

**Untersuchungen zur Gasphasen-Photolyse
atmosphärenrelevanter Carbonylverbindungen
(Acetaldehyd, Diacetyl, Acetylcyanid, Essigsäure,
Propionaldehyd, Butyraldehyd)
im Wellenlängenbereich 193-355 nm**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Der Fakultät Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Dipl.-Chem.-Ing. Kai Sven Lange
aus Essen

Essen, Oktober 2009

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Februar 2007 bis Oktober 2009 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner.

Tag der Disputation: 13.11.2009

Vorsitzender: Prof. Dr. Schönbacher

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Zellner

2. Gutachter: Prof. Dr. Mayer

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner, für sein Vertrauen und die zweite Chance zum Anfertigen dieser Dissertation danken. Durch seine Unterstützung habe ich die Möglichkeit erhalten, dieses interessante Thema bearbeiten zu können.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. Holger Somnitz für seine Hilfestellungen und für die intensiv geführten wissenschaftlichen und persönlichen Gespräche. Auch seine kritischen und konstruktiven Anmerkungen haben dazu beigetragen, dass die Arbeit in dieser Form entstehen konnte.

Namentlich bedanken möchte ich mich auch bei den Angestellten des Arbeitskreises Zellner, Frau Angelika Printz, Herr Wilhelm Dettmar, Frau Monika Völker und Herr Dirk Gründer, für jegliche Hilfe bei verschiedenen Problemen während meiner gesamten Zeit zum Erstellen dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Jürgen Leistikow, der mit seiner Erfahrung und seinen Fertigkeiten in elektronischen Dingen viele Ergebnisse und Ideen erst ermöglicht hat.

Zu guter Letzt möchte ich ganz besonders meiner Frau Jasmin Lange für ihre Geduld, dem Ertragen meiner Launen und ihrer Liebe während meiner gesamten wissenschaftlichen Laufbahn an dieser Hochschule danken. Auch meinen Eltern Petra und Hans-Dieter Uhlig sowie meinem Bruder Dennis Lange gebührt großer Dank.

Für Jasmin

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Aufbau der Atmosphäre.....	4
2.2 Chemische Zusammensetzung der Atmosphäre.....	8
2.3 Die wichtigsten chemischen Reaktionszyklen in der Stratosphäre und Troposphäre...11	
2.4 Atmosphärische Relevanz von Acetaldehyd, Propanal und Butanal.....	15
2.5 Atmosphärische Relevanz von Diacetyl.....	21
2.6 Atmosphärische Relevanz von Essigsäure.....	23
3. Aufbau der verwendeten Versuchsanlage und der Messmethode	27
3.1 Apparaturaufbau und Messtechnik	27
3.1.1 Aufbau des optischen Systems der IR-Diodenlaseranlage.....	32
3.1.2 Aufbau und Funktionsweise der verwendeten Messzelle.....	34
3.1.3 Durchführung und Auswertung von zeitaufgelösten Messungen.....	36
3.1.4 Lasersysteme zur Photolyse und Anregung der verwendeten Substanzen.....	40
3.2 Auswertung und Berechnungen	42
3.2.1 Bestimmung und Berechnung der CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten.....	42
3.2.2 Berechnung des Photolyse- und Fragmententhalpien.....	45
3.2.3 Berechnung der Konzentrationen der verwendeten Mischungen.....	47
4. Messergebnisse und Diskussion	49
4.1 Photolyse von Diacetyl	49
4.1.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 248 und 308 nm.....	50
4.1.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	54
4.2 Photolyse von Acetaldehyd	57
4.2.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 248, 308 und 355 nm....	59
4.2.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	66

4.3 Photolyse von Acetylcyanid.....	72
4.3.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 248 und 193 nm.....	73
4.3.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	77
4.4 Photolyse von Essigsäure.....	78
4.4.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 193 und 248 nm.....	79
4.4.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	84
4.5 Photolyse von Propionaldehyd.....	85
4.5.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 248 nm.....	88
4.5.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	89
4.6 Photolyse von Butyraldehyd.....	92
4.6.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeute bei 248 nm.....	93
4.6.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion.....	95
4.7. Einfluss der Kettenlänge eines Aldehyds auf die CO- und CO₂-Quantenausbeute.....	97
5. Zeitaufgelöste Messung der CO-Bildung in der Photolyse des Acetons bei 193 und 248 nm bei verschiedenen Drücken.....	100
6. Zusammenfassung.....	105
7. Anhang.....	110
7.1 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse.....	110
7.2 Abbildungsverzeichnis.....	114
7.3 Tabellenverzeichnis.....	120
8. Literatur.....	122