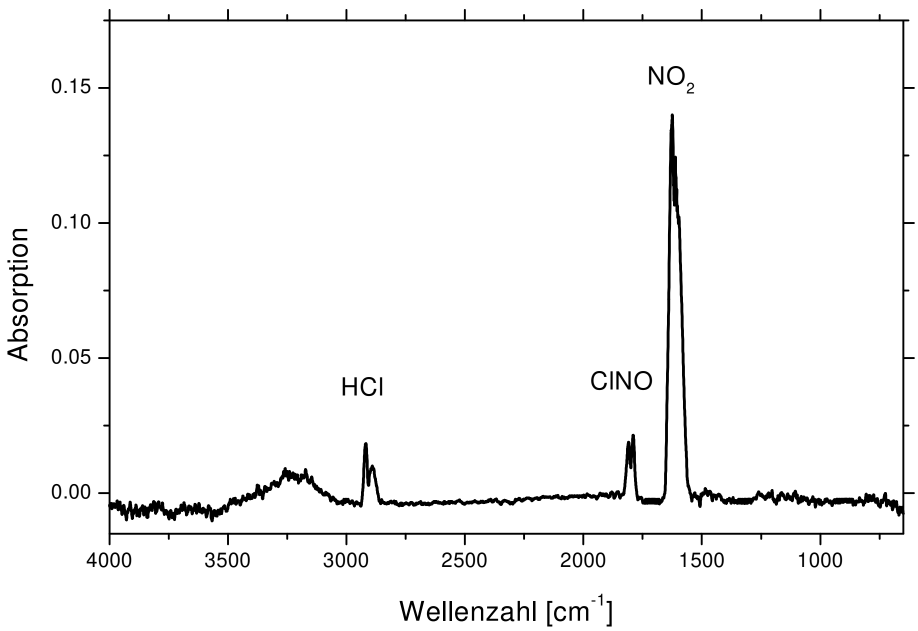


Abbildung 3.119: Gasphasenspektrum der Produkte nach der Umsetzung von NO_2 auf festen NaCl/H_2O-, KCl/H_2O-Phasen, T = 163 K

Es ergibt sich damit folgende Reaktionsgleichung:

$$2\ NO_2(g) + NaCl(aq,s) \rightarrow ClNO(g) + Na^+ + NO_3^-(s) \qquad [3.26]$$

Kinetische Ergebnisse

Experimentell lässt sich eine Reaktionsordnung von zwei ermitteln, die somit auch in diesem Fall den einleitenden Angriff von N_2O_4 auf die Oberfläche bestätigt. Ähnlich wie in der Reaktion auf reinen Eisoberflächen eilt die N_2O_4-Adsorption der Hydrolyse um eine Faktor 4 voraus. Abbildung 3.120 zeigt die experimentelle Bestimmung einer Reaktion der zweiten Ordnung, die vergleichend gegenüber der Umsetzung auf reinen Eisoberflächen aufgetragen ist.

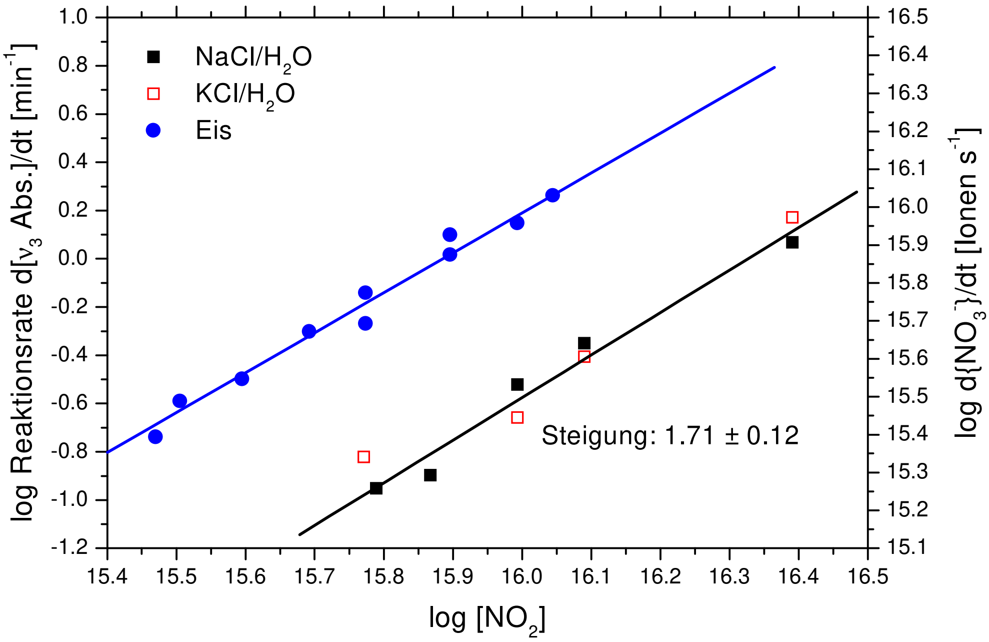


Abbildung 3.120: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die NO_2-Konzentration zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von NO_2 auf festen $NaCl/H_2O$-Phasen, T = 163 K

Die Reaktivität einer reinen Eisoberfläche ist gegenüber diesen amorphen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Phasen um einen Faktor 6 erhöht, was sich auch in der Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten in Tabelle 5.29 im Anhang widerspiegelt.

Entsprechend einer Reaktion zweiter Ordnung steigt der reaktive Aufnahmekoeffizient innerhalb des Konzentrationsbereichs von $\gamma = (6.9 \pm 2.1) \times 10^{-4}$ auf $\gamma = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ (Abbildung 3.121).

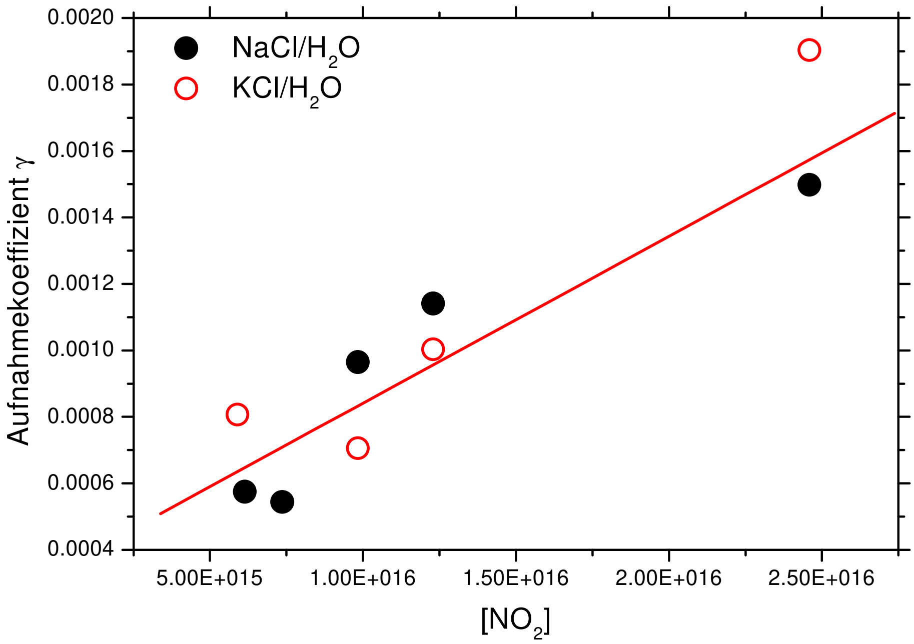


Abbildung 3.121: Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von NO_2 auf $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Oberflächen, T = 163 K

Der reaktive Aufnahmekoeffizient der Umsetzung von NO_2 auf trockenem NaCl-Oberflächen bei T = 298 K wurde zu $\gamma = (1.3 \pm 0.6) \times 10^{-4}$ [Vogt et al.1994, 1995] und zu $\gamma = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ [Peters et al. 1996] ermittelt. Auch in dieser Reaktion wirkt sich der Wasseranteil der amorphen, festen Oberfläche aktivierend auf die reaktive Aufnahme im Vergleich zu der Reaktion auf NaCl (purum) aus. Der ionische Zusatz hat demgegenüber einen desaktivierenden Einfluss im Vergleich zu der Umsetzung des Spurengases auf reinen Eisoberflächen. Allen Untersuchungen gemeinsam ist die experimentelle Bestimmung einer Reaktionsordnung von 2 bezüglich $NO_2(g)$ und somit eine Bestätigung des erläuterten Reaktionsmechanismus.

3.2.5.4 Vergleichende Betrachtung der Umsetzungen auf amorphen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen

Die Reaktionen von HNO_3 und N_2O_5 auf amorphen $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Oberflächen führen im Gegensatz zu den Reaktionen auf reinen Eisoberflächen zu amorphen HNO_3/H_2O-Filmen, wobei die Bandenlage und Bandenstruktur eindeutig durch die Anwesenheit des Alkalimetallions geprägt sind.

Die Entfaltung der Absorptionsbande der ν_3-Schwingung weist deutlich auf verschiedene Koordinationen der Nitrat-Ionen auf der festen Oberfläche und somit auf unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten in einer unsymmetrischen Umgebung hin. Die Umsetzung mit NO_2 führt aufgrund der einleitenden Adsorption und Belegung der Oberfläche mit N_2O_4 zu amorphen HNO_3/H_2O-Systemen ohne die charakteristische Blauverschiebung der Absorptionsbanden. Die Reaktionsmechanismen ergeben sich analog zu den Umsetzungen auf amorphen HCl-Hydraten.

- Die Reaktion mit HNO_3 folgt einer Kinetik der ersten Ordnung und führt ausschließlich zu festen Reaktionsprodukten.
- In der autokatalytischen Umsetzung mit N_2O_5 erfolgt mit einer Reaktionsordnung größer 1 neben der Bildung von festen Reaktionsprodukten auch die Bildung von Nitrylchlorid als gasförmiges Reaktionsprodukt.

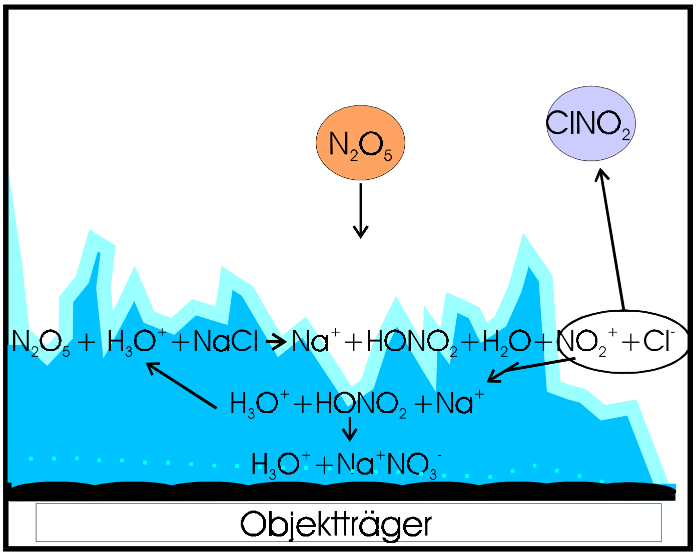


Abbildung 3.122: Modell der Reaktion von N_2O_5 auf amorphen, festen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Phasen

Gekennzeichnet wird die Reaktion durch:

- Direkte Hydrolyse von N_2O_5
- Reaktion von N_2O_5 mit H_3O^+
- Auftreten der Autokatalyse
- Bildung von $ClNO_2$
- Bildung von $NaNO_3$

• Die Umsetzung mit NO_2 erfolgt vollkommen analog zu der Reaktion mit amorphen HCl-Hydraten, einschließlich der Bildung von ClNO und eines amorphen HNO_3/H_2O-Films. Ebenso wird wie in allen anderen untersuchten heterogenen Reaktionen mit NO_2(g) eine Reaktionsordnung von 2 ermittelt. Gekennzeichnet wird die NO_2 Reaktion somit durch:

- Einleitende Adsorption von N_2O_4
- Disproportionierung
- Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Phasen.
- Bildung von ClNO

Amorphe $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Phasen zeichnen sich in allen durchgeführten Umsetzungen durch eine deutlich erhöhte reaktive Aufnahme im Vergleich zu trockenen NaCl-Oberflächen aus. Während somit der Wasseranteil im Vergleich zu den trockenen Phasen reaktivitätserhöhend wirkt, führt die Anwesenheit des ionischen Zusatzes zu einer deutlichen Verminderung der reaktiven Aufnahme im Vergleich zu reinen Eisoberflächen (Faktor 6-7).

3.3 Heterogene Reaktionen von HCl auf festen Oberflächen

3.3.1 Umsetzung von HCl auf Eisoberflächen

Qualitative Ergebnisse

Die Analysen und Untersuchungen der heterogenen Reaktionen von HCl auf Eisoberflächen führen zu drei gängigen Modellen der Oberflächenadsorption von HCl bzw. der HCl-H_2O(s)-Wechselwirkungen [Delzeit et al. 1997].

- Schwache Adsorbate, die bei T < 100 K leicht ins Vakuum desorbieren und nur die oberen Schichten der Eisoberfläche einschließen.
- Adsorbate, die merkliche Wasserstoffbrücken zu der Oberfläche ausbilden ohne eine Diffusion in die Eisoberfläche.
- Adsorbate, mit starken Wasserstoffbrückenbindungen zur Oberfläche bei gleichzeitigen Eindringen unter Bildung amorpher und kristalliner Hydrate.

Es muss dabei aber berücksichtigt werden, dass als Funktion der Konzentration und der Temperatur als Resultat der Diffusion von HCl in Eisoberflächen neben der Bildung von amorphen und kristallinen Hydraten auch die Bildung einer festen Lösung von HCl in Eis erfolgen kann. Unter atmosphärischen Bedingungen bzw. Konzentrationsverhältnissen ergibt sich die feste Lösung von HCl in Eis als dominierende Phase [Thibert et al. 1997]. Das Phasendiagramm des HCl/H_2O-Systems ist in Kapitel 3.1.4 gezeigt.
Kristalline und amorphe Hydrate des HCl/H_2O-Systems wurden bislang noch nicht in der Atmosphäre und der Kryosphäre beobachtet. Die Existenz amorpher HCl/H_2O-Filme ist aufgrund der Temperatur und der Zeitspanne, die für eine Kristallisation zur Verfügung steht, wenig wahrscheinlich. Die Diffusion von HCl in reine Eisoberflächen, die zu der Bildung kristalliner und amorpher Phasen führt hat somit nur eine eingeschränkte atmosphärische Bedeutung.
Durch die Anwesenheit binärer und ternärer Systeme bei gleichzeitiger Kristallisation und Mischkristallbildung bzw. dem Auftreten von Eiskristallen (Wolkenbildung) besteht somit allerdings auch Interesse, die Umsetzung von HCl auf Eisoberflächen, inklusive der Bildung amorpher und kristalliner Phasen, zu betrachten.

In der Umsetzung von HCl(g) auf Eisoberflächen ist einerseits die Bildung von amorphen Hydraten, andererseits die Adsorption von fester HCl auf einer reinen Eisoberflächen bzw. Hydratoberfläche zu erwarten.
Die Adsorption von HCl an mikroporösem, amorphem Eis bei T = 15-60 K führt zu einem Wachstum einer amorphen, dünnen Schicht von HCl auf der Eisoberfläche [Delzeit et al. 1993]. Mit ansteigender Temperatur erfolgt eine teilweise Diffusion von HCl, wobei bei T = 15 K lediglich eine Diffusion in die obersten Eisschichten erfolgen kann. Als Reaktionsprodukt ergibt sich ein molekularer Komplex von HCl in Wasser. Die Bildung einer vollständigen Monoschicht auf der Eisoberfläche wird jedoch auch bei tieferen Temperaturen durch die Reaktivität der HCl verhindert [Delzeit et al. 1997]. Bei T = 60 K wird bereits eher die Bildung ionischer Formen als die eines molekularen Komplexes beobachtet [Delzeit et al. 1997].
Die Reaktion bei T = 85 K auf Eisoberflächen führt zunächst zu einem amorphen HCl-Monohydrat [Delzeit et al. 1993]. Bei einer weiteren Zugabe von HCl erfolgt die Bildung einer kristallinen HCl-Monoschicht auf der Eisoberfläche, gekennzeichnet durch ein deutliches Dublett im Absorptionsspektrum bei 2710 cm^{-1} und 2750 cm^{-1}.
Bei T = 160 K führt die Reaktion mit gasförmiger HCl zu der Bildung amorpher Hydrate der HCl (Abbildung 3.123).

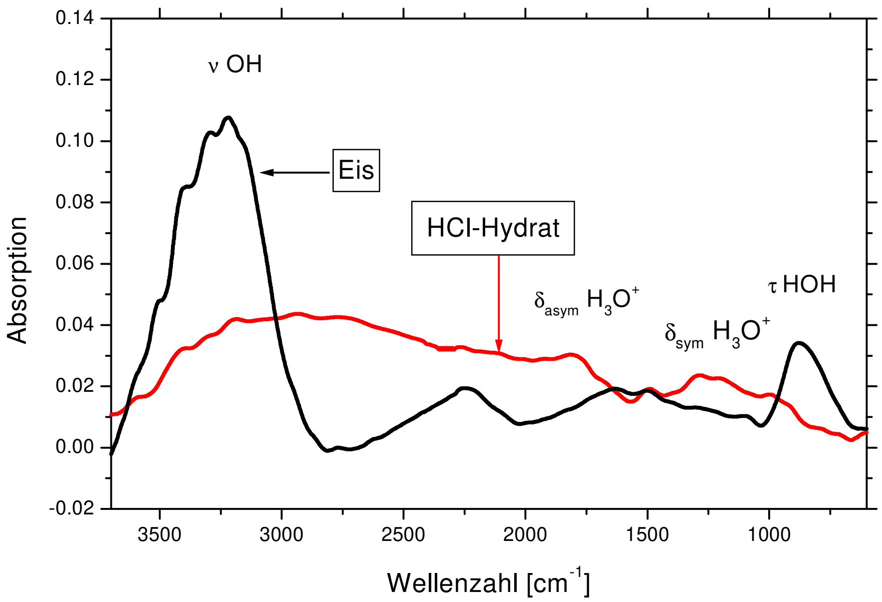


Abbildung 3.123: DRIFTS-Spektren der Umsetzung von HCl auf Eis, T = 160 K

Es wird deutlich, dass sich die typischen Absorptionsbanden der festen Eisoberflächen zugunsten der Absorptionsbanden von amorphen HCl-Hydraten vermindern. Der ursprüngliche Eisfilm wird vollständig in ein amorphes HCl-Hydrat umgewandelt.

Zunächst entsteht ein amorphes HCl-Dihydrat, das sich bei einem weiterem Zustrom von HCl(g) in ein amorphes Monohydrat der HCl umwandelt. Man erkennt das Anwachsen typischer Absorptionsbanden bei 1730 cm^{-1} und 1260 cm^{-1}, sowie im Bereich der OH-Valenzschwingungen und bei 2750 cm^{-1} und 2580 cm^{-1}. Die beiden letztgenannten Absorptionen sind typisch für amorphe HCl-Hydrate mit einem vergrößerten HCl-Anteil und können auf die Absorptionsbanden reiner, amorpher HCl sowie direkt auf die Bildung von HCl/H_2O- bzw. H_3O^+/H_2O-Komplexen zurückgeführt werden.

Tabelle 3.45: Vergleich der Absorptionsbanden des Reaktionsprodukts der Umsetzung von HCl auf Eis (T = 160 K) mit Ko-Kondensaten

Banden-zuordnung	**Reaktions-produkt**	**1:2 Ko-Kondensat**	**1:4 Ko-Kondensat**	**1:6 Ko-Kondensat**
Kombination	2170 cm^{-1}	2120 cm^{-1}	2170 cm^{-1}	2170 cm^{-1}
ν_{asym} H_3O^+	1725 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1715 cm^{-1}	1700 cm^{-1}
ν_{sym} H_3O^+	1260 cm^{-1}	1255 cm^{-1}	1255 cm^{-1}	1250 cm^{-1}
	1080 cm^{-1}	1086 cm^{-1}	1086 cm^{-1}	1086 cm^{-1}
τ H_3O^+	810 cm^{-1}	808 cm^{-1}	790 cm^{-1}	780 cm^{-1}

Es lässt sich somit ein amorphes HCl-Dihydrat als Reaktionsprodukt identifizieren. Die komplette Konvertierung des Eisfilmes führt im Einklang mit der Literatur zu einem amorphen HCl-Monohydrat [Delzeit et al. 1997]. Bei T = 160 K erfolgt jedoch keine Adsorption von HCl auf dem HCl-Hydrat, wie dies bei tieferen Temperaturen (T = 85 K [Delzeit et al. 1993]) beobachtet wird. Der Zustrom von H_2O(g) zu dem erzeugten HCl-Hydrat führt wiederum zu einer Umwandlung der amorphen Phasen von einem HCl-Hydrat mit niedrigem zu einem mit hohem Wassergehalt.

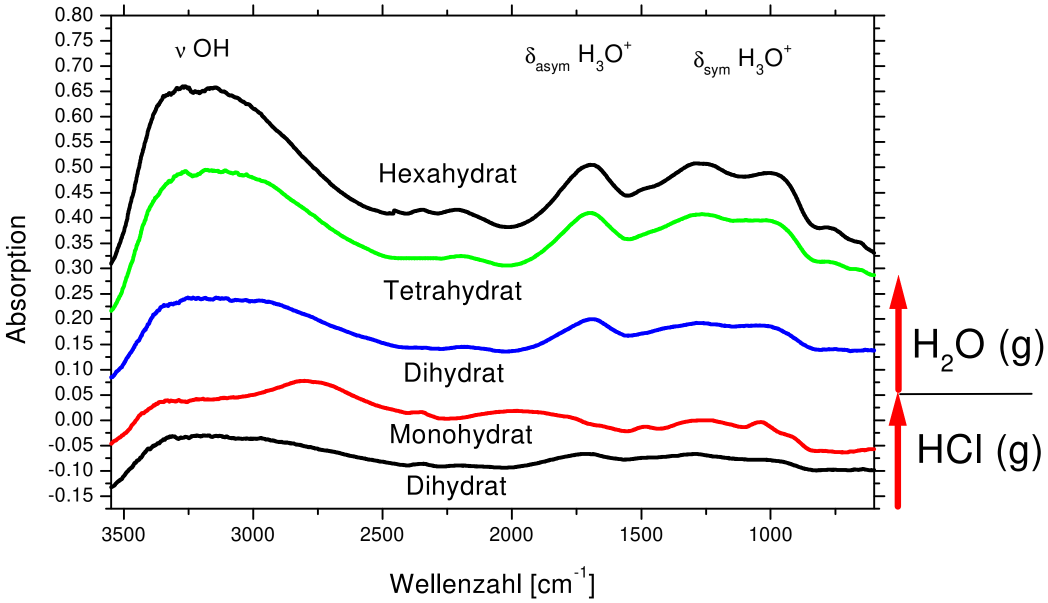


Abbildung 3.124: DRIFTS-Spektren der Produktbildung in der Umsetzung von Eis mit HCl(g) (schwarz und rot) und anschließender Reaktion mit H_2O(g), T = 160 K

Zunächst wandelt sich das HCl-Monohydrat entsprechend dem zunehmenden Wasseranteil in das amorphe HCl-Dihydrat um, um letztlich über das amorphe HCl-Tetrahydrat einen amorphen HCl-Hexahydrat-Film zu erzeugen. Dieser Film verändert sich auch bei einem weiterem Zustrom von H_2O(g) nicht mehr. Die Umsetzung von HCl(g) auf Eisoberflächen führt somit zu einem amorphen HCl-Monohydrat als Endprodukt, während die Reaktion von H_2O(g) auf amorphen HCl-Hydraten stets ein amorphes HCl-Hexahydrat als Endprodukt liefert.
Die Umsetzung von HCl auf Eis zeigt somit als Funktion der Temperatur drei qualitativ verschiedene Ergebnisse der HCl-H_2O(s)-Wechselwirkungen.

- Zwischen T = 15 K und T = 50 K entsteht bevorzugt ein molekularer Komplex, in dem die HCl als Protonendonator zu oberflächennahen Sauerstoffatomen des mikroporösen Eisfilms fungiert.
- Unterhalb von T = 40 K adsorbiert die HCl in molekularer Form auf der Eisoberfläche, aber auch bereits bei T > 40 K erfolgt zu einem geringem Teil die Ionisation der HCl, die ab T = 60 K begünstigt ist.

- Zwischen T = 60 K und T = 90 K wird zunächst die Bildung von einem amorphen HCl-Monohydrat auf der Eisoberfläche beobachtet. Allerdings ionisiert bei einer weiteren Zudosierung die HCl und schirmt als kristalline Schicht auf den Eiskristallen, bzw. dem amorphen HCl-Hydrat die Oberfläche gegenüber der weiteren Bildung von amorphen, kristallinen Phasen ab. Es kann infolgedessen keine vollständige Umwandlung der Eisoberfläche erfolgen. Daher entsteht eine Phase, die durch mikroporöses Eis dominiert wird, aber bereits Anteile an amorphen Hydraten aufweist und von einem kristallinen HCl-Film überdeckt wird.
- Bei höheren Temperaturen T > 140 K wird der Eisfilm in ein amorphes HCl-Monohydrat umgewandelt. Bei dieser Temperatur läßt sich die Konvertierung durch Zustrom von H_2O(g) bis zum amorphen HCl-Hexahydrat umkehren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden auch durch die Untersuchungen von Horn et al. 1992 und Banham et al. 1996 gestützt. Einerseits wird ebenfalls die Ionisation bzw. Dissoziation in H_3O^+- und NO_3^--Ionen bei T > 110 K beobachtet. Die Untersuchungen von Banham zeigen andererseits ebenfalls die Bildung binärer, amorpher Phasen, bzw. die Existenz von Mischungen, die als amorphe Mono-, Di-, Tri- und Hexahydrate identifiziert werden. Als dominierendes Produkt bzw. dominierende amorphe Mischung der Umsetzung von HCl auf Eis wird ebenso wie in dieser Arbeit das amorphe HCl-Monohydrat identifiziert [Horn et al.1992, Banham et al. 1996].

Kinetische Ergebnisse

In Analogie zu der Umsetzung von HNO_3(g) auf gefrorenen Oberflächen erweist auch die Ionisation von HCl(s) auf Eisoberflächen eine Reaktion erster Ordnung (Abbildung 3.125).

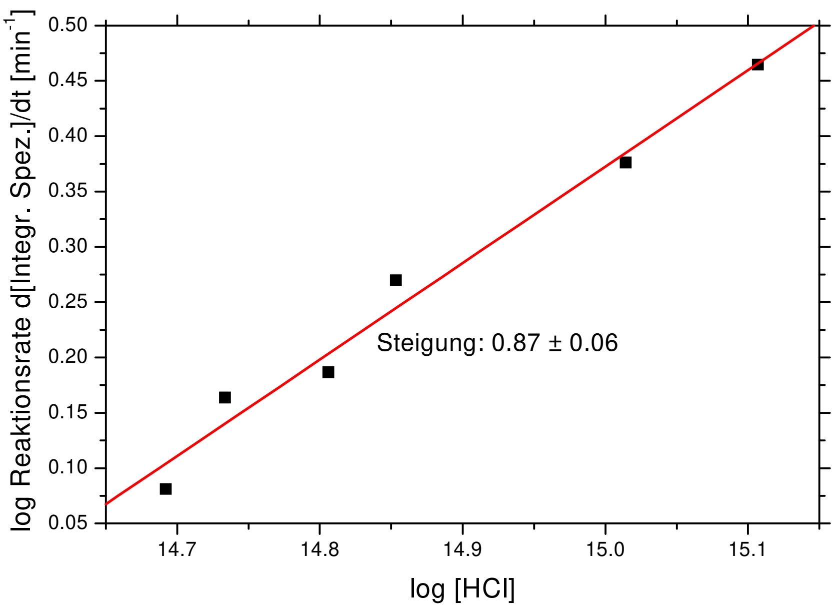


Abbildung 3.125: Auftragung der Reaktionsrate gegen die HCl-Konzentration zur Bestimmung der Ordnung der Reaktion von HCl auf Eis, T = 160 K

Im Vergleich zu der Produktbildungsrate der Umsetzung von HNO_3(g) auf Eis führt die Ionisation von HCl(g) auf Eisoberflächen zu einer um einen Faktor 4 verminderten Reaktivität.

Aufgrund des Fehlens einer geeigneten Kalibrationsmöglichkeit ist der Vergleich der Reaktivität der Umsetzungen von HCl und HNO_3 nur bedingt durchführbar. Allerdings zeichnen sich beide Reagentien durch eine ähnliche reaktive Aufnahme aus, wie es auch in der Literatur angegeben wird, γ (HCl auf Eis) = 0.4 [Leu et al. 1988].

3.3.2 Umsetzung von HCl auf HNO_3-Oberflächen

Qualitative Ergebnisse

Die Ionisation von HCl(g) auf Salpetersäureoberflächen führt ebenfalls wieder zu dem Aufbau charakteristischer Absorptionsbanden von amorphen HCl-Hydraten (Abbildung 3.126). Das Produktspektrum der Umsetzung auf einem amorphen 1:1 HNO_3-Hydrat weist auf die Bildung eines amorphen HCl-Dihydrats, gekennzeichnet durch die typische Lage der Absorptionsbanden bei 2580 cm^{-1}, 1735 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} hin, die in dem Differenzspektrum der Umsetzung signifikant zu Tage treten (Abbildung 3.127).

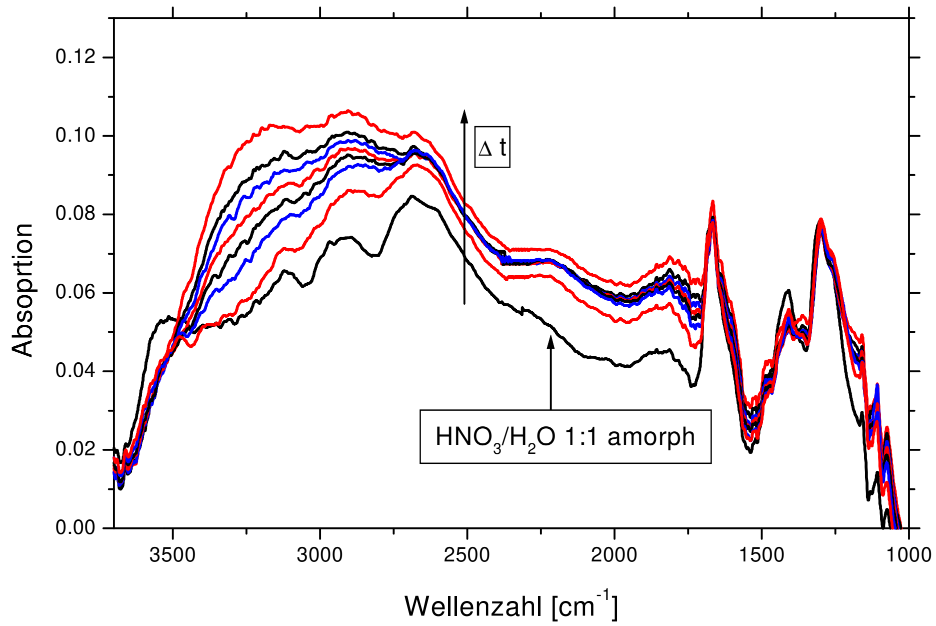


Abbildung 3.126: Produktspektren der Umsetzung von HCl auf einem amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Hydrat, T = 160 K

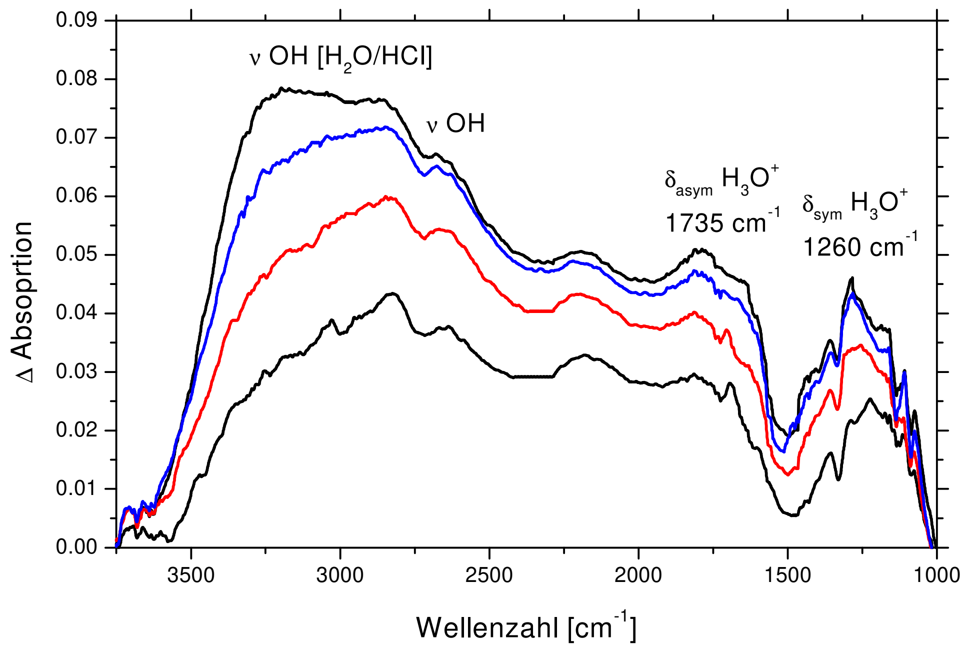


Abbildung 3.127: Differenzspektren (Subtraktion der Strukturen des HNO_3-Hydrats) der gebildeten Produkte der Umsetzung von HCl einem amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Hydrat, T = 160 K

Tabelle 3.46 zeigt einen Vergleich der Absorptionsbanden im Vergleich zu dem entsprechenden HCl/H_2O-Ko-Kondensat.

Tabelle 3.46: Vergleich der Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte der Umsetzung von HCl auf HNO_3-Hydraten mit HCl/H_2O-Ko-Kondensaten, T = 160 K

Schwingung	**Zuordnung**	**1:2 Ko-Kondensat**	**Reaktions-produkt**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	> 3000 cm^{-1}	> 3000 cm^{-1}
	HCl amorph	2750 cm^{-1}	2720 cm^{-1}
Kombination	HCl/H_2O	2550 cm^{-1}	2580 cm^{-1}
Kombination	H_3O^+	2120 cm^{-1}	2150 cm^{-1}
ν_4	ν_{asym} H_3O^+	1720 cm^{-1}	1735 cm^{-1}
ν_2	ν_{sym} H_3O^+	1255 cm^{-1}	1260 cm^{-1}
		1086 cm^{-1}	1090 cm^{-1}
ν_1	τ H_3O^+	808 cm^{-1}	

Allerdings kann auch die Bildung von höheren amorphen Hydraten in der Reaktion beobachtet werden (Abbildung 3.128).

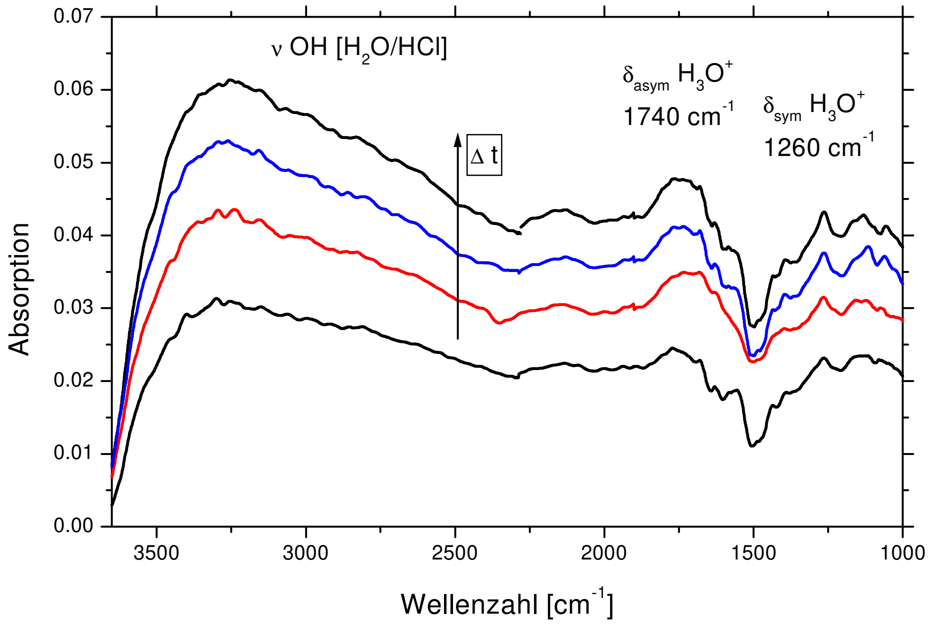


Abbildung 3.128: Differenzspektren der Umsetzung von HCl auf einem amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Film, T = 160 K

Aufgrund des größeren Wasseranteils eines amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Films im Vergleich zu einem 1:1 Film, steht für das sich entwickelnde amorphe HCl-Hydrat ein erhöhter Wasseranteil zur Verfügung. Aus diesem Grunde zeigt das obige Spektrum einen amorphen Film, der eher als ein amorphes HCl-Tetra- bzw. HCl-Hexahydrat als ein HCl-Dihydrat zu beschreiben ist. Tabelle 3.47 liefert einen Vergleich der Absorptionsbanden mit den aufgeführten Ko-Kondensaten.

Tabelle 3.47: Vergleich der Absorptionsbanden der Reaktionsprodukte von HCl auf einem amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Hydrat im Vergleich zu den HCl Ko-Kondensaten, T = 160 K

Schwingung	**Zuordnung**	**1:4 Ko-Kondensat**	**1:6 Ko-Kondensat**	**Reaktions-produkt**
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	3180 cm^{-1}	3180 cm^{-1}	3180 cm^{-1}
$\nu_{1,3}$ H_2O	ν OH	2960 cm^{-1}	2970 cm^{-1}	
Kombination	H_3O^+	2170 cm^{-1}	2170 cm^{-1}	2150 cm^{-1}
ν_4	ν_{asym} H_3O^+	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1740 cm^{-1}
ν_2	ν_{sym} H_3O^+	1255 cm^{-1}	1250 cm^{-1}	1260 cm^{-1}
		1086 cm^{-1}	1086 cm^{-1}	1090 cm^{-1}
ν_1	τ H_3O^+	790 cm^{-1}	780 cm^{-1}	780 cm^{-1}

Als Endprodukt der Umsetzung, d.h. nach einem weiteren Zustrom von HCl(g) dominieren allerdings das amorphe HCl-Dihydrat, bzw. das HCl-Monohydrat. Es existiert demnach ein direkter Übergang zwischen den jeweiligen amorphen Hydraten der HCl, wobei zu Beginn der Umsetzung eher die Bildung der höheren Hydrate, nach längeren Reaktionsverlauf die Bildung des amorphen HCl-Dihydrats bzw. des HCl-Monohydrats zu erwarten ist, was experimentell auch bestätigt werden kann.

Die DRIFTS-Spektren der Umsetzung von HCl(g) auf α-NAT zeigt neben den typischen Absorptionsbanden der amorphen HCl-Hydrate auch Strukturen, die NAM zugeordnet werden können. Schließlich vermindert der entstehende HCl-Film den Wasseranteil der ursprünglichen Phase, so dass dort α-NAT in NAM übergeht (Abbildung 3.129).

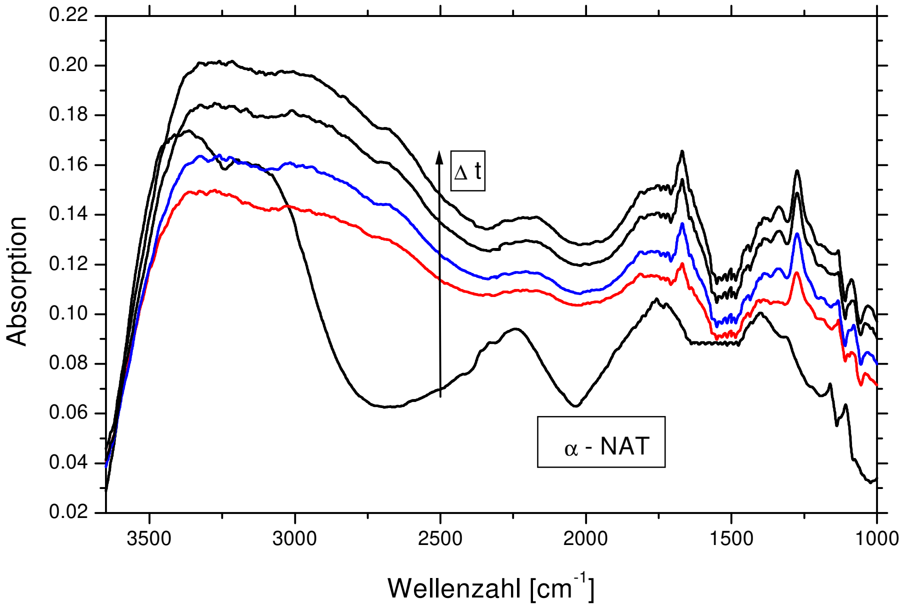


Abbildung 3.129: Produktspektren der Umsetzung von HCl auf α-NAT, T = 173 K

Abbildung 3.129 hebt erneut deutlich die Bildung eines HCl-Dihydrats hervor. Die Konversion von α-NAT in NAM kann über das gleichzeitige Wachstum der Absorptionsbanden des HCl-Hydrats, bei 1730 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} und der Bildung einer starken Absorptionsbande bei 1666 cm^{-1}, die auf NAM zurückgeführt werden kann, analysiert werden. Die Bildung der amorphen HCl-Hydrate erfolgt als Funktion der HCl-Konzentration in der Gasphase, wobei mit abnehmender Konzentration anfänglich wasserreichere amorphe Hydrate erzeugt werden, bis letztlich nach längerer Reaktionszeit die amorphen HCl-Dihydrate dominieren. Die Gasphasenspektren zeigen keinerlei gasförmige Reaktionsprodukte der Umsetzung, was eine Bestätigung für die Resonanzstabilisierung des Nitrat-Ions in fester Phase, die eine Oberflächenreaktion zwischen HNO_3(g) und HCl(s) bzw. amorpher NaCl/H_2O-Phasen (Kapitel 3.2.5.1) verhindert, ist

Kinetische Ergebnisse

Die kinetische Auswertung der Reaktion von HCl(s) auf amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3 resultiert in der Bestimmung einer Reaktionsordnung von ~1, wobei die Reaktivität der Salpetersäurephasen um einen Faktor 2.5 gegenüber der Eisoberfläche vermindert ist. Der unterschiedliche Wassergehalt der amorphen und kristallinen Phasen wirkt sich nicht limitierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Abbildung 3.130).

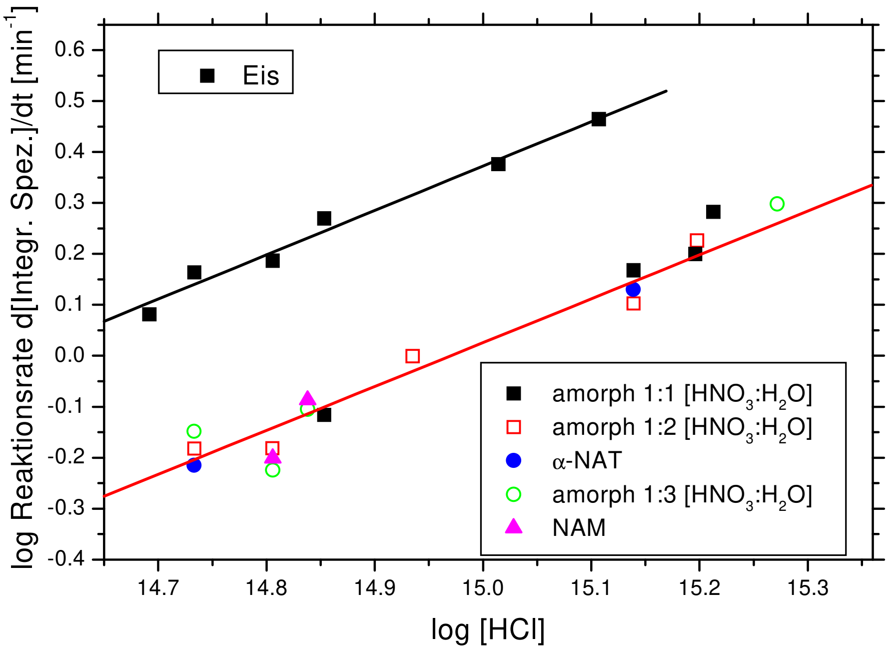


Abbildung 3.130: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die HCl-Konzentration zur Bestimmung der Ordnung der Reaktion von HCl auf amorphen, kristallinen HNO_3-Hydraten, T = 173-160 K

Bei der Reaktion von HCl auf amorphen und kristallinen Phasen der HNO_3 handelt es sich somit in Analogie zu der Eisreaktion um eine Ionisation bzw. Dissoziation der zugeführten Säure auf der aziden Oberfläche. Der verschiedene Wasseranteil der variierten Oberflächen wirkt sich auf die reaktive Aufnahme nicht aus, da HCl bei einer hohen Reaktivität nur eine geringe Selektivität zeigt.

Salpetersäureoberflächen bewirken im Vergleich zu der Eisreaktion eine verminderte Reaktivität, gleichbedeutend mit einer verminderten reaktiven Aufnahme, die auch in der Literatur dokumentiert ist. So ergibt sich eine um einen Faktor 2 verminderte reaktive Aufnahme, γ (Eis) = 0.4 [Leu et al. 1988] zu γ (NAT) $\geq$ 0.2 [Chu et al. 1993]. Ebenso wie die kinetischen Untersuchungen der Umsetzungen anderer Reservoirgase auf Salpetersäureoberflächen (Kapitel 3.2.3.1 und 3.2.3.2), zeigt die reaktive Aufnahme bzw. die Reaktivität der Phasen keine Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche.

3.3.3 Umsetzung von HCl auf SAM und SAT

Qualitative Ergebnisse

In der Reaktion wird die Bildung von amorphen HCl-Hydraten, die anhand ihrer charakteristischen Bandenlagen identifiziert werden können, beobachtet (Abbildungen 3.131 und 3.132).

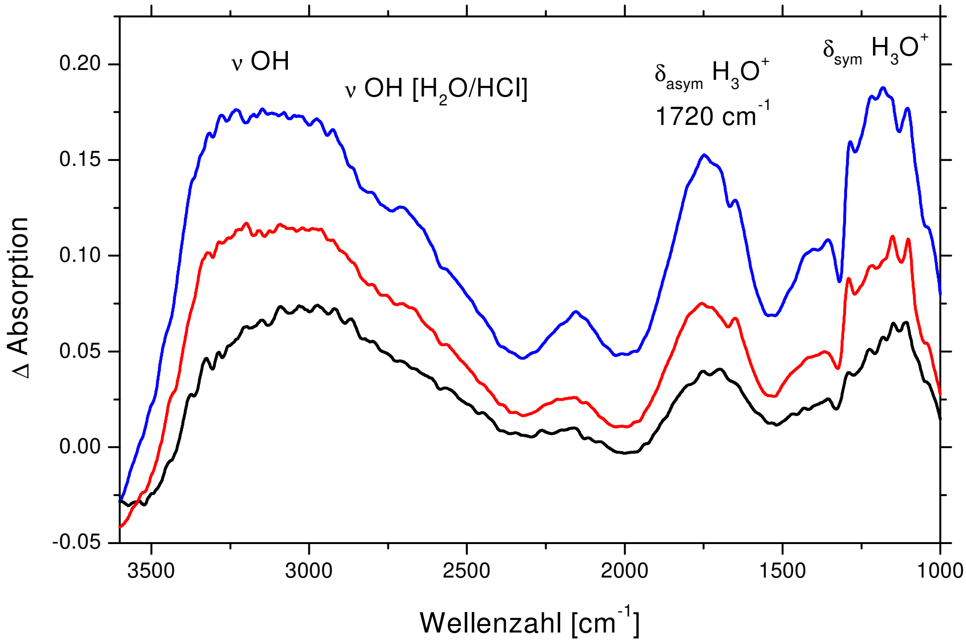


Abbildung 3.131: Differenzspektren der Umsetzung von HCl auf SAM, T = 163 K (Subtraktion der Struktur von SAM)

Die Differenzspektren zeigen sowohl bei der Umsetzung auf SAM als auch bei der Ionisation auf SAT die Bildung der typischen Absorptionsbanden eines amorphen HCl-Dihydrats. Die signifikante Absorptionsbande liegt bei 2550-2580 cm^{-1} und kann dem HCl/H_2O- bzw. H_3O^+/Cl^--Komplex bzw. deren Mischung zugeordnet werden. Diese Absorptionsbande tritt in Übereinstimmung mit der Literatur ausschließlich bei amorphen HCl-Dihydraten auf (Kapitel 3.1.4). Bei niedrigen Konzentrationen von HCl(g) kann aber auch die einleitende Bildung amorpher HCl-Hydrate mit höheren Wasseranteilen beobachtet werden, wobei aber stets eine Mischung aus einem amorphen HCl-Monohydrat und einem amorphen HCl-Dihydrat das Reaktionsprodukt bildet.

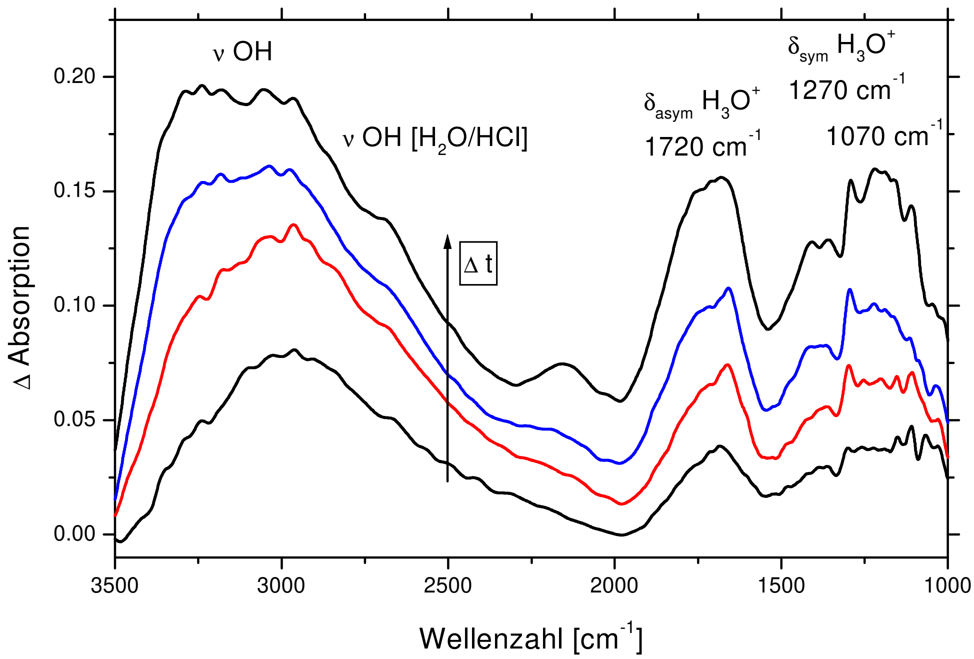


Abbildung 3.132: Differenzspektren der Umsetzung von HCl auf SAT, T = 163 K (Subtraktion der Struktur von SAT)

Da in keiner Umsetzung die Bildung wasserfreier, fester HCl, die anhand charakteristischer Absorptionen bei 2710 cm^{-1} und 2710 cm^{-1} identifiziert werden kann [Delzeit et al. 1993], erfolgt, also stets eine Solvatation beobachtet werden kann, vermindert das HCl-Hydrat den Wasseranteil der ursprünglichen Phase und promoviert eine Konversion von z.B. wasserreichem SAM in wasserarmes, bzw. der Umwandlung von SAT in SAM. Es muss allerdings in Betracht gezogen werden, dass der gasförmige Analyt durch eine poröse Oberfläche penetriert (bzw. gepumpt wird). Aus diesem Grund unterliegt die Bildung des HCl-Hydrats keiner Diffusionshemmung von HCl in die Oberfläche hinein bzw. der Diffusion des gebundenen Wassers zum Reaktionsort.

Kinetische Ergebnisse

Die Ermittlung der Reaktionsordnung für die Aufnahme von HCl(g) durch SAT und SAM ergibt eine Reaktion der ersten Ordnung, wobei die Reaktivität gegenüber der Salpetersäureoberfläche um einen Faktor 4, gegenüber einer Eisoberfläche um einen Faktor 6.5 vermindert ist.

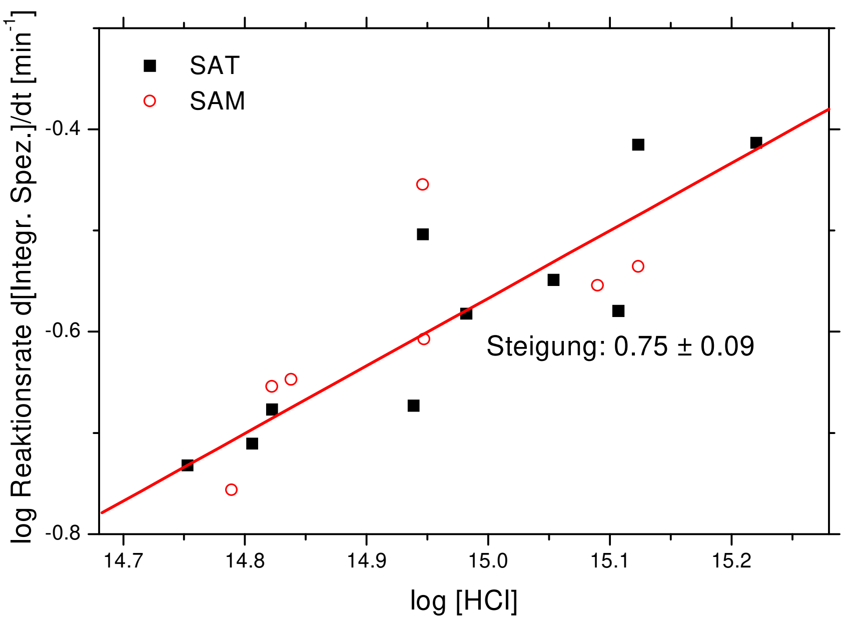


Abbildung 3.133: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die HCl-Konzentration zur Bestimmung der Ordnung der Reaktion von HCl auf SAT und SAM, T = 163 K

SAM und SAT zeigen unabhängig von ihrem Wasseranteil eine ähnliche Reaktivität, so dass sich in erster Näherung der Wasseranteil nicht auf die Reaktivität der Phasen auswirkt.

Die Aufnahme von HCl(g) durch H_2SO_4-Oberflächen ist eine Funktion der Temperatur, der Konzentration und dem Wasserdampfpartialdruck. Da gerade letzterer über die Erzeugung der festen Oberflächen nicht genau eingehalten werden kann, erklärt sich somit die Streuung der erhaltenen Messwerte. Die Herstellung und die spektroskopische Analyse der festen Phasen SAM und SAT kann z.B. nicht zwischen der wasserarmen und wasserreichen Phase des kristallinen Monohydrats unterscheiden [Zhang et al. 1995]. Die reaktive Aufnahme von HCl nimmt einerseits mit ansteigenden Partialdruck von H_2O(s) zu. Andererseits steigt die reaktive Aufnahme mit fallender Temperatur an (von T = 192.5-218 K), d.h. mit einem Übergang der festen Phase zu einem höheren Wasseranteil z.B. dem Übergang von wasserarmen SAM zu wasserreichem SAM. Demgegenüber erfolgt bei einer Temperaturerhöhung ein Übergang zu einem größeren Säureanteil der festen Phasen [Zhang et al. 1994].

So ergibt sich ein reaktiver Aufnahmekoeffizient von γ = 0.01 bei T = 195 K für wasserreiches SAT, für wasserarmes SAT verringert sich jedoch der reaktive Aufnahmekoeffizient um zwei Größenordnungen.

3.4 Bildung von Ammoniumnitrat

Qualitative Ergebnisse

Die Reaktion von gasförmiger NH_3 auf amorphen HNO_3-Oberflächen führt zu der Bildung neuer, charakteristischer Absorptionsbanden, die Ammoniumnitrat zugeordnet werden können. Die Umsetzung ist somit auch mit einer Phasenumwandlung von einer amorphen (HNO_3/H_2O) Oberfläche in eine feste, kristalline Phase ($NH_4^+NO_3^-$) verbunden. Bislang sind von Ammoniumnitrat 5 verschiedene feste Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur und den Druckverhältnisse bekannt [Shen et al. 1993].

Tabelle 3.48: Übersicht der Modifikationen von NH_4NO_3

Phase	Existenztemperatur	Struktur
I	443 K-398 K	kubisch
II	398 K-357 K	tetragonal
III	357 K-305 K	orthorhombisch
IV	305 K-257 K	orthorhombisch
V	< 257 K	tetragonal

Daneben existiert desweiteren eine Hochdruckphase oberhalb von T = 344 K und Drücken oberhalb von 9 kbar.
In den hier durchgeführten Umsetzungen wird HNO_3(g) entweder als amorphes oder kristallines Hydrat vorgelegt und anschließend NH_3(g) darübergeleitet. Die nachfolgende Abbildung 3.134 zeigt deutlich die Bildung von Ammoniumnitrat, dessen Spektrum mit dem Literaturspektrum (Transmission) der oben aufgeführten Phase V vergleichbar ist. In dem erhaltenen Spektrum (Abbildung 3.134) wird deutlich die Umwandlung des amorphen Films mit dem Aufbau der typischen Absorpitionsbanden von NH_4NO_3 (Phase V) ersichtlich. Es ergeben sich keinerlei Strukturen, die überschüssigem NH_3 zugeordnet werden können

[Rodriguez et al. 1992] und scharfe Absorptionsbanden bei 1084 und 1054 cm^{-1} verursachen, die bei tieferen Temperaturen T = 80 K nachgewiesen werden [Koch et al. 1996].

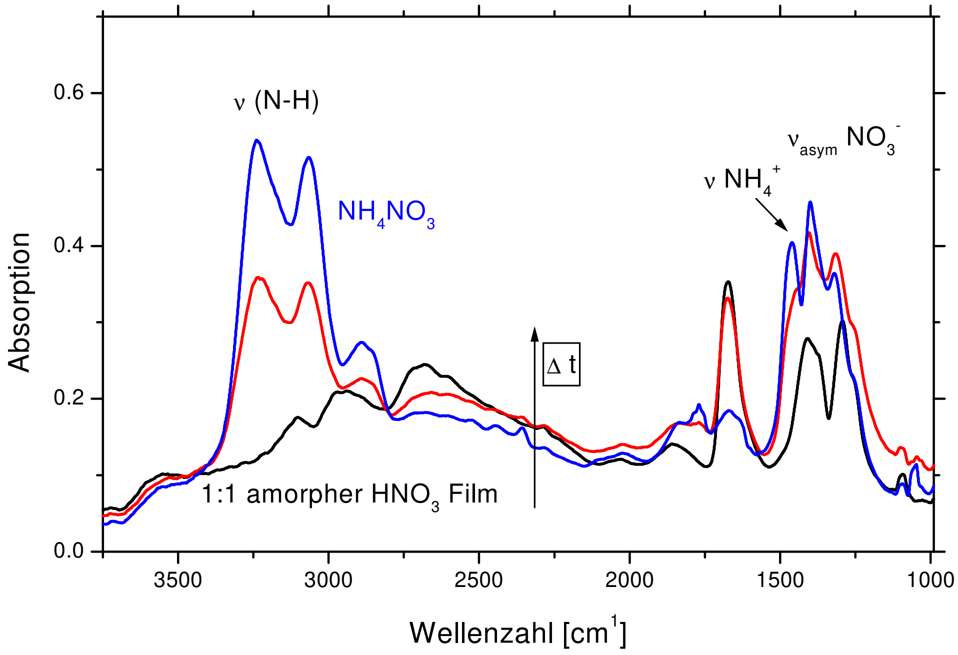


Abbildung 3.134: Bildung von Ammoniumnitrat in der Umsetzung von NH_3(g) auf einem amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Film, T = 163 K

Das abgebildete Spektrum zeigt deutlich die Umwandlung des amorphen HNO_3/H_2O-Films, gekennzeichnet durch die Intensitätsverminderung der H_3O^+-Deformationsschwingung, der Verschiebung der Bandenlage der NO_3^--Gruppe und der Bildung neuer Banden, die eindeutig dem Ammoniumion NH_4^+ zugeordnet werden können [Shen et al. 1993]. Die charakteristischen Banden bei 3234 cm^{-1} und 3065 cm^{-1} können der N-H-Valenzschwingung, bzw. der dreifach degenerierten ν_3- bzw. der ν_1-Schwingung des Ammoniumions zugeordnet werden. Desweiteren zeigen sich auch noch charakteristische Banden unterhalb von 2000 cm^{-1}, deren Auftreten, Bandenlage und Intensität essentiell zu der Bestimmung der verschiedenen Phasen ist. Die tetragonale Phase V des Ammoniumnitrats besitzt die Punktgruppe P 4_2 und enthält 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle [Amoras et al. 1962]. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgt in Tabelle 3.49.

Tabelle 3.49: Bandenzuordnung von NH_4NO_3 aus der Reaktion von NH_3(g) auf amorphen 1:1 H_2O/HNO_3-Hydraten, T = 163 K

Schwingung	Zuordnung	Koch *Fernandes	diese Arbeit
ν_3 NH_4^+	ν N-H	3273 cm^{-1}	3234 cm^{-1}
ν_1 NH_4^+	ν N-H	3084 cm^{-1}	3065 cm^{-1}
ν_4 NH_4^+	Oberschwingung	2860* cm^{-1}	2884 cm^{-1}
		2670* cm^{-1}	2670 cm^{-1}
$\nu_1 + \nu_2$	Kombination	1845* cm^{-1}	1843 cm^{-1}
$\nu_1 + \nu_4$	Kombination	1780* cm^{-1}	1770 cm^{-1}
ν_2 NH_4^+	δ_{asym} NH_4^+	1685 cm^{-1}	1662 cm^{-1}
ν_4 NH_4^+	δ_{sym} NH_4^+	1461 cm^{-1}	1460 cm^{-1}
			1390 cm^{-1}
ν_3 NO_3^-	ν_{asym} NO_3^-	1340 cm^{-1}	1330 cm^{-1}
ν_1 NO_3^-	ν_{sym} NO_3^-	1046 cm^{-1}	1052 cm^{-1}

[Koch et al. 1996]

* [Fernandes et al. 1979]

Die asymmetrische Deformationsschwingung von NH_4^+ erscheint aufgrund der symmetrischen Molekülumgebung lediglich in geringer Intensität bei 1662 cm^{-1}. Die nachfolgende Abbildung 3.135 stellt die 4 Grundschwingungen des Ammoniumions dar.

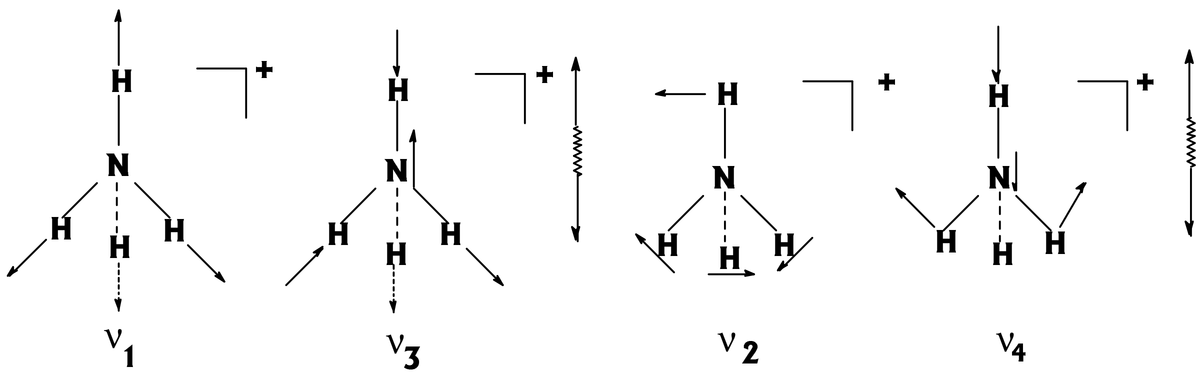


Abbildung 3.135: Grundschwingungen des Ammoniumions

Die Bandenlage des resonanzstabilisierten Nitrat-Ions auf der festen Oberfläche hängt, wie der Vergleich mit amorphen $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Phasen zu reinen Eisoberflächen zeigt, von dem vorhandenen Gegenion ab.

Die Anwesenheit des Ammoniumions führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden der Nitratschwingungen im Vergleich zu amorphen HNO_3-Filmen.
Somit gelingt die Umsetzung einer amorphen Phase zu einem kristallinen Festkörper des Ammoniumnitrats, der darüber hinaus ein gutes Reflexionsvermögen aufweist.

Kinetische Ergebnisse

Die kinetische Auswertung führt zu der Erkenntnis, dass es sich bei der NH_3-Aufnahme auf HNO_3-Oberflächen um eine Reaktion der ersten Ordnung handelt und desweiteren die Reaktivität von NH_3 auf HNO_3 größer als die von HNO_3 auf Eis ist. Die erhaltenen Reaktionsordnungen und die ermittelten Ratenkonstanten zeigen Abbildung 3.136 und Tabelle 3.50.

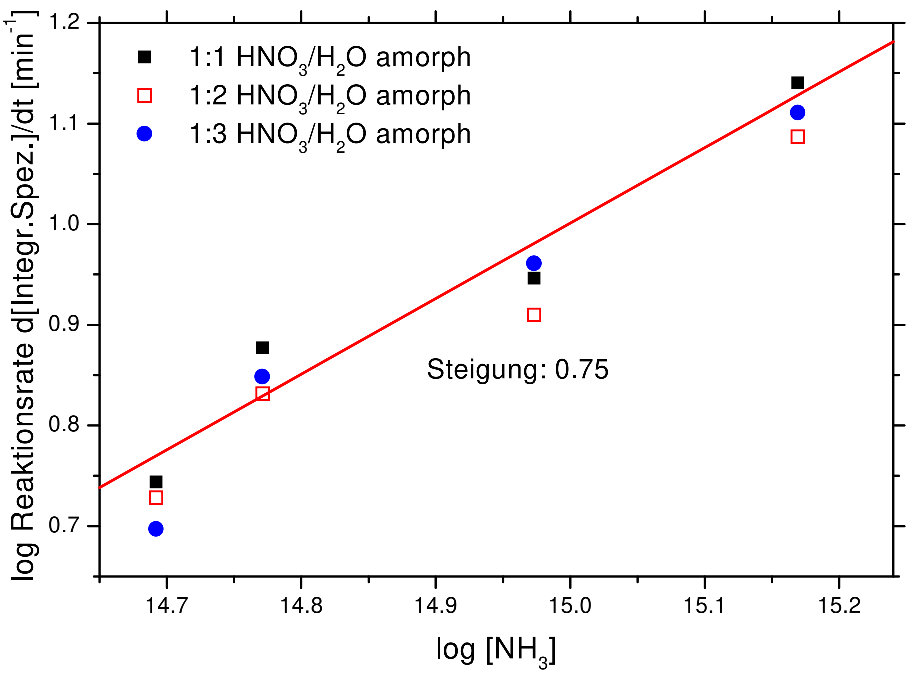


Abbildung 3.136: Bilogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen die NH_3-Konzentration zur Bestimmung der Ordnung der Reaktion von NH_3 auf verschiedenen amorphen HNO_3-Hydraten, T = 163 K

Desweiteren ergibt sich nur ein vernachlässigbarer Einfluss der Zusammensetzung des ursprünglichen Filmes. Der Wasseranteil wirkt nicht limitierend, so dass allein die Verfügbarkeit und hohe Reaktivität von HNO_3 die reaktive Aufnahme des zuströmenden, gasförmigen NH_3 beeinflusst. Den Vergleich der Reaktionsraten der Umsetzung von NH_3 und N_2O_5, HNO_3 auf amorphen HNO_3-Phasen zeigt Tabelle 3.50.

Tabelle 3.50: Vergleich der Reaktionsraten für die Aufnahme von NH_3, HNO_3 und N_2O_5 auf verschiedenen Oberflächen

Oberfläche	**HNO_3 Reaktionsrate d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**N_2O_5 Reaktionsrate d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**NH_3 Reaktionsrate d[Integr. Spez.]/dt [min^{-1}]**
Eis	9.74	2.45	
1:1 HNO_3/H_2O amorph	9.05	$6\ 10^{-2}$	10.03
1:2 HNO_3/H_2O amorph	8.15	$5\ 10^{-2}$	10.03
1:3 HNO_3/H_2O amorph	7.01	$3\ 10^{-2}$	10.03

Die Reaktionsrate der Umsetzung von HNO_3 auf Eis ist ähnlich gross wie die Reaktionsrate der Bildung von Ammoniumnitrat. Gegenüber der Umsetzung auf HNO_3-Oberflächen ist die Reaktionsrate der Ammoniumnitratbildung gegenüber der Reaktion mit HNO_3(g) auf Salpetersäureoberflächen um einen Faktor 1-1.5 erhöht. Die N_2O_5-Reaktion zeigt hingegen eine um einen Faktor 4 (N_2O_5 auf Eisoberflächen) bzw. um einen Faktor 17-34 verminderte Reaktionsrate (im Vergleich zu 1:3 amorph und 1:1 amorph).

3.5 Literaturvergleich und Validierung der Aufnahmekoeffizienten

Eisoberflächen, die bei Temperaturen von T < 200 K durch Deposition erzeugt werden, zeichnen sich durch grosse spezifische Oberflächen (BET-Oberflächen) und eine ebenso hohe Porösität aus [Keyser et al. 1993]. Bei einer Erwärmung auf T > 200 K erfolgt eine starke Abnahme der BET-Oberfläche ohne eine begleitende Änderung der Bulkdichte und Partikelgrößenverteilung. Unterhalb von T = 200 K ergibt sich für die BET-Oberfläche stets ein um eine Größenordnung erhöhter Wert im Vergleich zu der jeweiligen geometrischen Oberfläche. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der BET-Oberfläche kann als Näherung für die spezifische Oberfläche von Eis ein Wert von ca. 50 m²/g bei T = 160-170 K aus BET-Oberflächenmessungen angegeben werden [Keyser et al. 1993]. Bei einer durchschnittlichen Teilchenzahl von 5×10^{18} cm^{-3} (H_2O), die in dieser Arbeit zu der Erzeugung einer Eisoberfläche auf dem Objektträger kondensiert wird, ergibt sich eine Masse von H_2O(s) m = 0.12×10^{-3} g. Es ergibt sich somit eine spezifische Oberfläche von 6×10^{-3} m^2 als Näherung einer typischen spezifischen Oberfläche bei der Durchführung der Experimente. Dadurch resultiert eine Verminderung der berechneten reaktiven Aufnahmekoeffizienten im Vergleich zu der geometrischen Oberfläche (Tabelle 3.51).

Tabelle 3.51: Kinetische Daten für die Umsetzung von HNO_3 auf Eis und Vergleich der Aufnahmekoeffizienten der geometrischen und der spezifischen Oberfläche, T = 163-173 K

Konzentration [cm^{-3}]	**d [NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**Z_{GO} [s^{-1}]**	**Z_{SO} [s^{-1}]**	**γ_{GO}**	**$\gamma_{SO} \times 10^{-2}$**
$2.5\ 10^{14}$	$3.5\ 10^{16}$	$1.7\ 10^{17}$	$8.2\ 10^{17}$	0.20	4.2
$4.9\ 10^{14}$	$6.1\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	$1.7\ 10^{18}$	0.19	3.7
$4.9\ 10^{14}$	$5.6\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	$1.7\ 10^{18}$	0.17	3.4
$7.4\ 10^{14}$	$8.9\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	$2.5\ 10^{18}$	0.18	3.6
$8.7\ 10^{14}$	$1.0\ 10^{17}$	$5.8\ 10^{17}$	$2.9\ 10^{18}$	0.18	3.6
$9.8\ 10^{14}$	$1.2\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	$3.3\ 10^{18}$	0.18	3.6
$9.8\ 10^{14}$	$1.1\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	$3.3\ 10^{18}$	0.16	3.3
$1.5\ 10^{15}$	$1.8\ 10^{17}$	$9.9\ 10^{17}$	$5.0\ 10^{18}$	0.18	3.6
$1.2\ 10^{15}$	$1.5\ 10^{17}$	$8{,}2\ 10^{17}$	$4.1\ 10^{18}$	0.18	3.6

Abbildung 3.137 stellt die für die geometrische und spezifische Oberfläche berechneten reaktiven Aufnahmekoeffizienten vergleichend dar.

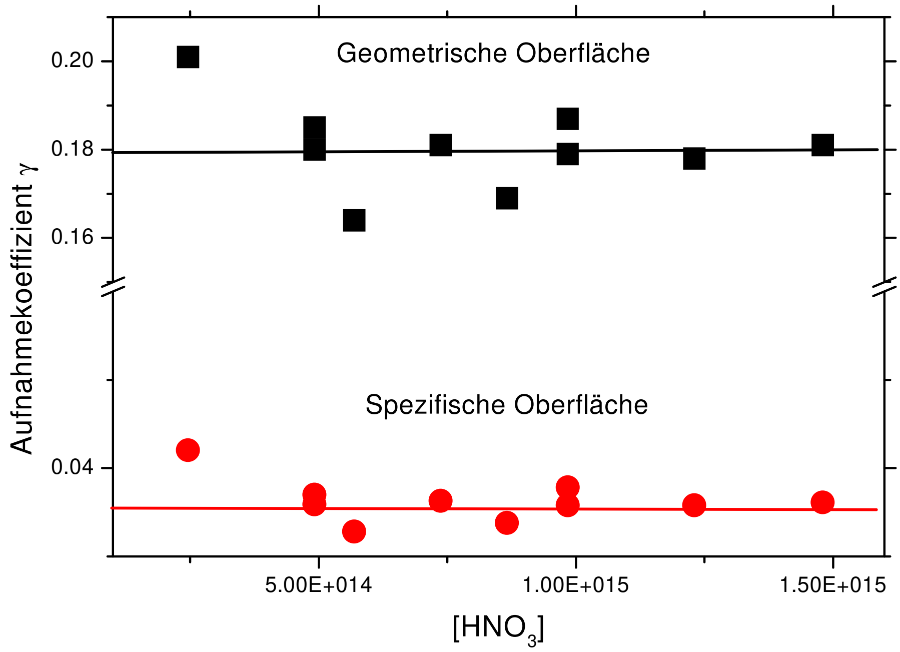


Abbildung 3.137: Berechnete Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von HNO_3 auf Eis für die geometrische und die spezifische Oberfläche

Es folgt somit eine Verminderung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten von γ_{GO} = 0.18 ± 0.05 zu γ_{SO} = (3.6 ± 1.1) × 10^{-2} um einen Faktor 5. Einerseits spiegelt die ermittelte spezifische Oberfläche eine richtige Tendenz wieder, allerdings handelt es sich hierbei um eine Modelloberfläche, die von der realen Oberfläche, die in diesen durchgeführten Umsetzungen vorliegt, auch erhebliche Abweichungen aufweisen kann.

- Die Oberfläche wird zunächst frisch erzeugt, erfährt aber im Laufe der Umsetzungen erhebliche chemische und auch morphologische Änderungen. Durch die reaktive Aufnahme der Reaktanden wird die Oberfläche transformiert, so dass die Näherung einer reinen Eisoberfläche nicht unbedingt zutreffend sein kann.
- Aufgrund der geometrischen Eigenschaften der Messzelle, bzw. des Objektträgers, müssen die Reaktanden durch die Probe geleitet werden (keine Poren- bzw. Knudsendiffusion).
- Die kondensierte Oberfläche zeigt somit Mesoporen und evtl. Risse und erfährt daher eine größere Porösität und somit eine geringere spezifische Oberfläche.

- Die spezifische Oberfläche amorpher und kristalliner HNO_3-, HCl- und H_2SO_4-Oberflächen ist unbekannt.

Aus diesen Gründen kann eine vergleichende Betrachtung der heterogenen Reaktionen auf den verschiedenen Systemen nur über die Ermittlung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten für die geometrische Oberfläche erfolgen. Tabelle 3.52 liefert den Vergleich der ermittelten Parameter für die betrachteten Umsetzungen auf Eisoberflächen.

Tabelle 3.52: Literaturvergleich der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Reaktion von HNO_3, N_2O_5 und NO_2 auf Eisoberflächen

Reaktand	**Reaktions-Ordnung**	**Aufnahmekoeffizient**	
		Literatur	**diese Arbeit**
HNO_3	1	0.3 [Leu 1988]	0.18 ± 0.05
N_2O_5	> 1	0.034 [Quinnlan 1990]	$(5.4 \pm 0.2)\ 10^{-2}$ - $(7.4 \pm 0.2)\ 10^{-2}$
NO_2	2	$< 1\ 10^{-4}$ [Leu 1988]	$(2.2 \pm 0.6)\ 10^{-3}$ - $(5.4 \pm 1.6)\ 10^{-3}$

Die ermittelten Werte stimmen recht gut mit der Literatur überein. Abbildung 3.138 zeigt die publizierten Literaturdaten der Umsetzung von N_2O_5 auf Eisoberflächen im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten reaktiven Aufnahmekoeffizienten.

Der Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten reaktiven HNO_3-Aufnahme auf Eisoberflächen mit Literaturdaten, lässt ebenfalls eine gute Übereinstimmung erkennen ($\gamma = 0.3$ [Leu et al. 1988], $\gamma > 0.2$ [Abbatt et al. 1997], $\gamma = 0.3$ [Seisel et al. 1998].

Die reaktive Aufnahme von NO_2(g) durch Eisoberflächen wurde in der Literatur lediglich als Obergrenze bestimmt ($\gamma < 1 \times 10^{-4}$ [Leu et al. 1988], $\gamma < 5 \times 10^{-5}$ [Saastad et al. 1993]), da die Aufnahme als Funktion der Reaktionsordnung eine starke Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Die reaktive Aufnahme erfordert die Kollision zweier NO_2-Teilchen auf der Oberfläche zur Bildung von N_2O_4. Desweiteren vermindert sich der Gasphasenanteil von N_2O_4 mit fallendem Gesamtdruck und Konzentration. Aus diesem Grund zeigen Experimente mit der Knudsenzellen-Messtechnik keine reaktive Aufnahme.

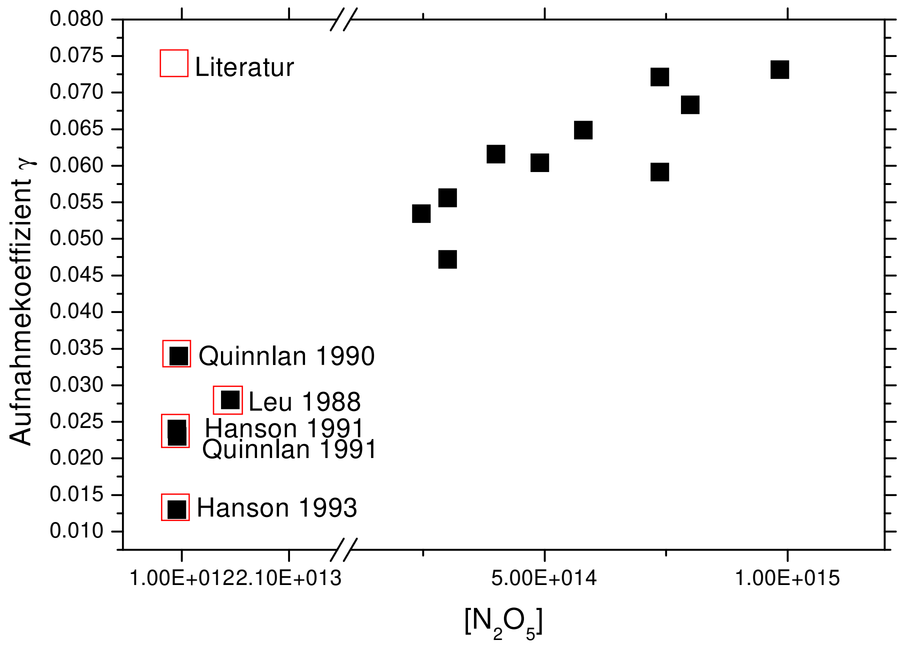


Abbildung 3.138: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 mit Eis (T = 163-173 K) mit Literaturdaten

Ein weiterer Literaturvergleich ist aufgrund der Ermangelung entsprechender Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen nur für einige Reaktionssysteme durchführbar. Der reaktive Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf 7-14% HCl liegt mit $\gamma > 3 \times 10^{-3}$ [Tolbert et al. 1988], gut vereinbar mit dieser Arbeit. Eine Separation in Abhängigkeit der verschiedenen Phasen erfolgt jedoch nicht. Die Zunahme der Reaktivität der HCl-Phasen mit ansteigenden Wasseranteil zeigen auch die Untersuchungen der reaktiven Aufnahme von N_2O_5 mit HCl dotierten Eis, $\gamma = 3.3 \times 10^{-3}$ [Seisel et al. 1998].

Die Umsetzung von HNO_3(g) auf NAT wurde von Middlebrook et al. 1992 zu $1 < \gamma > 0.4$ bestimmt und liegt in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit, ebenso wie der Literaturvergleich der N_2O_5(g) Reaktion mit NAT. Für diese Reaktion wurde eine reaktive Aufnahme von $\gamma = 3 \times 10^{-4}$ [Hanson et al. 1993] und $\gamma = 6 \times 10^{-4}$ [Hanson et al. 1992] bestimmt (Abbildung 3.139). In dem in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereich ergibt sich ein Anstieg des reaktiven Aufnahmekoeffizientens von $\gamma = (1.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ auf $\gamma = (2.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$. Die Extrapolation auf entsprechende Gasphasenkonzentrationen liefert vergleichbare Resultate.

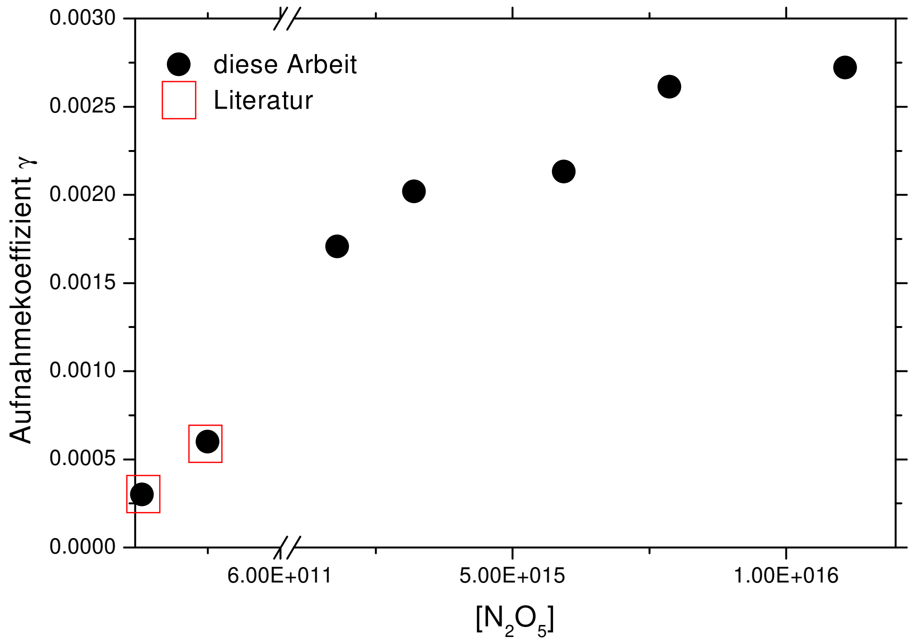


Abbildung 3.139: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf α-NAT (T = 173 K) mit Literaturdaten, [Hanson et al. 1992, 1993]

Ein weiterer Literaturvergleich ist für die Umsetzung von N_2O_5(g) auf SAT möglich. Auch in diesem Fall zeigt sich eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten $\gamma = (7.9 \pm 2) \times 10^{-3}$-$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ mit der Literatur $\gamma = 0.006$ [Hanson et al.1993]. Die reaktive Aufnahme von N_2O_5 auf SAM liegt mit $\gamma = (4.6 \pm 2) \times 10^{-3}$-$(6.8 \pm 2) \times 10^{-3}$ ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Literatur ($\gamma = 9.1 \times 10^{-4}$, $\gamma = 1.1 \times 10^{-3}$ [Zhang et al. 1995].

Es zeigt sich somit, dass die Ermittlung der reaktiven Aufnahmekoeffizienten für eine geometrische Oberfläche, bestimmt über die Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte und der experimentell ermittelten Reaktionsordnung, repräsentative und vergleichbare Ergebnisse liefert.

4 Vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1 Reaktion von HNO_3 auf verschiedenen Oberflächen

Reaktionsprodukte

Die Umsetzung von HNO_3(g) auf festen Oberflächen führt zu einer vollständigen Ionisation der gasförmigen Komponente. Die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte in den untersuchten heterogenen Umsetzungen wird hingegen nicht beobachtet.

Die reaktive Aufnahme führt als Funktion der Temperatur und Konzentration entweder zu amorphen HNO_3/H_2O-Filmen im Verhältnis 1:3 bis 1:1 ($T < 170$ K) oder zu den kristallinen Phasen α-NAT und NAM ($T = 170$ K). Mit ansteigender Gasphasenkonzentration von HNO_3(g) vergrößert sich das HNO_3/H_2O-Verhältnis zu einer dominierenden Bildung von amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Filmen ($T < 170$ K) bzw. von NAM ($T = 170$ K).

Die Hydrolyse auf amorphen HCl-Hydraten sowie auf den kristallinen Hydraten der H_2SO_4 (SAT und SAM) führt zur Bildung ternärer Systeme auf der festen Oberfläche, die somit einerseits HNO_3- und HCl-Hydrate bzw. andererseits HNO_3- und H_2SO_4-Hydrate nebeneinander bzw. deren Mischung enthalten. Eine Temperaturerhöhung auf die Koexistenztemperatur der kristallinen Phasen der HNO_3(s) resultiert stets in der Bildung von α-NAT und NAM, wobei mit zunehmender Konzentration von HNO_3 in der Gasphase das kristalline Monohydrat dominiert, da sich mit ansteigender Konzentration des gasförmigen Reaktanden der relative Wasseranteil im resultierenden amorphen Reaktionsprodukt vermindert, so dass sich das Reaktionsprodukt nach einer Erwärmung auf $T = 170$ K in NAM umwandelt.

In Analogie zu der Eisreaktion resultiert in der Ionisation von gasförmiger Salpetersäure auf amorphen Phasen der HNO_3(s) ausschließlich die Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Filme im Verhältnis 1:1. Die Reaktion auf kristallinen Salpetersäureoberflächen z.B. α-NAT, NAD und NAM führt zu der Umwandlung von α-NAT in NAM und von NAD in NAM bzw. der Bildung von NAM.

Die Anwesenheit eines Gegenions (z.B. $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen) führt zu der Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Phasen, in denen die Lage der Absorptionsbanden der Nitratgruppe durch die Anwesenheit des Gegenions geprägt wird. Die Analyse bzw. die Entfaltung der Nitratschwingungen zeigt deutlich die Möglichkeit verschiedener Koordinationsorientierungen der Nitrat-Ionen auf der festen Oberfläche und weist somit auf die Bildung von $NaNO_3$-Mikrokristalliten hin. Erst bei hohen Konzentrationen des Reaktanden in der Gasphase und hohen Schichtdicken erfolgt die Umwandlung in amorphe, ternäre HNO_3/HCl/H_2O-Phasen.

Kinetische und mechanistische Analyse

Die kinetische Analyse der betrachteten Umsetzungen zeigt für alle HNO_3-Reaktionen unabhängig von der Struktur und chemischen Identität der Oberflächen eine Reaktionsordnung von ~ 1. Es handelt sich also stets um die Ionisation bzw. Hydrolyse einer gasförmigen Komponente auf einer (aziden) Oberfläche. Die festen Phasen zeigen allerdings eine grosse Variation in der reaktiven Aufnahme des Reaktanden (Abbildung 4.1).

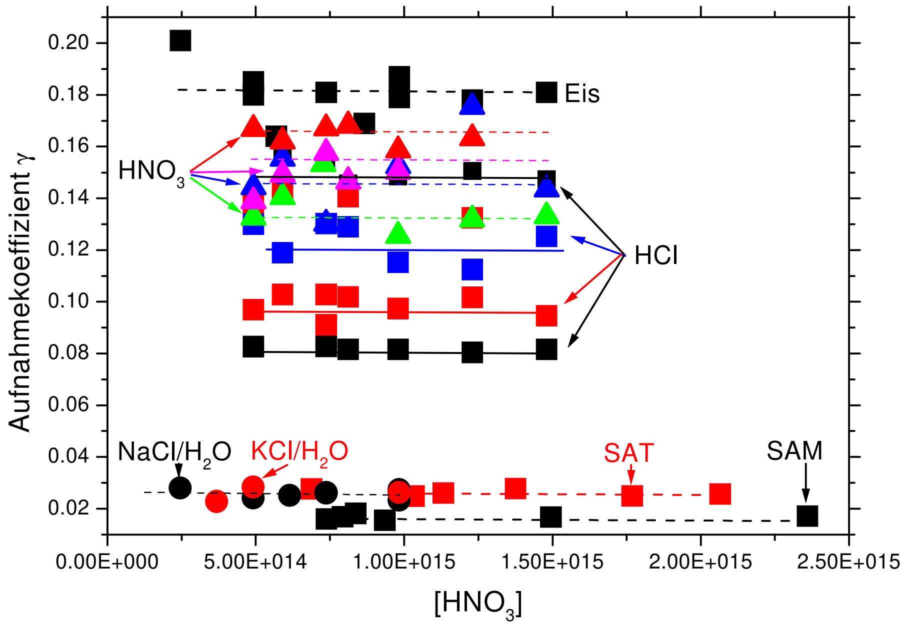


Abbildung 4.1: Übersicht der ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten für die reaktive Aufnahme von HNO_3 auf festen Oberflächen

Entsprechend der experimentell bestimmten Reaktionsordnung ist die reaktive Aufnahme keine Funktion des HNO_3-Partialdrucks bzw. der Konzentration. Die ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten sind in Kapitel 5.4 zusammengefasst.

4.2 Reaktion von N_2O_5 auf verschiedenen Oberflächen

Reaktionsprodukte

Die Umsetzung von N_2O_5 führt zu analogen festen Reaktionsprodukten wie die Umsetzung mit HNO_3, zeigt aber die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte und die intermediäre Bildung des Nitrylkations, als Hinweis auf einen autokatalytischen Reaktionsmechanismus. Die Reaktionen führen über eine Hydrolysereaktion zu der Bildung amorpher HNO_3/H_2O-Phasen im Verhältnis 1:3 und 1:1 ($T < 165$ K). Bei T = 170 K erfolgt die Bildung der kristallinen Phasen α-NAT und NAM. Mit zunehmender Gasphasenkonzentration von N_2O_5 bestimmen die wasserarmen Phasen die Produktausbeute, entweder durch die direkte Bildung von NAM (bzw. amorph 1:1) oder über die Konvertierung der wasserreichen Phasen (Umwandlung von α-NAT zu NAM). Auf kristallinen H_2SO_4-Oberflächen zeigt die Nukleation der kristallinen Phasen aus der ternären, amorphen Phase ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des gasförmigen Reaktanden, wobei das Reaktionsprodukt qualitativ keine Funktion von der Oberflächenzusammensetzung bzw. keine Funktion des Wasseranteils der Oberfläche ist.
Die Umsetzung auf amorphen HCl-Hydraten ($T < 170$ K) führt zu amorphen $HNO_3/H_2O/HCl$-Phasen, die nach der chemischen Sättigung der Oberfläche durch Tempern in die kristallinen Phasen des entsprechenden Wasseranteils der Salpetersäure umgewandelt werden können. Die Umsetzung führt neben der Bildung fester Reaktionsprodukte auch zu der Bildung von Nitrylchlorid, das auch in der Umsetzung auf amorphen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Phasen detektiert wird. Aufgrund der Anwesenheit von dissoziierten und solvatisierten Chloridionen in der festen Phase wird, in Analogie zu der Umsetzung mit HNO_3, ebenfalls Mischkristallbildung von $NaNO_3$- (KNO_3-Kristalliten) und Nitrat-Ionen in unsymmetrischer, amorpher Orientierung beobachtet.

Kinetische und mechanistische Analyse

Die kinetische Auswertung der heterogenen Reaktionen von N_2O_5 führt bei allen betrachteten Oberflächen zu der Bestimmung einer Reaktionsordnung > 1. Die Reaktionsordnung kann auf die autokatalysierte Reaktion von N_2O_5 zurückgeführt werden. Neben der direkten Hydrolyse kann N_2O_5 auch mit vorhandenen bzw. in der Hydrolyse gebildeten Hydroniumionen reagieren, so dass eine Konkurrenzsituation um den zugeführten Reaktanden eintritt und die Reaktionen autokatalytisch zur Bildung von Nitrat- und Hydronium-Ionen bzw. zu Nitrylchlorid führen. Es ergibt sich aber trotz der Bildung des gasförmigen Reaktionsprodukts eine Reaktionsordnung > 1. Demzufolge muss die Abreaktion des Nitrylkations im Wesentlichen über die sehr schnelle Reaktion mit Wasser erfolgen, um letztlich die Autokatalyse und die bevorzugte Reaktion von N_2O_5 mit H_3O^+ zu bewirken. Als Hinweis auf die grosse Affinität zu Wasser und somit auf die Reaktivität der Hydrolysereaktion dient der ausschließliche Nachweis des Nitrylkations in einer aziden Umgebung, da bei niedrigen pH-Werten aufgrund der Autoprotolyse keine direkte Hydrolyse erfolgen kann. Unabhängig von dem identischen Reaktionsmechanismus zeigen die Umsetzungen von N_2O_5 auf den untersuchten festen Oberflächen eine grosse Spannbreite der reaktiven Aufnahme (Abbildung 4.2). Der ermittelte reaktive Aufnahmekoeffizient nimmt entsprechend der bestimmten Reaktionsordnung mit ansteigender Konzentration des Reaktanden in der Gasphase zu.

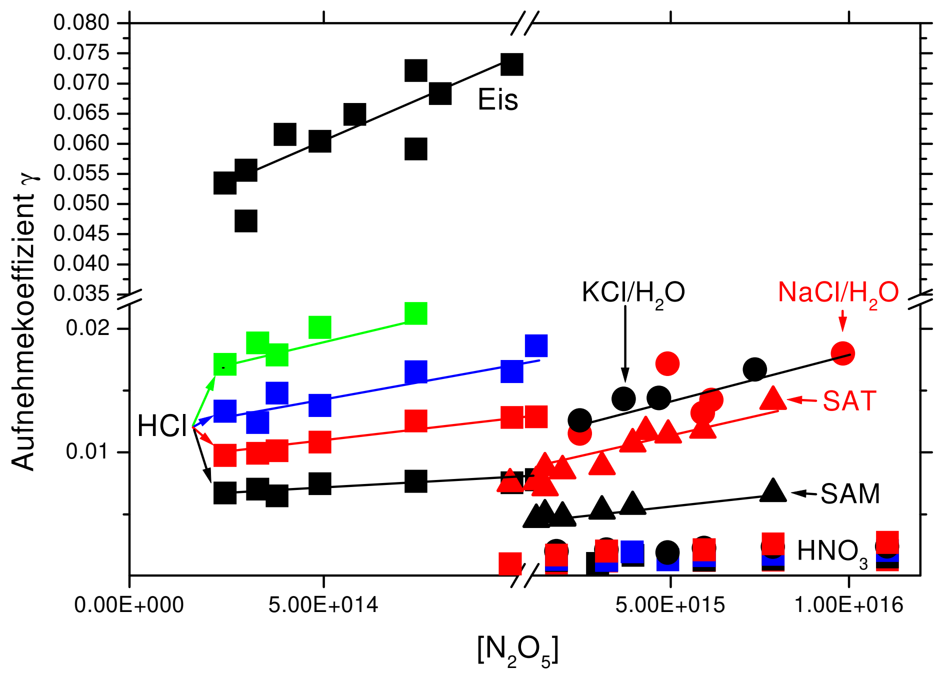


Abbildung 4.2: Übersicht der ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von N_2O_5 auf verschiedenen festen Oberflächen

Die ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten innerhalb der betrachteten Konzentrationsbereiche sind in Kapitel 5.4 dargestellt. Im Unterschied zu den analysierten heterogenen Reaktionen der HNO_3 ergibt sich die N_2O_5-Aufnahme als Funktion der Säurestärke der oberflächenbildenden Säure, so dass eine unterschiedliche Reaktivitätsreihenfolge der festen Oberflächen im Vergleich zu der HNO_3-Reaktion resultiert. Die heterogenen Reaktionen von N_2O_5 zeigen eine deutlich verminderte Reaktivität, so beträgt z.B. die reaktive Aufnahme der N_2O_5-Eisreaktion nur eine Fünftel der HNO_3-Aufnahme.

4.3 Reaktion von NO_2 auf verschiedenen Oberflächen

Reaktionsprodukte

Die Umsetzung von NO_2 auf festen Oberflächen führt bei $T < 170$ K zu amorphen HNO_3/H_2O-Phasen, deren relativer Wasseranteil sich mit zunehmender Reaktandenkonzentration in der Gasphase vermindert. Desweiteren zeigen die Umsetzungen die Adsorption von N_2O_4 an der Oberfläche, sowie das Auftreten der Nitritgruppe in der festen Phase und die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte. Während in der Umsetzung auf Eisoberflächen in der Gasphase NO, das durch die Fragmentierung von HONO gebildet wird, detektiert wird, erfolgt in der Umsetzung von NO_2 auf amorphen HCl-Hydraten und amorphen, festen $NaCl/H_2O$- (KCl/H_2O-) Phasen die Bildung von ClNO als gasförmiges Reaktionsprodukt.
Die Umsetzung von NO_2 auf amorphen $NaCl/H_2O$- und KCl/H_2O-Phasen führt im Gegensatz zu den analogen Reaktionen mit HNO_3 und N_2O_5 nicht zu der Bildung von $NaNO_3$-Kristalliten, sondern bildet aufgrund der Abschirmung der Oberfläche durch die einleitenden Adsorption von N_2O_4 direkt amorphe $HNO_3/H_2O/HCl$-Phasen.

Kinetische und mechanistische Analyse

Neben der Ionisation einer gasförmigen Komponente auf der festen Oberfläche und der autokatalysierten Umsetzung von N_2O_5 über das involvierte Nitrylkation- und Hydroniumion, zeigt die Umsetzung mit NO_2 einen weiteren Mechanismus heterogener Reaktionen. Alle betrachteten Umsetzungen folgen einer Kinetik der

zweiten Ordnung, die zusammen mit der beobachteten Adsorption von N_2O_4 auf den Oberflächen einen zweistufigen Reaktionsmechanismus ergeben. Die Umsetzungen werden über die schnelle Adsorption von N_2O_4 eingeleitet, gefolgt von einer geschwindigkeitsbestimmenden Disproportionierung bzw. Hydrolyse.
Die ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten der heterogenen Reaktionen sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

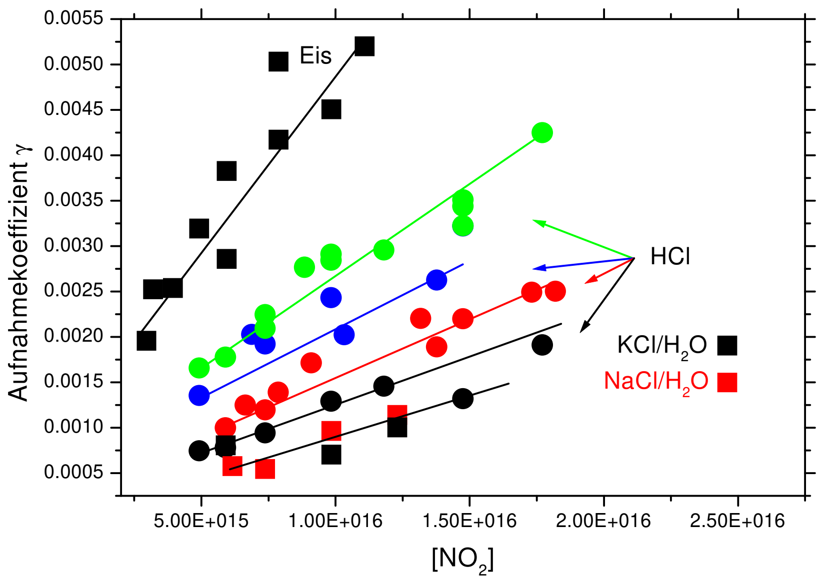


Abbildung 4.3: Übersicht der ermittelten reaktiven Aufnahmekoeffizienten der Umsetzung von NO_2 auf verschiedenen festen Oberflächen

Entsprechend der Reaktionsordnung zeigen die Aufnahmekoeffizienten eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des gasförmigen Reaktanden.

4.4 Hydrolyse von NO_x und NO_y auf festen Oberflächen

Die Hydrolyse von HNO_3, N_2O_5 und NO_2 auf amorphen und kristallinen Hydraten der HNO_3, H_2SO_4 und HCl sowie auf amorphen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen und Eis erfolgt über die direkten Umsetzungen der gasförmigen Reaktanden mit dem hydratisiert (bzw. solvatisiert) vorliegenden Ionenpaaren der aziden Phasen. Als Reaktionsprodukte auf der festen Oberfläche ergeben sich amorphe und kristalline Phasen der HNO_3, die über die in der Hydrolyse gebildeten Nitrat-Ionen identifiziert werden können. Die Umsetzungen der Spurengase HNO_3 und N_2O_5 auf Eis-, HNO_3-, H_2SO_4- und HCl-Oberflächen führen als Funktion der Temperatur

entweder zu amorphen Hydraten bzw. ternären Systemen (T < 170 K) oder zu kristallinen Phasen der HNO_3 (T = 170 K).
In Anwesenheit von hydratisiert vorliegenden Chloridionen (amorphe und kristalline HCl-Hydrate und amorphe $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen) sind in den heterogenen Reaktionen auch die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte zu erwarten. In diesen Reaktionssystemen wird das Chloridion stets durch das Nitrat-Ion über einen ionischen Mechanismus aus der festen Oberfläche gedrängt (z.B. Bildung von Nitrylkationen), was zu der Bildung von $ClNO_2$ und ClNO (Umsetzung mit NO_2) führt.
Die Gegenwart von Alkalimetallionen in den festen, amorphen $NaCl/H_2O$-, KCl/H_2O-Oberflächen führt im Gegensatz zu den Umsetzungen von HNO_3 und N_2O_5 auf HCl-Oberflächen zu der Bildung von $NaNO_3$-Kristalliten und nicht zu der Bildung ternärer amorpher Systeme, die sich nach Erwärmung auf T = 170 K in kristalline Phasen der HNO_3 umwandeln.
Die chemische Identität der Oberflächen bestimmt deren chemische Reaktivität. So beeinflußt nicht nur der Hydratwasseranteil die reaktive Aufnahme, sondern ebenso die solvatisiert vorliegenden Ionenpaare der aziden Phasen. Steigt die Reaktivität der amorphen und kristallinen Phasen (z.B. NAM zu α-NAT) mit zunehmenden Hydratwasser, so definiert die oberflächenbildende Mineralsäure die reaktive Aufnahme eines Spurengases im Vergleich zu einer reinen Eisoberfläche. So führt die Anwesenheit des Alkalimetallions in amorphen $NaCl/H_2O$-Phasen zu einer Desaktivierung der reaktiven Aufnahme im Vergleich zu Eisoberflächen und HCl-Hydraten.

4.5 Heterogene Reaktionen von HCl auf verschiedenen Oberflächen

Reaktionsprodukte

Die Umsetzung von HCl auf Eisoberflächen bei T = 160 K erfolgt über die einleitende Bildung eines amorphen HCl-Dihydrats und führt zu einem amorphen HCl-Monohydrat als endgültigem Reaktionsprodukt. Die Reaktion erfolgt somit als vollständige aber reversible Konversion der Eisoberfläche. Durch Zustrom von $H_2O(g)$ läßt sich die Umwandlung umkehren, so dass in der Reihe Monohydrat $\rightarrow$ Dihydrat $\rightarrow$ Tetrahydrat $\rightarrow$ Hexahydrat wasserreiche HCl-Hydrate erzeugt werden.

Bei einem geringen Hydratwasseranteil der festen Phase (1:1 amorph, NAM, SAM) dominiert die Bildung des amorphen HCl-Dihydrats, dessen Produktion und weitere Umwandlung in ein amorphes HCl-Monohydrat durch zunehmende Reaktionszeit und ansteigende HCl-Konzentration in der Gasphase unterstützt wird. Bei einem vergrößerten Hydratwasseranteil der festen Phase (α-NAT, 3:1 amorph, SAT) und geringer HCl(g)-Konzentration erfolgt die Reaktion über die einleitende Bildung höherer Hydrate der HCl. Allerdings stellen jedoch das amorphe HCl-Dihydrat bzw. das amorphe HCl-Monohydrat das endgültige Reaktionsprodukt der Umsetzung dar. Die Bildung der HCl-Hydrate wird von der Verminderung des H_2O-Anteils der festen, ursprünglichen Oberfläche, bzw. deren Umwandlung in eine wasserarme HNO_3-Phase, der Umwandlung von wasserreichem SAM in wasserarmes SAM, der Konversion von SAT in SAM, begleitet. In allen Fällen bilden sich somit eine ternäre amorphe Phase $HCl/H_2SO_4/H_2O$ bzw. $HCl/HNO_3/H_2O$, da in den Umsetzungen auf den kristallinen Oberflächen eine teilweise Verflüssigung in amorphe Phasen zu erwarten ist.

Kinetische und mechanistische Analyse

Die heterogenen Reaktionen der HCl folgen genauso wie die Ionisation der HNO_3(g) auf festen Oberflächen einer Reaktion der ersten Ordnung und führen zu vollständig ionisierten, bzw. dissoziierten Reaktionsprodukten. Die reaktive Aufnahme von HCl(g) auf Eisoberflächen ist im Vergleich zu der entsprechenden Ionisation von HNO_3 um einen Faktor 4 vermindert.

4.6 Umsetzung von NH_3 auf HNO_3-Oberflächen

Die Umsetzung führt in einer Reaktion der ersten Ordnung zu der Bildung von tetragonalen Ammoniumnitrat. Die Umsetzung zeigt eine größere Reaktivität bzw. reaktive Aufnahme als die Ionisation von HNO_3(s) auf Eisoberflächen. Dementsprechend wirkt sich der unterschiedliche Wassergehalt der verschiedenen Salpetersäurephasen nicht auf die Reaktivität aus.
Im Vergleich zu der heterogenen Umsetzung von HNO_3(g) und N_2O_5(g) auf HNO_3(s)-Oberflächen, zeigt die Umsetzung mit NH_3(g) die größte reaktive Aufnahme (Faktor 4 größer als die HNO_3-Aufnahme und 17-34 mal erhöhte Reaktivität gegenüber der N_2O_5-Aufnahme).

5 Anhang

5.1 Spektroskopische Charakterisierung der verwendeten Referenzmaterialien

Ein geeignetes Referenzmaterial für die Diffuse-Reflexions-Infrarotspektroskopie im MIR-Bereich soll sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- Reproduzierbare Morphologie
- Chemische Inertheit
- Hohes Reflexionsvermögen
- Wenig Absorptionsbanden im MIR

Durch die charakteristische Abhängigkeit der Reflexion von der Teilchengröße (siehe Abbildung 2.8) muss das jeweils verwendete Referenzmaterial in reproduzierbarer Füllmenge und Fülldichte auf den Objektträger aufgebracht werden. Als geeignete Vorbehandlung ergab sich das Mörsern der zum Teil grobkörnigen Substanzen, um die Reflexionsausbeute zu erhöhen. Als weitere Eigenschaft darf das Referenzmaterial innerhalb des betrachteten Zeitfensters keine Reaktion mit den auskondensierten Oberflächen oder mit den zuströmenden Reaktanden zeigen. Neben einem hohen Reflexionsvermögen dürfen desweiteren keine zu starken Absorptionsbanden im Wellenzahlbereich von 2000-1000 cm^{-1} des Spektrums auftreten, die eine Analyse der heterogenen Reaktionen erschweren können. Eine Veränderung des Referenzmaterials während der Umsetzung könnte somit das Auftreten von Phantombanden bewirken, was im Sinne der Auswertung bei jedem einzelnen Referenzmaterial überprüft werden muss. Aufgrund der erforderlichen Eigenschaften wurde α-Al_2O_3 als geeignetes Referenzmaterial ausgewählt, wobei allerdings auch TIO_2, SiO_2 und $BaSO_4$ in zusätzlichen Messungen als Referenz benutzt wurden, um einen eventuellen stoffspezifischen Einfluss des Referenzmaterials auf die Analyse zu verhindern. NaCl und KBr, die ebenfalls gut reflektierende Substanzen sind, können aufgrund ihrer Reaktivität mit H_2O nicht verwendet werden.

TiO_2

Abbildung 5.1 zeigt das DRIFTS-Spektrum von TIO_2. Es ist durch starke Absorptionsbanden unterhalb von 1000 cm^{-1} gekennzeichnet. In diesem Bereich ist TIO_2 als Referenzmaterial nicht zu verwenden.

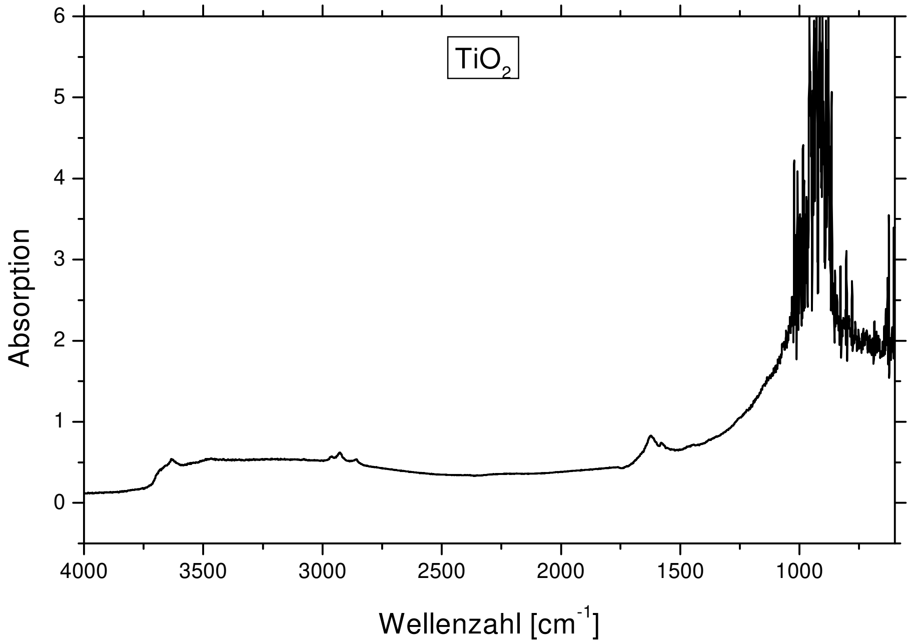


Abbildung 5.1: Reinsubstanzspektrum von TiO_2

In den Modifikationen Rutil und Anatas zeichnet sich TiO_2 durch charakteristische, für die Verwendung als Weisspigment erwünschte hohe Brechungsindizes von 2.80 und 2.55 aus [Hollemann, Wiberg 1995]. Allerdings besitzt TiO_2 sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Es löst sich in starken Säuren wie konz. H_2SO_4 unter Bildung von Titansalzen, in konzentrierter HNO_3 unter Bildung von hydratisierten Titannitrat, das auch in der Umsetzung mit N_2O_5 entstehen kann. Obgleich derartige Reaktionen bei den untersuchten Temperaturen nur mit geringer Geschwindigkeit erfolgen, ist TiO_2 nur bedingt als Referenzmaterial einzusetzen.

SiO_2

Das DRIFTS-Spektrum zeichnet sich durch viele, starke Absorptionsbanden über den gesamten betrachteten Wellenzahlbereich aus. Die Absorptionsbanden bleiben allerdings während der Umsetzung stabil.

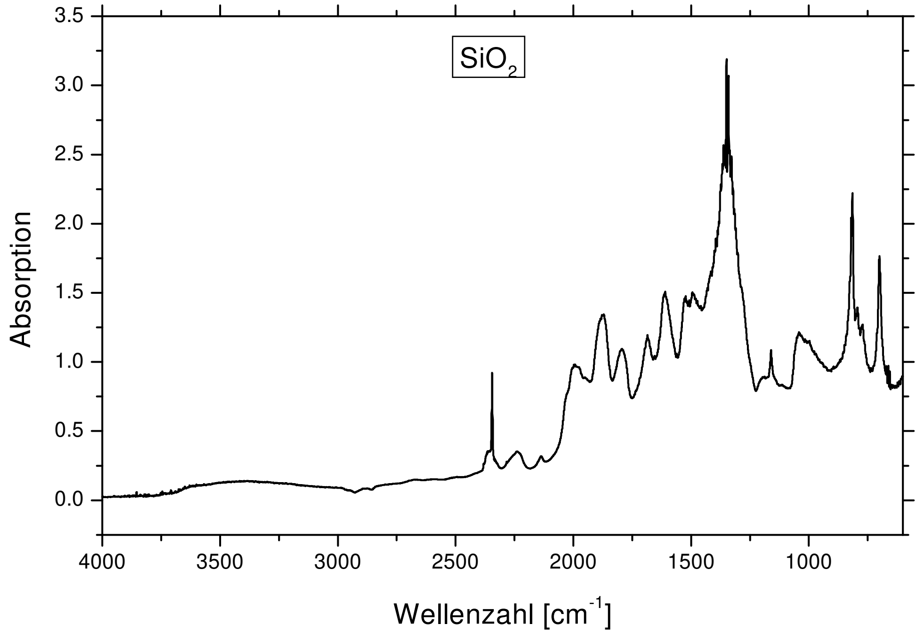


Abbildung 5.2: Reinsubstanzspektrum von SiO_2

In Übereinstimmung mit seinem hochmolekularen Charakter handelt es sich im kristallinen Zustand um einen reaktionsträgen Stoff, der außer von Flusssäure von Säuren kaum angegriffen wird, so dass SiO_2 in diesen Umsetzungen, obwohl chemisch inert, aufgrund der zahlreichen Absorptionsbanden bedingt geeignet als Referenzmaterial eingesetzt werden kann.

$BaSO_4$

Das Reinsubstanzspektrum (Abbildung 5.3) zeichnet sich ebenso wie SiO_2 durch das Auftreten zahlreicher scharfer Absorptionsbanden aus, die im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} liegen, also genau in dem Bereich der Nitratstreckschwingung und der Hydroniumdeformationsschwingungen der Reaktionsprodukte der heterogenen Umsetzungen auf den festen, gefrorenen Oberflächen. $BaSO_4$ ist allerdings in Wasser praktisch unlöslich und chemisch sehr beständig, so dass es ebenfalls als Referenzmaterial verwendbar ist.

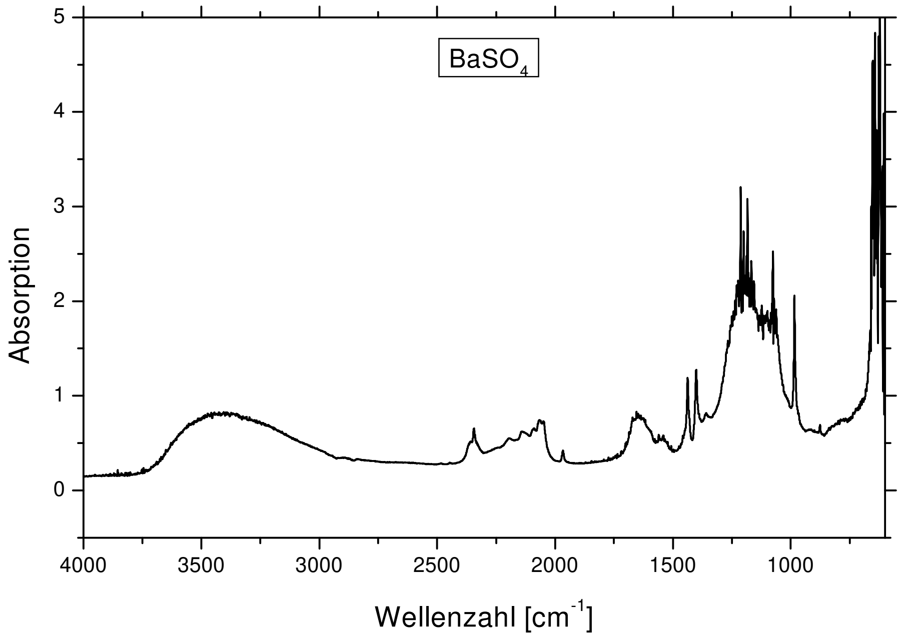


Abbildung 5.3: Reinsubstanzspektrum von $BaSO_4$

α-Al_2O_3

Beim vorsichtigen Erhitzen von Hydrargillit auf über 400°C entsteht γ-Al_2O_3 als weiches, wasserunlösliches, in starken Säuren oder Basen dagegen lösliches, wasseradsorbierdendes Pulver. Bei starkem Glühen auf über 1200°C erfolgt eine Umwandlung in das wasser-, säure- und basenunlösliche, nicht hygroskopische hexagonale α-Al_2O_3, dessen Reinsubstanzspektrum in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

$$2\ \gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$$

Aufgrund der chemischen Inertheit und dem Fehlen von scharfen Absorptionsbanden im betrachteten Wellenzahlbereich ergibt sich α-Al_2O_3 als das geeignete Referenzmaterial.

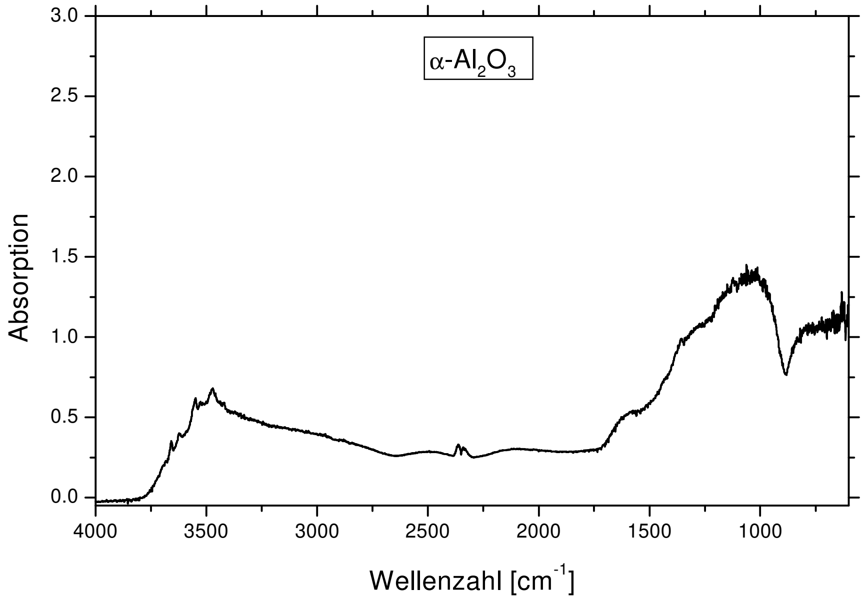


Abbildung 5.4: Reinsubstanzspektrum von α-Al_2O_3

Russ

Russ als atmosphärisch bedeutender Aereosolbestandteil mit einem hohen Kohlenstoffanteil kann nicht als Referenzmaterial oder auch als feste Oberfläche benutzt werden (Abbildung 5.5).

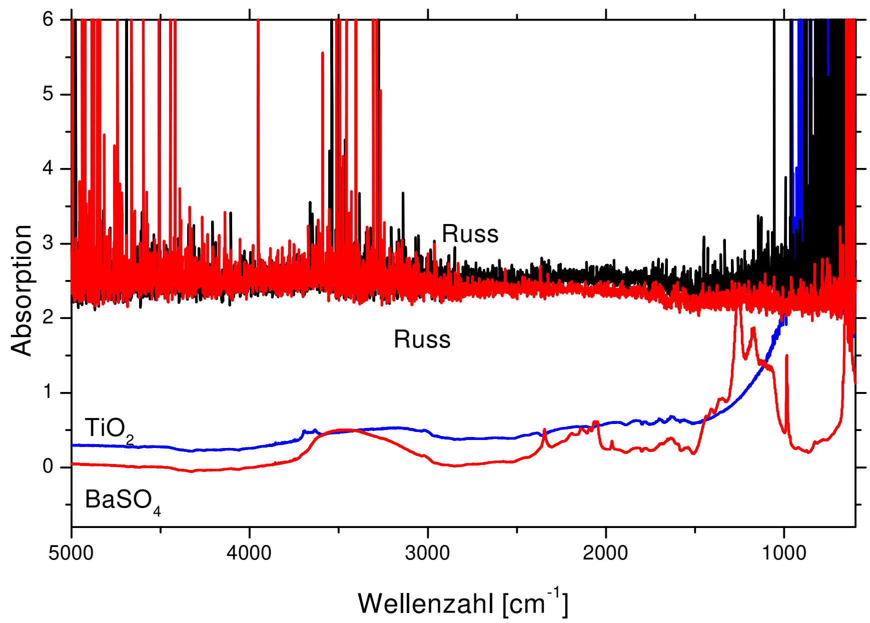


Abbildung 5.5: Reinsubstanzspektren von Russ, TiO_2 und $BaSO_4$

Abbildung 5.5 zeigt die Reinsubstanzspektren zweier verschiedener Russsorten im Vergleich zu TiO_2 und $BaSO_4$. Man erkennt deutlich die geringere Ausbeute an diffus reflektierter Strahlung im Vergleich zu $BaSO_4$ und TiO_2. Durch den hohen Kohlenstoffanteil des Russ wird die einfallende Strahlung stark absorbiert und der Anteil der diffus reflektierten Strahlung ist zu gering, um eine weitere analytische Untersuchung zu ermöglichen. Desweiteren wird unregelmäßig im betrachteten Wellenzahlbereich die optische Sättigung erreicht und somit die Analyse verhindert.

5.2 Ermittlung des Kalibrationsfaktors der ν_3-Schwingung der Nitratgruppe

Die Berechnung der Bildungsrate der festen Reaktionsprodukte erfolgt über die Integration der Bandenzunahme der ν_3-Schwingung der Nitratgruppe. Die Umrechnung in die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Ionen auf der Oberfläche erfolgt über eine experimentell bestimmte Kalibrationskonstante. Bei gegebener Konzentration der Reaktanden in der Gasphase ist es möglich, bei bekannter Reaktionszeit, bekannter Verteilung gas/solid (bzw. bei bekannter Gasphasen-konzentration nach passieren der Oberfläche) und bekannter Strömungs-geschwindigkeit, die Zahl der kondensierten Nitrat-Ionen auf einer inerten Oberfläche zu berechnen. Bei gleichzeitiger Integration der Absorptionsbanden kann somit eine Relation zwischen der Integration der Absorptionsbande und der Zahl der gebildeten Nitrat-Ionen erstellt werden. Diese Experimente müssen bei T = 160 K und T = 170 K auf verschiedenen, inerten Referenzmaterialien wiederholt werden. Aus der Steigung der Geraden in einer Auftragung der integrierten Absorption gegen die Konzentration auf der festen Oberfläche ergibt sich somit der Kalibrationsfaktor. Abbildung 5.6 und 5.7 zeigen zwei beispielhafte Auftragungen.

Es ergeben sich somit folgende Kalibrationskonstanten:

$$T = 160\ \text{K},\ B = 1.35 \times 10^{-18}\ [\text{cm}^{-1}]$$

$$T = 170\ \text{K}\ (\alpha\text{-NAT und NAM}),\ B = 1.28 \times 10^{-18}\ [\text{cm}^{-1}]$$

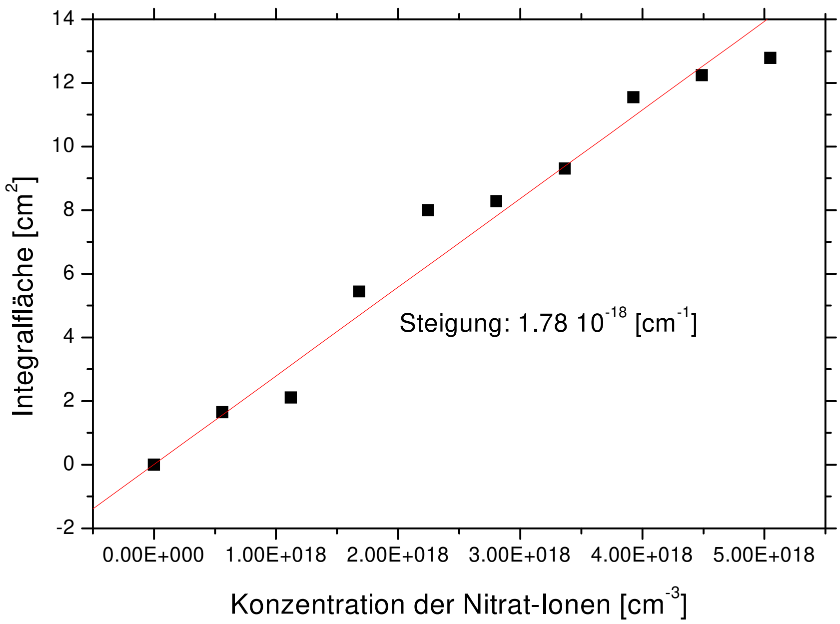


Abbildung 5.6: Ermittlung der Kalibrationskonstanten, T = 160 K

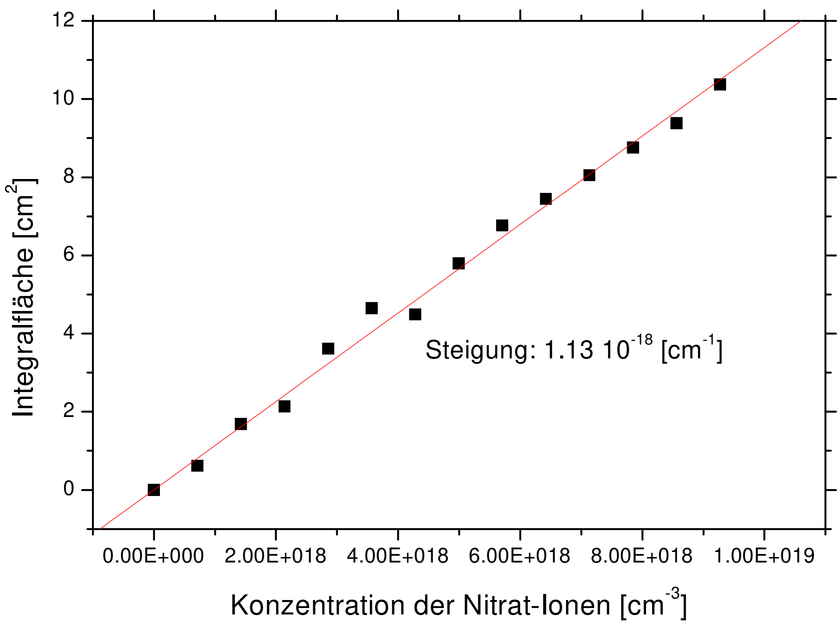


Abbildung 5.7: Ermittlung der Kalibrationskonstanten, T = 170 K

5.3 Tabellen zu der Berechnung des reaktiven Aufnahmekoeffizienten

HNO_3 auf amorphen HCl-Hydraten

Tabelle 5.1: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem HCl-Monohydrat

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ 10^{-2}
4.9 10^{14}	2.21	2.7 10^{16}	2.7 10^{16}	3.3 10^{17}	8.3
7.4 10^{14}	3.31	4.1 10^{16}	4.1 10^{16}	4.9 10^{17}	8.3
8.1 10^{14}	3.58	4.4 10^{16}	4.4 10^{16}	5.4 10^{17}	8.2
9.8 10^{14}	4.33	5.3 10^{16}	5.3 10^{16}	6.6 10^{17}	8.1
1.2 10^{15}	5.36	6.6 10^{16}	6.6 10^{16}	8.2 10^{17}	8.0
1.5 10^{15}	6.55	8.1 10^{16}	8.1 10^{16}	9.9 10^{17}	8.2

Tabelle 5.2: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem HCl-Dihydrat

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ 10^{-2}
4.9 10^{14}	2.59	3.2 10^{16}	3.2 10^{16}	3.3 10^{17}	9.7
5.9 10^{14}	3.29	4.1 10^{16}	4.1 10^{16}	4.0 10^{17}	10.3
7.4 10^{14}	4.11	5.1 10^{16}	5.1 10^{16}	4.9 10^{17}	10.3
7.4 10^{14}	3.64	4.5 10^{16}	4.5 10^{16}	4.9 10^{17}	9.1
8.1 10^{14}	4.48	5.5 10^{16}	5.5 10^{16}	5.4 10^{17}	10.2
1.5 10^{15}	7.59	9.4 10^{16}	9.4 10^{16}	9.9 10^{17}	9.5
1.2 10^{15}	6.78	8.4 10^{16}	8.4 10^{16}	8.2 10^{17}	10.2
1.5 10^{15}	5.17	6.4 10^{16}	6.4 10^{16}	6.6 10^{17}	9.7

Tabelle 5.3: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem HCl-Tetrahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ
4.9 10^{14}	3.47	4.3 10^{16}	4.3 10^{16}	3.3 10^{17}	0.13
5.9 10^{14}	3.82	4.7 10^{16}	4.7 10^{16}	4.0 10^{17}	0.12
8.1 10^{14}	5.66	7.0 10^{16}	7.0 10^{16}	5.4 10^{17}	0.13
9.8 10^{14}	5.05	7.6 10^{16}	7.6 10^{16}	6.6 10^{17}	0.12
7.4 10^{14}	5.20	6.4 10^{16}	6.4 10^{16}	4.9 10^{17}	0.13
1.2 10^{15}	7.50	9.3 10^{16}	9.3 10^{16}	8.2 10^{17}	0.11
1.5 10^{15}	10.06	1.2 10^{17}	1.2 10^{17}	6.6 10^{17}	0.12

Tabelle 5.4: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem HCl-Hexahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ**
$4.9\ 10^{14}$	3.75	$4.6\ 10^{16}$	$4.6\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.14
$5.9\ 10^{14}$	5.03	$6.2\ 10^{16}$	$6.2\ 10^{16}$	$3.9\ 10^{17}$	0.16
$7.4\ 10^{14}$	6.16	$7.6\ 10^{16}$	$7.6\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	0.15
$8.1\ 10^{14}$	6.40	$7.9\ 10^{16}$	$7.9\ 10^{16}$	$5.4\ 10^{17}$	0.15
$9.8\ 10^{14}$	7.89	$9.7\ 10^{16}$	$9.7\ 10^{16}$	$6.6\ 10^{17}$	0.15
$1.2\ 10^{15}$	10.02	$1.2\ 10^{17}$	$1.2\ 10^{17}$	$8.2\ 10^{17}$	0.15
$1.5\ 10^{15}$	11.87	$1.5\ 10^{17}$	$1.5\ 10^{17}$	$9.9\ 10^{17}$	0.15

N_2O_5 auf amorphen HCl-Hydraten

Tabelle 5.5: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem HCl-Monohydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$2.5\ 10^{14}$	0.06	$6.8\ 10^{14}$	$6.8\ 10^{14}$	$1.3\ 10^{17}$	6.7
$3.3\ 10^{14}$	0.08	$9.5\ 10^{14}$	$9.5\ 10^{14}$	$1.7\ 10^{17}$	7.0
$3.8\ 10^{14}$	0.08	$1.0\ 10^{15}$	$1.0\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{17}$	6.7
$4.9\ 10^{14}$	0.12	$1.5\ 10^{15}$	$1.5\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{17}$	7.5
$7.4\ 10^{14}$	0.19	$2.3\ 10^{15}$	$2.3\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{17}$	7.7
$9.8\ 10^{14}$	0.25	$3.0\ 10^{15}$	$3.0\ 10^{15}$	$5.0\ 10^{17}$	7.6
$1.2\ 10^{15}$	0.32	$3.9\ 10^{15}$	$3.9\ 10^{15}$	$6.3\ 10^{17}$	7.8

Tabelle 5.6: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem HCl-Dihydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$2.5\ 10^{14}$	0.08	$9.8\ 10^{14}$	$1.2\ 10^{15}$	$1.3\ 10^{17}$	9.8
$3.3\ 10^{14}$	0.11	$1.4\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{17}$	9.9
$3.8\ 10^{14}$	0.13	$1.6\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{17}$	10.0
$4.9\ 10^{14}$	0.18	$2.2\ 10^{15}$	$2.7\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{17}$	10.8
$7.4\ 10^{14}$	0.31	$3.8\ 10^{15}$	$4.7\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{17}$	12.6
$9.8\ 10^{14}$	0.42	$5.2\ 10^{15}$	$6.5\ 10^{15}$	$5.0\ 10^{17}$	12.8
$1.2\ 10^{15}$	0.53	$6.5\ 10^{15}$	$8.1\ 10^{15}$	$6.3\ 10^{17}$	12.9

Tabelle 5.7: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem HCl-Tetrahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-2}**
$2.5\ 10^{14}$	0.11	$1.4\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{15}$	$1.3\ 10^{17}$	1.3
$3.3\ 10^{14}$	0.14	$1.7\ 10^{15}$	$2.1\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{17}$	1.2
$3.8\ 10^{14}$	0.17	$2.3\ 10^{15}$	$2.9\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{17}$	1.5
$4.9\ 10^{14}$	0.22	$2.8\ 10^{15}$	$3.5\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{17}$	1.4
$7.4\ 10^{14}$	0.40	$5.0\ 10^{15}$	$6.2\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{17}$	1.7
$9.8\ 10^{14}$	0.54	$6.7\ 10^{15}$	$8.3\ 10^{15}$	$5.3\ 10^{17}$	1.7
$1.2\ 10^{15}$	0.76	$9.4\ 10^{15}$	$1.2\ 10^{16}$	$6.3\ 10^{17}$	1.9

Tabelle 5.8: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem HCl-Hexahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-2}**
$2.5\ 10^{14}$	0.14	$1.7\ 10^{15}$	$2.2\ 10^{15}$	$1.3\ 10^{17}$	1.7
$3.3\ 10^{14}$	0.21	$2.6\ 10^{15}$	$3.2\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{17}$	1.9
$3.8\ 10^{14}$	0.23	$2.8\ 10^{15}$	$3.5\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{17}$	1.8
$4.9\ 10^{14}$	0.33	$4.0\ 10^{15}$	$5.0\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{17}$	2.0
$7.4\ 10^{14}$	0.52	$6.4\ 10^{15}$	$8.0\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{17}$	2.1
$9.8\ 10^{14}$	0.77	$9.5\ 10^{15}$	$1.2\ 10^{16}$	$5.0\ 10^{17}$	2.4
$1.2\ 10^{15}$	1.01	$1.3\ 10^{16}$	$1.6\ 10^{16}$	$6.3\ 10^{17}$	2.5

NO_2 auf amorphen HCl-Hydraten

Tabelle 5.9: Kinetische Daten für die NO_2-Aufnahme auf einem HCl-Monohydrat,

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[NO_2]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-4}**
$4.9\ 10^{15}$	0.12	$1.4\ 10^{15}$	$2.9\ 10^{15}$	$3.9\ 10^{18}$	7.4
$5.9\ 10^{15}$	0.15	$1.8\ 10^{15}$	$3.6\ 10^{15}$	$4.6\ 10^{18}$	7.8
$7.4\ 10^{15}$	0.22	$2.7\ 10^{15}$	$5.4\ 10^{15}$	$5.8\ 10^{18}$	9.4
$9.8\ 10^{15}$	0.41	$5.0\ 10^{15}$	$1.0\ 10^{15}$	$7.7\ 10^{18}$	12.9
$1.2\ 10^{16}$	0.55	$6.7\ 10^{15}$	$1.3\ 10^{16}$	$9.2\ 10^{18}$	14.6
$1.5\ 10^{16}$	0.62	$7.7\ 10^{15}$	$1.5\ 10^{16}$	$1.2\ 10^{19}$	13.2
$1.8\ 10^{16}$	1.08	$1.3\ 10^{15}$	$2.7\ 10^{15}$	$1.4\ 10^{19}$	19.1

Tabelle 5.10: Kinetische Daten für die NO_2-Aufnahme auf einem HCl-Dihydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[NO_2]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
5.9 10^{15}	0.19	2.3 10^{15}	4.6 10^{15}	4.6 10^{18}	1.0
6.6 10^{15}	0.26	3.3 10^{15}	6.5 10^{15}	5.2 10^{18}	1.3
7.4 10^{15}	0.26	3.2 10^{15}	6.5 10^{15}	5.8 10^{18}	1.1
7.9 10^{15}	0.35	4.3 10^{15}	8.5 10^{15}	6.2 10^{18}	1.4
9.1 10^{15}	0.49	6.1 10^{15}	1.2 10^{16}	7.1 10^{18}	1.7
1.3 10^{16}	0.93	1.1 10^{16}	2.3 10^{16}	1.0 10^{19}	2.2
1.5 10^{16}	1.03	1.3 10^{16}	2.6 10^{16}	1.2 10^{19}	2.2
1.4 10^{16}	0.83	1.0 10^{16}	2.0 10^{16}	1.1 10^{19}	1.9
1.7 10^{16}	1.37	1.7 10^{16}	3.4 10^{16}	1.4 10^{19}	2.5
1.8 10^{16}	1.44	1.8 10^{16}	3.6 10^{16}	1.4 10^{19}	2.5

Tabelle 5.11: Kinetische Daten für die NO_2-Aufnahme auf einem HCl-Tetrahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[NO_2]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
4.9 10^{15}	0.21	2.6 10^{15}	5.2 10^{15}	3.9 10^{18}	1.4
6.9 10^{15}	0.44	5.5 10^{15}	1.1 10^{16}	5.4 10^{18}	2.3
7.4 10^{15}	0.45	5.6 10^{15}	1.1 10^{16}	5.8 10^{18}	1.9
9.8 10^{15}	0.76	9.3 10^{15}	1.9 10^{16}	7.7 10^{18}	2.4
1.0 10^{16}	0.66	8.1 10^{15}	1.6 10^{16}	8.1 10^{18}	2.0
1.4 10^{16}	1.15	1.4 10^{16}	2.8 10^{16}	1.1 10^{19}	2.6
1.5 10^{16}	1.51	1.9 10^{16}	3.7 10^{16}	1.2 10^{19}	3.2

Tabelle 5.12: Kinetische Daten für die NO_2-Aufnahme auf einem HCl-Hexahydrat

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[NO_2]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$4.9\ 10^{15}$	0.26	$3.2\ 10^{15}$	$6.4\ 10^{15}$	$3.9\ 10^{18}$	1.7
$5.9\ 10^{15}$	0.33	$4.1\ 10^{15}$	$8.2\ 10^{16}$	$4.6\ 10^{18}$	1.8
$7.4\ 10^{15}$	0.49	$6.1\ 10^{15}$	$1.2\ 10^{16}$	$5.8\ 10^{18}$	2.1
$7.4\ 10^{15}$	0.53	$6.5\ 10^{15}$	$1.3\ 10^{16}$	$5.8\ 10^{18}$	2.2
$8.9\ 10^{15}$	0.78	$9.6\ 10^{15}$	$1.9\ 10^{16}$	$6.9\ 10^{18}$	2.7
$9.8\ 10^{15}$	0.89	$1.1\ 10^{16}$	$2.2\ 10^{16}$	$7.7\ 10^{18}$	2.8
$9.8\ 10^{15}$	0.91	$1.1\ 10^{16}$	$2.2\ 10^{16}$	$7.7\ 10^{18}$	2.9
$1.2\ 10^{16}$	1.11	$1.4\ 10^{16}$	$2.7\ 10^{16}$	$9.2\ 10^{18}$	3.0
$1.5\ 10^{16}$	1.62	$2.0\ 10^{16}$	$4.0\ 10^{16}$	$1.2\ 10^{19}$	3.4
$1.5\ 10^{15}$	1.65	$2.0\ 10^{16}$	$4.1\ 10^{16}$	$1.2\ 10^{19}$	3.5
$1.2\ 10^{16}$	1.11	$1.4\ 10^{16}$	$2.7\ 10^{16}$	$9.2\ 10^{18}$	3.0
$1.8\ 10^{16}$	2.39	$3.0\ 10^{16}$	$5.9\ 10^{16}$	$1.4\ 10^{19}$	4.3

N_2O_5 auf HNO_3-Oberflächen

Tabelle 5.13: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$9.8\ 10^{14}$	0.03	$4.0\ 10^{14}$	$4.9\ 10^{14}$	$5.0\ 10^{17}$	1.0
$1.8\ 10^{15}$	0.06	$7.8\ 10^{14}$	$9.7\ 10^{14}$	$9.2\ 10^{17}$	1.1
$3.2\ 10^{15}$	0.13	$1.6\ 10^{15}$	$2.0\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{18}$	1.2
$5.9\ 10^{15}$	0.25	$3.1\ 10^{15}$	$3.9\ 10^{15}$	$3.0\ 10^{18}$	1.3
$7.9\ 10^{15}$	0.34	$4.2\ 10^{15}$	$5.2\ 10^{15}$	$4.0\ 10^{18}$	1.3
$1.1\ 10^{16}$	0.48	$5.9\ 10^{15}$	$7.4\ 10^{15}$	$5.7\ 10^{18}$	1.4

Tabelle 5.14: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf NAM

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$1.8\ 10^{15}$	0.07	$9.4\ 10^{14}$	$1.2\ 10^{16}$	$9.2\ 10^{17}$	1.3
$3.0\ 10^{15}$	0.09	$1.2\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{15}$	$1.5\ 10^{18}$	1.0
$3.2\ 10^{15}$	0.13	$1.8\ 10^{15}$	$2.2\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{18}$	1.3
$3.9\ 10^{15}$	0.20	$2.7\ 10^{15}$	$3.4\ 10^{15}$	$2.0\ 10^{18}$	1.7
$5.9\ 10^{15}$	0.23	$3.2\ 10^{15}$	$4.0\ 10^{15}$	$3.0\ 10^{18}$	1.3
$7.9\ 10^{15}$	0.34	$4.5\ 10^{15}$	$5.6\ 10^{15}$	$4.0\ 10^{18}$	1.4
$1.1\ 10^{16}$	0.53	$7.0\ 10^{15}$	$8.7\ 10^{15}$	$5.7\ 10^{18}$	1.5

Tabelle 5.15: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$1.8\ 10^{15}$	0.08	$9.9\ 10^{14}$	$1.3\ 10^{15}$	$9.2\ 10^{17}$	1.3
$3.2\ 10^{15}$	0.14	$1.7\ 10^{15}$	$2.1\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{18}$	1.3
$3.9\ 10^{15}$	0.26	$3.2\ 10^{15}$	$3.9\ 10^{15}$	$2.0\ 10^{18}$	1.9
$4.9\ 10^{15}$	0.22	$2.7\ 10^{15}$	$3.3\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{18}$	1.3
$5.9\ 10^{15}$	0.33	$4.0\ 10^{15}$	$5.0\ 10^{15}$	$3.0\ 10^{18}$	1.7
$7.9\ 10^{15}$	0.46	$5.7\ 10^{15}$	$7.1\ 10^{15}$	$4.0\ 10^{18}$	1.8
$1.1\ 10^{16}$	0.76	$9.4\ 10^{15}$	$1.2\ 10^{16}$	$5.7\ 10^{18}$	2.1

Tabelle 5.16: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf einem amorphen 1:3 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$1.8\ 10^{15}$	0.12	$1.5\ 10^{15}$	$1.8\ 10^{15}$	$9.2\ 10^{17}$	2.0
$3.2\ 10^{15}$	0.23	$2.8\ 10^{15}$	$3.5\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{18}$	2.1
$4.9\ 10^{15}$	0.31	$3.8\ 10^{15}$	$4.7\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{18}$	1.9
$5.9\ 10^{15}$	0.44	$5.5\ 10^{15}$	$6.8\ 10^{15}$	$3.0\ 10^{18}$	2.3
$7.9\ 10^{15}$	0.61	$7.6\ 10^{15}$	$9.5\ 10^{15}$	$4.0\ 10^{18}$	2.4
$1.1\ 10^{16}$	0.87	$1.1\ 10^{16}$	$1.3\ 10^{16}$	$5.7\ 10^{18}$	2.4

Tabelle 5.17: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf α-NAT

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
3.2 10^{15}	0.19	2.6 10^{15}	3.3 10^{15}	1.6 10^{18}	2.0
7.9 10^{15}	0.63	8.4 10^{15}	1.5 10^{16}	4.0 10^{18}	2.6
1.1 10^{16}	0.93	1.2 10^{16}	1.5 10^{16}	5.7 10^{18}	2.7
5.9 10^{15}	0.39	5.4 10^{15}	6.5 10^{15}	3.0 10^{18}	2.1
1.8 10^{15}	0.10	1.3 10^{15}	1.6 10^{15}	9.2 10^{17}	1.7

HNO_3 auf HNO_3-Oberflächen

Tabelle 5.18: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf NAM

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ**
4.9 10^{14}	3.44	4.6 10^{16}	4.6 10^{16}	3.3 10^{17}	0.14
5.9 10^{14}	4.27	5.7 10^{16}	5.7 10^{16}	4.0 10^{17}	0.14
8.1 10^{14}	5.78	7.6 10^{16}	7.6 10^{16}	5.4 10^{17}	0.14
1.2 10^{15}	8.24	1.1 10^{17}	1.1 10^{17}	8.2 10^{17}	0.13

Tabelle 5.19: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem amorphen 1:1 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ**
4.9 10^{14}	3.53	4.4 10^{16}	4.4 10^{16}	3.3 10^{17}	0.13
5.9 10^{14}	4.50	5.6 10^{16}	5.6 10^{16}	4.0 10^{17}	0.14
7.3 10^{14}	6.06	7.5 10^{16}	7.5 10^{16}	4.8 10^{17}	0.15
9.8 10^{14}	6.70	8.3 10^{16}	8.3 10^{16}	6.6 10^{17}	0.13
1.5 10^{15}	10.73	1.3 10^{17}	1.3 10^{17}	9.9 10^{17}	0.13
1.2 10^{15}	8.84	1.1 10^{17}	1.1 10^{17}	8.3 10^{17}	0.13

Tabelle 5.20: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem amorphen 1:2 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ
$4.9\ 10^{14}$	3.85	$4.8\ 10^{16}$	$4.8\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.14
$5.9\ 10^{14}$	4.97	$6.1\ 10^{16}$	$6.1\ 10^{16}$	$4.0\ 10^{17}$	0.16
$7.4\ 10^{14}$	5.20	$6.4\ 10^{16}$	$6.4\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	0.13
$9.8\ 10^{14}$	8.14	$1.0\ 10^{17}$	$1.0\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	0.15
$1.2\ 10^{15}$	11.73	$1.5\ 10^{17}$	$1.5\ 10^{17}$	$8.3\ 10^{17}$	0.18
$1.5\ 10^{15}$	11.49	$1.4\ 10^{17}$	$1.4\ 10^{17}$	$9.9\ 10^{17}$	0.14

Tabelle 5.21: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf einem amorphen 1:3 HNO_3/H_2O-Film

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ
$9.8\ 10^{14}$	8.46	$1.0\ 10^{17}$	$1.0\ 10^{17}$	$6.6\ 10^{17}$	0.16
$4.9\ 10^{14}$	4.45	$5.5\ 10^{16}$	$5.5\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.17
$7.4\ 10^{14}$	6.81	$8.4\ 10^{16}$	$8.4\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	0.17
$1.2\ 10^{15}$	10.97	$1.4\ 10^{17}$	$1.4\ 10^{17}$	$8.3\ 10^{17}$	0.16
$5.9\ 10^{14}$	5.19	$6.4\ 10^{16}$	$6.4\ 10^{16}$	$3.9\ 10^{17}$	0.16
$8.1\ 10^{14}$	7.40	$9.1\ 10^{16}$	$9.1\ 10^{16}$	$5.4\ 10^{17}$	0.17

Tabelle 5.22: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf α-NAT

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ
$4.9\ 10^{14}$	3.45	$4.6\ 10^{16}$	$4.6\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	0.14
$5.9\ 10^{14}$	4.45	$5.9\ 10^{16}$	$5.9\ 10^{16}$	$3.9\ 10^{17}$	0.15
$7.4\ 10^{14}$	5.87	$7.8\ 10^{16}$	$7.8\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	0.16
$8.1\ 10^{14}$	6.02	$8.0\ 10^{16}$	$8.0\ 10^{16}$	$5.4\ 10^{17}$	0.15
$9.8\ 10^{14}$	7.48	$9.9\ 10^{16}$	$9.9\ 10^{16}$	$6.6\ 10^{17}$	0.15

HNO_3 auf SAT und SAM

Tabelle 5.23: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf SAM

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-2}**
$7.4\ 10^{14}$	0.64	$7.9\ 10^{15}$	$7.9\ 10^{15}$	$4.9\ 10^{17}$	1.6
$7.9\ 10^{14}$	0.73	$9.0\ 10^{15}$	$9.0\ 10^{15}$	$5.3\ 10^{17}$	1.7
$8.4\ 10^{14}$	0.82	$1.0\ 10^{16}$	$1.0\ 10^{16}$	$5.6\ 10^{17}$	1.8
$9.4\ 10^{14}$	0.77	$9.7\ 10^{15}$	$9.7\ 10^{15}$	$6.3\ 10^{17}$	1.6
$1.5\ 10^{15}$	1.36	$1.7\ 10^{16}$	$1.7\ 10^{16}$	$1.0\ 10^{18}$	1.7
$2.4\ 10^{15}$	2.19	$2.7\ 10^{16}$	$2.7\ 10^{16}$	$1.6\ 10^{18}$	1.7

Tabelle 5.24: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf SAT

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[HNO_3]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-2}**
$6.9\ 10^{14}$	1.03	$1.3\ 10^{16}$	$1.3\ 10^{16}$	$4.6\ 10^{17}$	2.8
$1.0\ 10^{15}$	1.39	$1.7\ 10^{16}$	$1.7\ 10^{16}$	$6.9\ 10^{17}$	2.8
$1.1\ 10^{15}$	1.60	$2.0\ 10^{16}$	$2.0\ 10^{16}$	$7.6\ 10^{17}$	2.6
$1.4\ 10^{15}$	2.03	$2.5\ 10^{16}$	$2.5\ 10^{16}$	$9.2\ 10^{17}$	2.8
$1.8\ 10^{15}$	2.38	$2.9\ 10^{16}$	$2.9\ 10^{16}$	$1.2\ 10^{18}$	2.5
$2.1\ 10^{15}$	2.88	$3.6\ 10^{16}$	$3.6\ 10^{16}$	$1.4\ 10^{18}$	2.6

N_2O_5 auf SAT und SAM

Tabelle 5.25: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf SAM

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-3}**
$1.2\ 10^{15}$	0.19	$2.3\ 10^{15}$	$2.9\ 10^{15}$	$6.3\ 10^{17}$	4.6
$1.5\ 10^{15}$	0.24	$3.0\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{15}$	$7.5\ 10^{17}$	5.0
$2.0\ 10^{15}$	0.31	$3.8\ 10^{15}$	$4.8\ 10^{15}$	$1.0\ 10^{18}$	4.7
$3.9\ 10^{15}$	0.74	$9.1\ 10^{15}$	$1.1\ 10^{16}$	$2.0\ 10^{18}$	5.6
$3.1\ 10^{15}$	0.54	$6.6\ 10^{15}$	$8.3\ 10^{15}$	$1.6\ 10^{18}$	5.3
$7.9\ 10^{15}$	1.74	$2.2\ 10^{16}$	$2.7\ 10^{16}$	$4.0\ 10^{18}$	6.7

Tabelle 5.26: Kinetische Daten für die N_2O_5-Aufnahme auf SAT

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[N_2O_5]/dt	Z [s^{-1}]	γ 10^{-3}
$9.8\ 10^{14}$	0.24	$3.0\ 10^{15}$	$3.8\ 10^{15}$	$5.0\ 10^{17}$	7.5
$1.2\ 10^{15}$	0.31	$3.8\ 10^{15}$	$4.8\ 10^{15}$	$6.3\ 10^{17}$	7.6
$1.5\ 10^{15}$	0.35	$4.3\ 10^{15}$	$5.4\ 10^{15}$	$7.5\ 10^{17}$	7.2
$1.5\ 10^{15}$	0.43	$5.3\ 10^{15}$	$6.6\ 10^{15}$	$7.5\ 10^{17}$	8.8
$2.0\ 10^{15}$	0.56	$6.9\ 10^{15}$	$8.6\ 10^{15}$	$1.0\ 10^{18}$	8.5
$3.1\ 10^{15}$	0.90	$1.1\ 10^{16}$	$1.4\ 10^{16}$	$1.6\ 10^{18}$	8.9
$3.9\ 10^{15}$	1.39	$1.7\ 10^{16}$	$2.2\ 10^{16}$	$2.0\ 10^{18}$	10.7
$4.3\ 10^{15}$	1.67	$2.1\ 10^{16}$	$2.6\ 10^{16}$	$2.2\ 10^{18}$	11.7
$4.9\ 10^{15}$	1.86	$2.3\ 10^{16}$	$2.9\ 10^{16}$	$2.5\ 10^{18}$	11.4
$5.9\ 10^{15}$	2.31	$2.9\ 10^{16}$	$3.6\ 10^{16}$	$3.0\ 10^{18}$	11.8
$7.9\ 10^{15}$	3.69	$4.6\ 10^{16}$	$5.7\ 10^{16}$	$4.0\ 10^{18}$	14.1

HNO_3 auf amorphen NaCl/H_2O- und KCl/H_2O-Phasen

Tabelle 5.27: Kinetische Daten für die HNO_3-Aufnahme auf NaCl/H_2O- und KCl/H_2O-Phasen (gelb unterlegt).

Konzentration [cm^{-3}]	d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]	d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]	d[HNO_3]/dt	Z [s^{-1}]	γ 10^{-2}
$2.5\ 10^{14}$	0.37	$4.6\ 10^{15}$	$4.6\ 10^{15}$	$1.7\ 10^{17}$	2.8
$3.7\ 10^{14}$	0.46	$5.6\ 10^{15}$	$5.6\ 10^{15}$	$2.5\ 10^{17}$	2.3
$4.9\ 10^{14}$	0.64	$7.9\ 10^{16}$	$7.9\ 10^{16}$	$3.3\ 10^{17}$	2.4
$4.9\ 10^{14}$	0.75	$9.3\ 10^{15}$	$9.3\ 10^{15}$	$3.3\ 10^{17}$	2.8
$6.2\ 10^{14}$	0.83	$1.0\ 10^{16}$	$1.0\ 10^{16}$	$4.1\ 10^{17}$	2.5
$7.4\ 10^{14}$	1.05	$1.3\ 10^{16}$	$1.3\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	2.6
$7.4\ 10^{14}$	1.04	$1.3\ 10^{16}$	$1.3\ 10^{16}$	$4.9\ 10^{17}$	2.6
$9.8\ 10^{14}$	1.45	$1.8\ 10^{16}$	$1.8\ 10^{16}$	$6.6\ 10^{17}$	2.7
$9.8\ 10^{14}$	1.39	$1.7\ 10^{16}$	$1.7\ 10^{16}$	$6.6\ 10^{17}$	2.6
$9.8\ 10^{14}$	1.24	$1.5\ 10^{16}$	$1.5\ 10^{16}$	$6.6\ 10^{17}$	2.3

N_2O_5 auf amorphen NaCl/H_2O- und KCl/H_2O-Phasen

Tabelle 5.28: Kinetische Daten für die reaktive N_2O_5-Aufnahme auf NaCl/H_2O-Phasen und KCl/H_2O-Phasen (gelb unterlegt).

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[N_2O_5]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-2}**
2.5 10^{15}	0.94	1.2 10^{16}	1.5 10^{16}	1.3 10^{18}	1.2
4.9 10^{15}	2.79	3.5 10^{16}	4.3 10^{16}	2.5 10^{18}	1.7
5.9 10^{15}	2.58	3.2 10^{16}	4.0 10^{16}	3.0 10^{18}	1.3
6.2 10^{15}	2.89	3.6 10^{16}	4.4 10^{16}	3.1 10^{18}	1.4
9.8 10^{15}	5.87	7.2 10^{16}	9.1 10^{16}	5.0 10^{18}	1.8
2.5 10^{15}	1.03	1.3 10^{16}	1.6 10^{16}	1.3 10^{18}	1.3
3.7 10^{15}	1.75	2.2 10^{16}	2.7 10^{16}	1.9 10^{18}	1.4
4.7 10^{15}	2.22	2.7 10^{16}	3.4 10^{16}	2.4 10^{18}	1.4
7.7 10^{15}	4.08	5.0 10^{16}	6.3 10^{16}	3.7 10^{18}	1.7

NO_2 auf amorphen NaCl/H_2O- und KCl/H_2O-Phasen

Tabelle 5.29: Kinetische Daten für die reaktive NO_2-Aufnahme auf NaCl/H_2O-Phasen und KCl/H_2O-Phasen (gelb unterlegt).

Konzentration [cm^{-3}]	**d[ν_3 Abs.]/dt [min^{-1}]**	**d[NO_3^-]/dt [Ionen/s]**	**d[NO_2]/dt**	**Z [s^{-1}]**	**γ 10^{-4}**
6.2 10^{15}	0.11	1.4 10^{15}	2.7 10^{15}	4.8 10^{18}	5.8
7.4 10^{15}	0.13	1.6 10^{15}	3.1 10^{15}	5.8 10^{18}	5.4
9.8 10^{15}	0.30	3.7 10^{15}	7.4 10^{15}	7.7 10^{18}	9.6
1.2 10^{16}	0.45	5.5 10^{15}	1.1 10^{16}	9.7 10^{18}	11.4
2.5 10^{16}	1.17	1.5 10^{16}	2.9 10^{16}	1.9 10^{19}	14.9
1.2 10^{16}	0.39	4.9 10^{15}	9.7 10^{15}	9.7 10^{18}	10.0
2.5 10^{16}	1.49	1.8 10^{16}	3.7 10^{16}	1.9 10^{19}	19.0
5.9 10^{15}	0.15	1.9 10^{15}	3.7 10^{15}	4.6 10^{18}	8.1
9.8 10^{15}	0.22	2.7 10^{15}	5.4 10^{15}	7.7 10^{18}	7.1

5.4 Zusammenstellung der Ergebnisse

System	Reaktions-ordnung	reaktiver Auf-nahmekoeffizient
HNO_3 auf Eis	0.85 ± 0.06	0.18 ± 0.05
N_2O_5 auf Eis	1.23 ± 0.08	$(5.4 \pm 1.6) \times 10^{-2}$- $(7.4 \pm 2.2) \times 10^{-2}$
NO_2 auf Eis	1.71 ± 0.11	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$- $(5.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
HNO_3 auf HCl-Monohydrat	0.71 ± 0.05	$(8.1 \pm 2.5) \times 10^{-2}$.
HNO_3 auf HCl-Dihydrat	0.78 ± 0.05	$(9.8 \pm 2.9) \times 10^{-2}$.
HNO_3 auf HCl-Tetrahydrat	0.76 ± 0.05	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
HNO_3 auf HCl-Hexahydrat	0.83 ± 0.06	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
N_2O_5 auf HCl-Monohydrat	1.14 ± 0.08	$(6.6 \pm 1.9) \times 10^{-3}$ - $(7.9 \pm 2.3) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf HCl-Dihydrat	1.20 ± 0.08	$(9.8 \pm 2.9) \times 10^{-3}$ - $(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
N_2O_5 auf HCl-Tetrahydrat	1.23 ± 0.09	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ - $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
N_2O_5 auf HCl-Hexahydrat	1.22 ± 0.09	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ - $(2.5 \pm 0.8) \times 10^{-2}$
NO_2 auf HCl-Monohydrat	1.78 ± 0.12	$(7.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ - $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
NO_2 auf HCl-Dihydrat	1.78 ± 0.12	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ - $(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$
NO_2 auf HCl-Tetrahydrat	1.74 ± 0.12	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ - $(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
NO_2 auf HCl-Hexahydrat	1.75 ± 0.12	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ - $(4.0 \pm 1.2) \times 10^{-3}$

System	Reaktions-ordnung	reaktiver Auf-nahmekoeffizient
HNO_3 auf NAM	0.8 ± 0.06	0.14 ± 0.04
HNO_3 auf 1:1 amorph	0.75 ± 0.05	0.14 ± 0.04
HNO_3 auf 1:2 amorph	0.86 ± 0.07	0.15 ± 0.04
HNO_3 auf 1:3 amorph	0.78 ± 0.06	0.16 ± 0.05
HNO_3 auf NAT	0.75 ± 0.05	0.16 ± 0.05
N_2O_5 auf NAM	1.18 ± 0.08	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ - $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf 1:1 amorph	1.15 ± 0.08	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ - $(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf 1:2 amorph	1.22 ± 0.09	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ - $(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf 1:3 amorph	1.17 ± 0.08	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ - $(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf NAT	1.25 ± 0.09	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ - $(2.8 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
HNO_3 auf SAM	0.74 ± 0.05	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
HNO_3 auf SAT	0.75 ± 0.05	$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
N_2O_5 auf SAM	1.16 ± 0.08	$(4.6 \pm 2) \times 10^{-3}$ - $(6.8 \pm 2) \times 10^{-3}$
N_2O_5 auf SAT	1.22 ± 0.09	$(7.9 \pm 2) \times 10^{-3}$ - $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
HNO_3 auf Salz/H_2O amorph, fest	0.82 ± 0.06	$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
N_2O_5 auf Salz/H_2O amorph, fest	1.24 ± 0.09	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$- $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
NO_2 auf Salz/H_2O amorph, fest	1.71 ± 0.12	$(6.7 \pm 2.1) \times 10^{-4}$- $(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$

6 Literatur

Agarwal, U. P., K. J., Rao, C. N. R., Rao, A Simple n-State Model For Water, Chem. Phys. Lettters, 66, 269, 1979

Abbatt, J. P. D., Interaction of HNO_3 with Water-Ice Surfaces at Temperatures of the Free Troposphere, Geophys. Chem Res. Lett., 24, 1479, 1997

Anderson, J. G., M., Profitt, Ozone Destruction by Chlorine Radicals within the Antarctic Vortex: The Spatial and Temporal Evolution of ClO-O_3 Anticorrelation Based On In-Situ ER 2 Data, J. Geophys. Res., 94, 11465-11479, 1989

Andrews, D. G., J. R., Holton, C. B., Leovy, Middle Atmospheric Dynamics, Academic Press, 1987

Amoras, J. C., F., Aviese, M., Canno, the Crystalline Structure of the Low-Temperature Phase of NH_4NO_3 V at -130°C, Z. Kristallogr., 117, 92, 1962

Ault, B. S., G. C., Pimentel, Infrared Spectrum of the Water-Hydrochloride Acid Complex in Solid Nitrogen, J. Phys. Chem., 77, 57, 1973

Behnke, W., H.-U., Kruger, V., Scheer, C., Zetzsch, Formation of $ClNO_2$ and HONO in the Presence of NO_2, O_3 and Wet NaCl Aerosol, J. Aerosol Sci., 923-936, 1992

Behnke, W., V., Scheer, C., Zetzsch, Formation of $ClNO_2$ and HNO_3 in the Presence of N_2O_5 and Wet Pure NaCl- and Wet Mixed $NaCl/Na_2SO_4$ Aerosols, J. Aerosol Sci., 115-116, 1993

Bergren, M. S., D., Schuh, M. G., Sceats, S. A., Rice, The OH Stretching Region Infrared Spectra of Low Density Amorphous Solid Water and Polycrystalline Ice, J. Chem. Phys., 69, 3477, 1978

Bergmann, L., Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, 9 Auflage, de Gryter 1993

Blass, P. M., R. C., Jackson, J. C., Polanyi, H. J., Weiss, Infrared Spectroscopy of HX (X = Cl, Br) Adsorbed on LIF (001): Allignment and Orientation, J. Chem. Phys. 94, 7003, 1991

Biltz, W., O. Hülsmann, W. Eickholz, Raumchemische Beurteilung der Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure, Nachr. Götting. Ges., 1, 95-102, 1935

Börensen, C., U., Kirchner, V., Scheer, R., Vogt, R., Zellner, Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO_2 or HNO_3 with Alumina as a Mineral Dust Model Compound, J. Phys. Chem A, 104, 5036-5045, 2000

Brauer, G., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1, 473-474, 1975

Carlslaw, K. S., T., Peter, S. L., Clegg, Modelling the Composition of Liquid Stratospheric Aerosols, Rev. Geophys., 35, 125-154, 1997

Clapp, M. L., R. F.,Niedziela, L. J., Richwine, T., Dransfield, R. E., Miller, Infrared Spectroscopy of Sulfuric Acid/Water Aerosols: Freezing Characteristics, J. of. Geophys. Res., Vol. 102, No., D7, 8899-8907, 1997

Chu, L. T., M.-T., Leu, L. F., Keyser, Uptake of HCl in Water Ice and Nitric Acid Ice Films, J. Phys. Chem., 97, 7779, 1993

Dawson, B. S., D. E., Irish, G. E., Toogood, Vibrational Spectra Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures and a Raman Study of Ammonium Hydrogen Sulfate Solutions and the HSO_4^--SO_4^{2-} Equillibrium, J. Phys. Chem., 90, 334, 1986

Delzeit, L., B., Rowland, J. P., Devlin, Infrared Spectra of HCl Complexed/Ionized in Amorphous Hydrates and at Ice Surfaces in the 15 - 90 K Range, J. Phys. Chem., 97, 10312-10318, 1993

Delzeit, L., K., Powell, N., Uras, J. P., Devlin, Ice Surface Reactions with Acids and Bases, J. Phys. Chem. B, 101, 2327-2332, 1997

Devlin, J. P., V., Buch, Vibrational Spectroscopy and Modelling of the Surface and Subsurface of Ice and of Ice-Adsorbate Interactions, J. Phys. Chem. B, 101, 6095-6098, 1997

Disselkamp, R. S., S. E., Anthony, A. J., Prenni, T. O., Onasch, M. A., Tolbert, Crystallisation Kinetics of Nitric Acid Dihydrate Aerosols, J. Phys. Chem., 100, 9127-9137, 1996

Durig, J. R., Infrared and Raman Spectra, Conformation Stability, Barriers to Internal Rotation, Ab Initio Calculations and Vibtrational Assignment of Ethyl, Methyselenid, Spectrochimica Acta, Vol. 50 A, No. 3, 395, 1994

Farman, J. C., B. J., Gardinier, D. D., Shanklin, Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_x/NO_x Interaction, Nature, 315, 207-210, 1985

Fahey, D. W., K. K., Kelly, G. V., Ferry, L. R., Poole, J. C., Wilson, D. M., Murphy, R., Loewenstein, K. R., Chan, In-Situ Measurement of Total Reactive Nitrogen, Total Water, and Aerosol in a Polar Stratospheric Cloud in Antarctica, J. Geophys. Res., 94, 11299-11315, 1989

Fernandes, J. R., G., Somnath, C. N. R., Rao, Infrared Spectroscopic Study of the Phase Transitions in $CsNO_3$, $RbNO_3$ and NH_4NO_3, Spectrochimica Acta, Vol. 35 A, 1013-1020, 1979

Forsythe, W. R., W. F. Giauque, The Entropies of Nitric Acid and it´s Mono- and Trihydrates. Their Heat Capacities from 15 to 300 K. The Heats of Dilution at 298.15 K. The Internal Rotation and Free Energy of Nitric Acid Gas. The Partial Pressures Over it`s Aqueous Solutions, J. Am. Chem. Soc., 64, 48-61, 1942

George, C., J. L., Ponche, P., Mirabel, W., Behnke, V., Scheer, C., Zetzsch, Study of the Uptake of N_2O_5 by Water and NaCl Solutions, J. Phys. Chem. 98, 8780-8784, 1994

Genzel, L., Fourier-Transform-Spektroskopie, Z. Anal. Chem., 273, 391-400, 1975

Gertner, B. J., Molecular Dynamics Simulations of Hydrochloric Acid Ionization of the Surface of Stratospheric Ice, Science, 271, 1563, 1996

Giauque, W. F., E. W. Hornung, J. E. Kunzler, T. R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62, 1960

Gleitsman, G. G., Modellierung der Partikelbildung in Flugzeugabgasfahnen Dissertation, Essen, 2000

Greenwood, N. N., A., Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1990

Forster, L. F., M. A., Tolbert, S. M., George, Interaction of HCl with Ice: Investigation of the Predicted Trihydrate, Hexahydrate and Monolayer Regimes, J. Phys. Chem. A, 101, 4979-4986, 1997

Hadjiivanov, K., V., Bushev, M., Kantcheva, D., Klissurski, Infrared Spectroscopy Study of the Species Arising during NO_2 Adsorption on TiO_2, Langmuir, 1994

Hagen, W., A. G. G. M., Tielens, J. M., Greenberg, The Infrared Spectra of Amorphous Solid Water and Ice I_c Between 10 and 140 K, Chemical Physics, 56, 367-379, 1981 a

Hanson, D. R., A. R., Ravishankara, J. Geophys. Res., 96, 5081, 1991

Hanson, D. R., A. R., Ravishankara, Investigation of the Reactive and Nonreactive Processes Involving $ClONO_2$ and HCl on Water and Nitric Acid Ice Doped, J. Phys. Chem., 96, 2682, 1992

Hanson, D. R., A. R., Ravishankara, Response to Comment on Porosities of Ice Films Used to Simulate Stratospheric Cloud Surfaces, J. Phys. Chem., 97, 2802, 1993

Hanson, D. R., A. R., Ravishankara, J. Geophys. Res., 98, 22931-22936, 1993

Hartmann, F., P. Rosenfeld, Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure, Z. Phys. Chem., 164, 377-385, 1933

Hardin, A. H., K. B., Harvey, Spectrchim. Acta, 29 A, 1139, 1973

Hisutane, I. C., J. P., Devlin, Y., Wada, Vibrational Spectrum and Structure of N_2O_5, Spectrochim. Acta, 18, 1641, 1962

Horn, A. B., M. A., Chesters, M. R. S., McCoustra, J. R., Sodeau, A Low Temperature Infrared Study of the Reactions of the Stratospheric NO_y Reservoir Species Dinitrogen Pentoxide with Water Ice, 80-160 K, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 1077, 1992

Horn, A. B., K. J., Sully, Reaction and Diffusion in Heterogeneous Atmospheric Chemistry Studied by Attennuated Total Internal Reflection IR Spectroscopy, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 2741-2746, 1997

Horn, A. B., K. J., Sully, ATR-IR Spectroscopic Studies of the Formation of Sulfuric Acid and Sulfuric Acid Monohydrate Films, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 3801-3806, 1999

Hollemann, A. F., N., Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Verbesserte und stark erweiterte Auflage, de Gryter, 1995

Iraci, L. T., A. M., Middlebrook, M. A., Tolbert, Laboratory Studies of the Formation of Polar Stratospheric Clouds: Nitric Acid Condensation on Thin Sulfuric Acid Films, J. of Geophys. Res., Vol. 100, No. D 10, 20,969-20,977, 1995

Iraci, L. T., T. J., Fortin, M. A., Tolbert, Dissolution of Sulfuric Acid Tetrahydrate at Low Temperatures and Subsequent Growth of Nitric Acid Trihydrate, J. of Geophys. Res., Vol. 103, No. D 7, 8491-8498, 1998

Janowski, B., H.-D., Knauth, Chlornitrit ein metastabiles Zwischenprodukt der Reaktion von Dichlormonoxid mit Nitrosylchlorid, Berichte der Bunsengesellschaft Bd. 81, Nr.12, 1977

Kanno, H., Complete Ionizations of Concentrated Sulfuric Acid at Low Temperatures, Chem. Phys. Lett., 170, 382, 1990

Keyser, L. F., M.-T., Leu, Surface Areas and Porosities of Ices Used to Simulate Stratospheric Clouds, J. o. Colloid a. Interface Science, 155, 137-145, 1993

Kjällman, T., I., Olovsson, Hydrogen Bond Studies: The Crystal Structure of Normal and Deuterated Sulfuric Acid Tetrahydrate $(H_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$ and $(D_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$, Acta Cryst., B 28, 1692, 1972

Koch, T. G., N. S., Holmes, T. B., Roddis, J. R., Sodeau, Low-Temperature Reflection/Absorption IR Study of Thin Films of Nitric Acid Hydrates and Ammonium Nitrate Adsorbed on Gold Foil, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, (23), 4787-4792, 1996

Koehler, B. G., A. M., Middlebrook, M., Tolbert, Characterization of Model polar Stratospheric Cloud Films Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption, J. of Geophys. Res., Vol. 97, No., D 8, 8065-8074, 1992

Küster, F. W., R. Kremann, Die Gefrierkurve Wasser-Salpetersäure, Z. Anorg. Chem., 41, 1-42, 1904

Langer, S., R. S., Pemberton, B. J., Finnlayson-Pitts, Diffuse Reflectance Infrared Studies of the Reaction of Synthetic Sea Salt Mixtures with NO_2: A Key Role for Hydrates in the Kinetics and Mechanism, J. Phys. Chem., 101, 1277-1286, 1997

Laux, J. M., J. C., Hemminger, Finnlayson-Pitts, B. J., X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Heterogeneous Reaction of Gaseous Nitric Acid with Sodium Chloride, Kinetics and Contribution to the Chemistry of the Marine Troposphere, Geophys. Res. Lett., 21, 1623, 1994

Lee, T. J., Ab Initio Studies of Nitrylchloride and Chlorine Nitrate, J. Phys. Chem., 98, 111, 1994

Leu, M.-T., Geophys. Res. Lett., 15, 17, 1988

Leu, M.-T., R. S., Timonen, L. F., Keyser, Heterogeneous Reactions of HNO_3 + $NaCl \rightarrow HCl + NaNO_3$ and $N_2O_5 + NaCl \rightarrow ClNO_2 + NaNO_3$, J. Phys. Chem., 99, 13203-13212, 1995

Livingston, F. E., B. J., Finnlayson-Pitts, Geophys, Res. Lett., 18, 17-20, 1991

Lundgren, J.-O., I., Olovsson, Hydrogen Bond Studies: The Crystal Structure of Hydrogen Chloride Dihydrate, Acta Crystallogr., 23, 966, 1967

Lundgren, J.-O., I., Olovsson, Hydrogen Bond Studies: The Crystal Structure of Hydrogen Chloride Tetrahydrate, Acta Crystallogr., 23, 971, 1967

McNamara, J. P., I. H., Hillier, Exploration of the Atmospheric Reactivity of N_2O_5 and HCl in Small Water Clusters Using Electronic Structure Methods, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2503-2509, 2000

Middlebrook, A. M., B. G., Koehler, L. S., McNeill, M. A., Tolbert, Geophys. Res. Lett., 19, 2417, 1992

Middlebrook, A. M., L. T., Iraci, L. S., McNeill, B. G. , Koehler, M. A., Wilson, M. A., Tolbert, D. R., Hanson, Fourier Transform-Infrared Studies of Thin H_2SO_4/H_2O Films: Formation, Water Uptake, and Solid-Liquid Phase Changes, J. of Geophys. Res., Vol. 98, NO. D 11, 20.473-20.481, 1993

Molina, M. J., T.-L., Tso, L. T., Molina, Antarctic Stratospheric Chemistry of Chlorine Nitrate, Hydrogen Nitrate and Ice. Release of Free Chlorine, Science, 238, 1253, 1987

Molina, L. T., M. J., Molina, Production of Cl_2O_2 from the Self-Reaction of the ClO-Radical, J. Phys. Chem., 91, 433-436, 1987

Molina, M. J., R., Zhang, P. J., Wooldridge, J. R., McMahon, H. Y., Chang, , J. E., Kim, K. D., Beyer, Physical Chemistry of the $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ System: Implication for Stratospheric Clouds, Science, Vol. 261, 1418-1423, 1993

Mushik, J., H., Eyring, Liquid Theory and the Structure of Water, Ann. Rev. Phys. Chem., 27, 45, 1976

Nash, K. L., J. K., Sully, A. B., Horn, Infrared Spectroscopic Studies of the Low Temperature Interconversion of Sulfuric Acid Hydrates, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 4933-4940, 2000

Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds Part A, John Wiley & Sons, 5 Auflage 1997

Newnham, D., J., Ballard, M., Page, Infrared Absorption Cross-Sections for Dinitrogen Pentoxide Vapour, Air Pollution Research Report 52, ISOPRAC, Infrared Spectroscopy of Ozone and Related Atmospheric Constituents, 1994

Peters, S. P., G. E., Ewing, Reaction of NO_2 with NaCl, J. Phys. Chem., 100, 14093-14102, 1996

Quinlan, M. A., C. M., Reihs, D. M., Golden, M. A., Tolbert, Heterogeneous Reactions on Model Polar Stratospheric Cloud Surfaces: Reactions of N_2O_5 on Ice and Nitric Acid Hydrate, J. Phys. Chem., 94, 3255-3260, 1990

Ritzhaupt, G., J. P., Devlin, Infrared Spectra of Nitric and Hydrochloric Acid Hydrate Thin Films, J. Phys. Chem., 95. 90-95, 1991

Rosenvinge, T., M. E., Tuckermann, M. L., Klein, Ab Initio Molecular Study of Crystal Hydrates of HCl Including Path Integral Results, Faraday Discussion, 106, 273-289, 1997

Rodriguez, J. A., W. K., Kuhn, C. M., Truong, D. W., Goodman, A FT-IRAS Study of Ammonia Adsorbed on Ru (0001), Surface Science, 271, 333-339, 1992

Saastad, O. W., Th., Ellermann, C. J., Nielsen, Geophys. Res. Lett., 20, 1191, 1993

Savoie, R., P. A., Giguère, Infrared Study of the Crystalline Monohydrate of Nitric, Perchloric and Sulfuric Acids, J. Chem. Phys., 41, 2698, 1964

Seinfeld, H., S. N., Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc., 1998

Seisel, S., Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und HBr und ihr Einfluss auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre, Ber. Polarforsch., 193, 1996

Seisel, S., B. Flückinger, M. J., Rossi, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., A 102, 811, 1998

Shen, Z. X., M. H., Kuok, S. H., Tang, Infrared Study of Phases III, IV and V of NH_4NO_3, Spectrochimica Acta, Vol. 49 A, No. 1, 21-29, 1993

Smith, R. H., M.-T., Leu, L. F., Keyser, Infrared Spectra of Solid Films Formed from Vapors Containing Water and Nitric Acid, J. Phys. Chem., 95, 5924-59430, 1991

Smith, D., D. W., James, J. P., Devlin, Vibrational Spectra of Molecular Metal Nitrates Monomers and Dimers, J. Chem. Phys., 54, 4437, 1971

Steele, H. M., P., Hamill, Effects of Temperature and Humidity on the Growths and Optical Properties of Sulfuric Acid Water Droplets in the Stratosphere, J. Aeros. Sci., 12, 517-528, 1981

Stockwell, W. R., J. G., Calvert, The Mechanism of the OH-SO_2 Reaction, Atmos. Environ., 17, 2231-2235, 1983

Ström, J., J. Heintzenberg, K. J. Noone, J. A. Ogren, F. Albers, M. Quante, Small Crystals in Cirriform Clouds: A Case Study of Residue Size Distribution, Cloud Water Content and Related Cloud Properties, Atmos. Res., 32, 125-141, 1994

Ström, J., J. Heintzenberg, Water Vapor, Condensed Water and Crystal Concentration in Orogrphically Influenced Cirrus Clouds, J. Atmos. Sciences, Vol. 51, No. 16, 2368-2383, 1994

Taesler, I., R. G., Delaplane, I., Olovsson, Hydrogen Bond Studies: Diaquaoxonium Ion in Nitric Acid Trihydrate, Acta Cryst., B 31, 1489, 1975

Taesler, I., I., Olovsson, Hydrogen Bond Studies: The Crystal Structure of Sulfuric Acid Monohydrate, Acta Cryst., B 24, 299, 1968

Teranishi, R., J. C., Decius, The Infrared Spectrum of Crystalline Nitrogen Pentoxide, J. Chem. Phys., 22 (5), 896, 1954

Thibert, E., F., Dominé, Thermodynamics and Kinetics of the Solid Solution of HCl in Ice, J. Phys. Chem. B, 101, 3554-3565, 1997

Tolbert, M. A., M. J., Rossi, D. M., Golden, Antarctic Ozone Depletion Chemistry. Reactions of N_2O_5 With H_2O and HCl on Ice Surfaces, Science, 240, 1018, 1988

Turco, R. P., R. C., Whitten, O. B., Toon, Stratospheric Aerosols: Observation and Theory, Rev. Geophys. Space Phys., 20, 233-279, 1989

Vogt, R., B. J., Finnlayson-Pitts, Tropospheric HONO and Reactions of Oxides of Nitrogen with NaCl, Geophys. Res. Lett., Vol. 21, No. 21, 2291-2294, 1994

Vogt, R., B. J., Finnlayson-Pitts, Unique Photochemistry of Surface Nitrate, J. Phys. Chem., 99, 13052, 1995

Vogt, R., B. J., Finnlayson-Pitts, A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS) Study of the Surface Reaction of NaCl with NO_2 and HNO_3, J. Phys. Chem. 98, 3747-3755, 1994

Walrafen, G. E., D. M., Dodd, Infrared Absorption Spectrum of Concentrated Aqueous Solutions of Sulfuric Acid, Trans. Faraday. Soc., 57, 1286, 1961

Whalley, E., a Detailed Assignment of the OH Stretching Bands of Ice, Can. J. Chem., 55, 3429, 1977

Wyser, K., J. Ström, a Possible Change in Cloud Radiative Forcing Due to Aircraft Exhaust, Geophys. Res. Lett., 25, No. 10, 1673-1676, 1998

Zhang, R., P. J., Woodbridge, J. P. D., Abatt, M. J., Molina, Physical Chemistry of the H_2SO_4/H_2O Binary System at Low Temperatures: Stratospheric Implications, J. Phys. Chem., 97. 7351-7358, 1993

Zhang, R., M.-T., Leu, L. F., Keyser, Sulfuric Acid Monohydrate, Formation and Heterogeneous Chemistry in the Stratosphere, J. Geophys. Res., Vol. 100, No. D 9, 18845-18854, 1995