

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

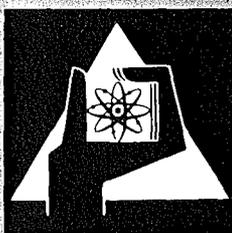
August 1976

KFK 2346

Institut für Radiochemie

**Die Photolyse ($\lambda = 366$ nm) von Stickstoffdioxid in
Gegenwart von Äthylen**

C. E. Canosa Mas



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2346

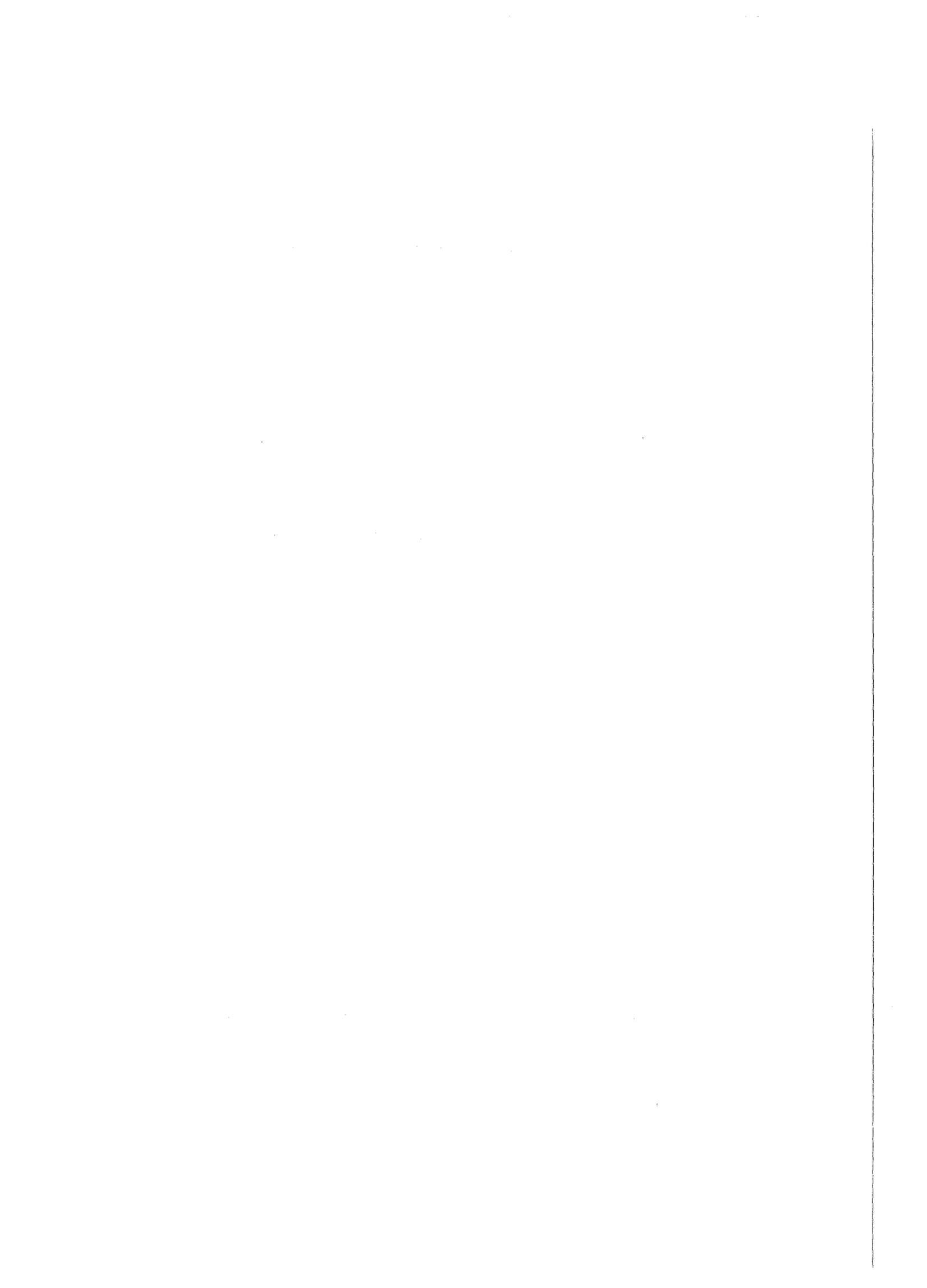
Institut für Radiochemie

Die Photolyse ($\lambda \approx 366$ nm) von Stickstoffdioxid in Gegenwart von Äthylen

Carlos Enrique Canosa Mas

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe

⁺) von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation



Zusammenfassung

In einem statischen Reaktor wurde NO_2 ($1,3 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-4}$ und $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von C_2H_4 (0,037 mol/l) durch Licht der Wellenlänge von 366 nm photolysiert. Es wurden die Quantenausbeute von N_2O , NO , CO , CO_2 , O_2 , CH_2O , $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3CHO , CH_3ONO , CH_3ONO_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ bestimmt, wobei die Photolyse von reinem NO_2 als Aktinometer verwendet wurde.

Es wurden befriedigende N-, O- und H-Bilanzen erhalten. Die überraschend geringe O_2 -Quantenausbeute weist darauf hin, daß das durch O-Addition an NO_2 gebildete NO_3^* im wesentlichen chemisch mit C_2H_4 reagiert. Wahrscheinlich wird sowohl durch diese Reaktion als auch durch O-Addition an C_2H_4 ein angeregtes $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Addukt gebildet, das sich entweder in CHO- und CH_3 -Radikalen zersetzt oder durch Stöße zu $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ bzw. CH_3CHO stabilisiert wird. Im weiteren Verlauf läßt sich der Reaktionsmechanismus durch Folgereaktionen dieser Radikale erklären. Es wurden einige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. -verhältnisse abgeschätzt.

THE PHOTOLYSIS OF NO_2 AT 366 nm IN THE PRESENCE OF ETHYLENE

Abstract

Nitrogen dioxide ($1.3 \cdot 10^{-4}$, $4.0 \cdot 10^{-4}$ and $7.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) has been photolysed ($\lambda=366$ nm) in the presence of ethylene (0.037 mol/l). Quantum yields of N_2O , NO , CO , CO_2 , O_2 , CH_2O , $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3CHO , CH_3ONO , CH_3ONO_2 , CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ were determined (NO_2 actinometry). Satisfactory N, O and H balances were obtained. The surprisingly low oxygen quantum yields indicate that the NO_3^* species formed by the primary addition of oxygen atoms to NO_2 react essentially chemically with ethylene. An excited $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ probably results from this as well as the reaction between O atoms and ethylene. The former may then either decay to CHO and CH_3 radicals or be collisionally stabilised to ethylene oxide or acetaldehyde. The reaction mechanism can be explained via secondary reactions of these radicals. Some rate constants/rate constant ratios have been estimated.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.0.0. Einleitung	1
1.1.0. Photolyse von reinem NO ₂	1
1.2.0. Die Reaktion von Sauerstoffatomen O(³ P) mit Äthylen	2
1.3.0. Die Photolyse von NO ₂ (λ~366 nm) in Gegenwart von Äthylen	5
1.4.0. Allgemeines über die Bedeutung der photolytischen NO ₂ /C ₂ H ₄ -Reaktion in der Atmosphäre	5
1.5.0. Ziel der Arbeit	7
2.0.0. Experimentelles	8
2.1.0. Apparatur	8
2.1.1. Hochvakuumapparatur	8
2.1.2. Belichtungsanordnung und Photometrie	8
2.1.3. Töplerpumpe-Anordnung	12
2.1.4. Der Chemilumineszenz-Detektor	14
2.1.5. Gaschromatograph	14
2.1.6. Die Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie	14
2.2.0. Chemikalien	16
2.2.1. Reaktanden	16
2.2.2. Produkte	16
2.3.0. Analytische Verfahren	16
2.3.1. Qualitative Produktidentifizierung	17
2.3.2. Photometrische Bestimmung von NO ₂	20
2.3.3. Sauerstoffbestimmung mit der Töpler-Anordnung	22
2.3.4. NO-Bestimmung (Chemilumineszenz-Methode)	23
2.3.5. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID)	28

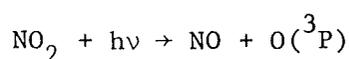
	Seite	
2.3.5.a	Behandlung der Gasmischung mit Hg	29
2.3.5.b	Anwendung des Propens als innerer Standard	29
2.3.5.c	Bestimmung des stoffspezifischen GC-Faktors und der Produktausbeute	31
2.3.5.d	Analyse von Äthylenoxid und Acetaldehyd	32
2.3.6.	Gaschromatographische Bestimmung von CO, O ₂ , CO ₂ und N ₂ O mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)	34
2.3.6.a	Die Bestimmung von CO, CO ₂ und N ₂ O	34
2.3.6.b	Die Bestimmung von O ₂	36
2.3.7.	Die Bestimmung von Formaldehyd	38
2.3.7.a	Untersuchung der Querempfindlichkeiten zur Formaldehydbestimmung	41
3.0.0.	Ergebnisse	34
3.1.0.	Die Produktbildung und die NO ₂ -Abnahme aus den NO ₂ - und NO ₂ /C ₂ H ₄ -Photolysen	42
3.1.1.	Die NO ₂ -Abnahme	42
3.1.2.	Das $-\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2$ -Verhältnis bei der Photolyse von reinem NO ₂	44
3.1.3.	Die NO ₂ -Photolyse in Anwesenheit von Äthylen	44
3.2.0.	Die Bestimmung der Quantenausbeute	70
4.0.0.	Diskussion	75
4.1.0.	Die gesamten Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasser- stoffbilanzen	75
4.1.1.	Die Stickstoffbilanz	75
4.1.2.	Die Sauerstoffbilanz	79
4.1.3.	Die Wasserstoffbilanz	79
4.2.0.	Die NO ₂ -Photolyse	80

	Seite
4.3.0. Die NO ₂ -Photolyse ($\lambda = 366$ nm) in Gegenwart von Äthylen	82
4.3.1. Zur Bildung des C ₂ H ₄ O [*] -Adduktes durch Reaktion von Sauerstoffatomen mit Äthylen	82
4.3.2. Die Sauerstoffquantenausbeute und Ermittlung von k ₂ und k ₅	85
4.3.3. Quantenausbeuten der aus dem C ₂ H ₄ O [*] -Addukt entstandenen Produkte	89
4.3.4. Neue Berechnung von k ₂ und k ₅	91
4.3.5. Die Reaktionen des CH ₃ -Radikals	94
4.3.6. Die Reaktionen des CHO-Radikals	99
4.3.7. Die Bilanz der Methyl- und Formylradikale	104
4.3.8. Die NO ₂ -Bilanz	105
4.3.9. Die NO-Bilanz	107
4.3.10. Die Bildung von HNO ₂	109
5.0.0. Zusammenfassung	111
6.0.0. Literaturverzeichnis	113
Anhang 1	117
Anhang 2	118
Anhang 3	120
Anhang 4	121
Anhang 5	123
Anhang 6	124
Anhang 7	127

1.0.0. Einleitung

1.1.0. Photolyse von reinem NO₂

Verschiedene Autoren haben den Effekt der Einstrahlung von Licht verschiedener Wellenlänge auf die NO₂-Photodissoziation untersucht. Unter den neuesten Arbeiten sind die von Jones, Bayes (1973) und Gaedtke, Troe (1975) zu erwähnen. Alle experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß im Bereich der Wellenlänge zwischen 300 und 390 nm die NO₂-Photodissoziation

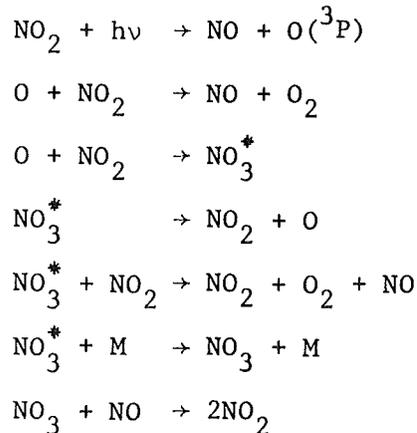


mit einer primären Quantenausbeute um eins stattfindet. Bei $\lambda > 398$ nm nimmt diese Quantenausbeute schnell ab, da die N-O-Bindungsenergie (300 kJ/mol) - die der Wellenlänge von 398 nm entspricht - erreicht ist. Aufgrund der Besetzung von Rotationsniveaus (eventuell auch Schwingungsniveaus) ist eine NO₂-Dissoziation bei Wellenlängen bis zu 430 nm möglich (Pitts et al. (1964), Jones, Bayes (1973)). Während bei Wellenlängen unterhalb 760 nm eine Anregung des NO₂ in die bindenden elektronischen Zustände ${}^2\text{B}_2$ und ${}^2\text{B}_1$ möglich ist, wird bei 366 nm ein nicht bindender Zustand besetzt, der zur Spaltung des NO₂-Moleküls führt. Während Pitts et al. (1964) für diesen Zustand den ${}^2\text{A}_1$ vorschlägt, ergeben Rechnungen von Gangi, Burnelle (1971), daß die Photodissoziation über den ${}^2\text{B}_1$ Zustand erfolgt. Die hohe Quantenausbeute von 0,97 bestätigt, daß hauptsächlich ein nicht bindender Zustand angeregt wird. Die geringfügige Abweichung von einer Quantenausbeute 1,00 ist demzufolge einer gleichzeitigen Anregung anderer Zustände zuzuschreiben. Die Beobachtungen von Norrish (1929) über die NO₂-Fluoreszenz sind im Einklang mit diesen photophysikalischen Prozessen. Er fand bei $\lambda = 436$ nm eine intensive, bei 405 eine schwächere und bei 366 nm praktisch keine Fluoreszenzstrahlung.

Sato und Cvetanović (1958) untersuchten auch die NO₂/1-Buten-Photolyse zwischen $\lambda = 405$ und $\lambda = 229$ nm und beobachteten eine starke Änderung der Produktausbeute zwischen 254 und 229 nm, die auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus in diesem Bereich hinweist. Das ist zu verstehen, da bei $\lambda = 244$ nm (490 kJ/mol) der Zerfall eines NO₂-Moleküls in ein NO-Molekül und ein O-Atom im Singulettzustand (${}^1\text{D}$) energetisch möglich wird.

Die Folgereaktionen der NO₂-Photolyse zeigen einen komplexen Verlauf.

In einer Übersichtsarbeit bearbeitete Ford (1960) ausführlich den Mechanismus der NO_2 -Photolyse über einen breiten Bereich von Versuchsbedingungen ($p(\text{NO}_2)$, $p(\text{NO})$, $p(\text{O}_2)$, $p(\text{M})$ und bei "konstanter" Wellenlänge $\lambda = 310\text{--}370$ nm) unter Verwendung der damals vorliegenden Ergebnisse. Zwischen 310 und 370 nm besteht keine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge. Für NO_2 -Partialdrücke im mbar-Bereich, mit oder ohne Inertgaszusatz wird von Ford, Endow (1957), Ford (1960) und Blacet et al. (1962) folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Ford und Jaffe (1963) untersuchten die Photolyse des reinen NO_2 bei $\lambda = 366$ und 405 nm und fanden eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der NO_2 -Konzentration. Diese Feststellung wird jedoch von Jones, Bayes (1973) bestritten.

1.2.0. Die Reaktion von Sauerstoffatomen $\text{O}(^3\text{P})$ mit Äthylen

Die umfangreichsten und für die Interpretation maßgebenden Arbeiten auf dem Gebiet der Radikaladdition an Olefine in der Gasphase stammen aus der Arbeitsgruppe von Cvetanović. Dieser Autor untersuchte die $\text{O}(^3\text{P})$ Reaktion mit Äthylen auch in Gegenwart von molekularem O_2 (Cvetanović (1955) (1963)). Die O-Atome wurden durch quecksilberphotosensibilisierte Dissoziation des N_2O erzeugt. Durch PVT-Gasanalysen und Massenspektrometrie konnten CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , höhere Kohlenwasserstoffe, Äthylenoxid, CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ bestimmt werden^{+) . Für einige Produkte (z.B. Äthylenoxid) war jedoch das analytische Verfahren nicht spezifisch. Bei den Experimenten in Abwesenheit von O_2 wurden bei Raumtemperatur nur Spuren von Formaldehyd gefunden.}

⁺⁾ Wahrscheinlich entstehen in diesen Versuchen einige Produkte wie z.B. H_2 durch ein direktes Löschen des angeregten Quecksilbers ($\text{Hg } ^3\text{P}_1$) mit Äthylen.

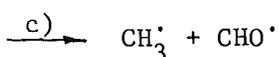
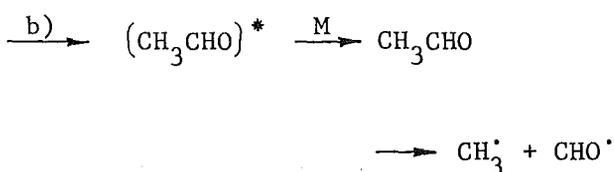
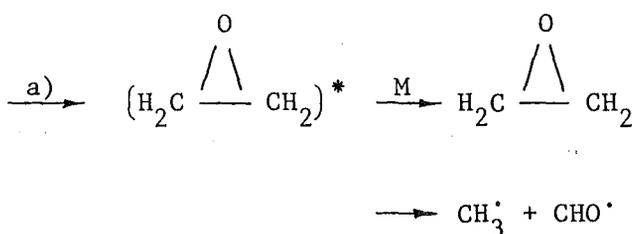
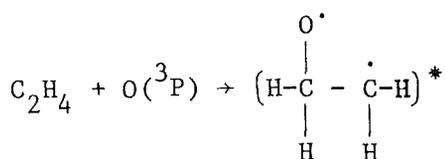
In Anwesenheit von O₂ hingegen zeigte die Analyse sowohl größere Mengen von Formaldehyd als auch Ameisensäure, Alkohole und Wasser. Formaldehyd nimmt in dem vorgeschlagenen Mechanismus eine Schlüsselrolle ein.

Um die Verteilung und Druckabhängigkeit der Produkte der Reaktion von O(³P)-Atomen mit Äthylen und höheren Olefinen (Propen, Buten, 1,3-Butadien) erklären zu können, schlug Cvetanović (1963) vor, daß das O(³P) sich an die olefinische Doppelbindung addiert und somit ein hochangeregtes Biradikal bildet. Wird angenommen, daß die Reaktion unter Spin-erhaltung verläuft, dann muß sich dieser Additionskomplex im Triplettzustand befinden. Er hat drei Möglichkeiten, sich monomolekular umzuwandeln:

- a) Er wandelt sich in ein hochangeregtes Epoxid um, welches fragmentieren kann oder durch Stöße stabilisiert wird.
- b) Er wandelt sich in eine ebenfalls hochangeregte Carbonylverbindung um, welche wie in a) spaltet oder durch Stöße stabilisiert wird.
- c) Er zerfällt, weil seine Lebensdauer nicht groß genug ist, um sich durch Stöße zu stabilisieren.

Der Reaktionsweg c) wurde von Cvetanović als druckunabhängige Fragmentierung bezeichnet.

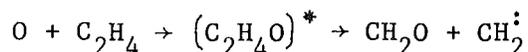
Nach Cvetanović können diese Umwandlungen wie folgt dargestellt werden:



Die relative Bedeutung dieser Prozesse hängt von der Energie des Adduktes ab.

Dieser Reaktionsmechanismus findet Unterstützung in den Arbeiten von Niki et al. (1968) und Herron, Penzhorn (1969). Beide Arbeiten wurden in einer an einen Massenspektrometer gekoppelten Strömungsapparatur durchgeführt. Um die Isotopenzusammensetzung des entstehenden Formaldehyds zu analysieren, wurden sowohl deuterierte Äthylene als auch ^{18}O -Atome verwendet.

Avramenko und Kolesnikova (1955) die auch die O-Atom-Reaktion mit Äthylen untersucht haben, erzeugten die O-Atome durch elektrische Entladung in molekularem Sauerstoff. In all den Arbeiten, in denen die Atome mittels einer Entladung erzeugt werden, muß der gesamte Druck im mbar-Bereich gehalten werden. Das ist ein Nachteil dieser Methoden, weil die hochangeregten Zwischenverbindungen keine Möglichkeit haben, sich durch Stöße zu stabilisieren. Ein zusätzlicher Nachteil der Methode von Avramenko und Kolesnikova ist, daß in diesen Versuchen nicht sauerstofffrei gearbeitet werden konnte. Um Experimente ohne O_2 durchführen zu können, wurden die O-Atome in einigen Versuchen durch elektrische Entladung in Wasser statt in Sauerstoff erzeugt, wobei angenommen wurde, daß hauptsächlich O-Atome und nicht OH-Radikale gebildet werden ⁺⁾ . Als Produkte der Reaktion fanden Avramenko und Kolesnikova Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und geringe Mengen von CH_3CHO und C_2H_2 . Da Formaldehyd auch in Abwesenheit von O_2 gebildet wird, wurde vorgeschlagen, daß dieses nach der Reaktion



entsteht.

Einen ähnlichen Vorschlag bezüglich der unimolekularen Zersetzung des Adduktes machten Westenberg und de Haas (1968). Sie verwendeten eine Strömungstechnik und bestimmten die O-Atome mit Elektronenresonanzspektroskopie. Nach ihren Abschätzungen verläuft nur 10 % der Reaktion über die Bildung von CH_3^{\cdot} - und CHO^{\cdot} -Radikalen.

⁺⁾ Diese Annahme ist sehr kritisch, da OH-Radikale bekanntlich sehr schnell reagieren.

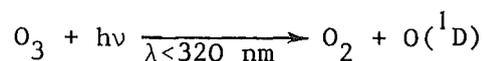
1.3.0. Die Photolyse von NO_2 ($\lambda \sim 366 \text{ nm}$) in Gegenwart von Äthylen

Jaffe und Keith (1968) untersuchten die Photooxidation des Äthylens (bis zu 1 bar) durch Photolyse ($\lambda = 366 \text{ nm}$) des NO_2 . In diesen Versuchen wurde der Gesamtdruck mit N_2 bei 0,04 mol/l konstantgehalten. Sie fanden Produkte, die durch die Reaktionen von CH_3 - und CHO -Radikalen mit NO_2 erklärt werden können. In Übereinstimmung damit stellen sie fest, daß die Quantenausbeute der NO_2 -Abnahme mit dem Verhältnis $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NO}_2$ zunimmt. Die Autoren gaben als wichtigste Produkte H_2O , CO_2 , C_2H_2 , $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3NO_2 und CH_3ONO_2 an. Außerdem wurden kleinere Mengen von H_2 , N_2O , CO , O_2 , C_2H_6 , C_2H_8 , C_4H_{10} und $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ identifiziert. Die Bildungsrate des NO wurde nicht experimentell gemessen, sondern aus einer unvollständigen Stickstoffbilanz abgeschätzt. Sie wiesen darauf hin, daß dieses wahrscheinlich ein sehr wichtiges Produkt sei. Es ist zu bemerken, daß weder CH_2O noch CH_3CHO von diesen Autoren gefunden wurde. Eusuf und Wagner (1972) untersuchten die Photoreaktion ($\lambda = 366 \text{ nm}$) von 1,33 mbar NO_2 mit 13,3 mbar Äthylen bei He-Drücken bis zu 100 bar und bestimmten ausschließlich die Abhängigkeit der Acetaldehyd- und Äthylenoxid-Bildungsrate von dem Gesamtdruck. Die Versuche ergaben, daß bei 20 bar Äthylenoxid in nachweisbaren Mengen nicht gebildet wird. Dieser Befund steht im Widerspruch mit den Ergebnissen aus der oben zitierten Arbeit von Jaffe und Keith. Gaedtke et al. (1973) untersuchten die Quantenausbeute der NO_2 -Abnahme bei $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse in Abhängigkeit vom Äthylenruck. Sie fanden eine Zunahme der $\phi(-\text{NO}_2)$ bis zu einem Äthylenruck von 266 mbar, sowohl ohne zusätzliches inertes Gas als auch mit einem N_2 -Druck von 170 bar.

1.4.0. Allgemeines über die Bedeutung der photolytischen $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Reaktion in der Atmosphäre

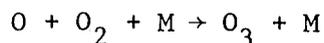
Stickstoffoxide NO_x sind ein typischer Bestandteil einer verunreinigten Atmosphäre. Sie werden aus dem Stickstoff der Luft in Verbrennungsprozessen vor allem bei höherer Temperatur gebildet. Von diesen Oxiden ist NO_2 nicht nur als solches, sondern auch wegen der Bildung von giftigen Produkten (wie z.B. HNO_3 , HNO_2 , Peroxyacylnitrat usw.), die durch photochemische und thermische Reaktionen von NO_2 mit anderen atmosphärischen Komponenten oder Schadstoffen entstehen, eine besonders gefährliche Substanz für Pflanzen und Tiere. In erster Linie ist in diesem Zusammenhang die durch Sonnenlicht photoinduzierte Photolyse des NO_2 zu erwähnen. Aufgrund der stratosphärischen

Ozonschicht bei etwa 20 km, die wie ein chemischer Lichtfilter wirkt, erreicht die Troposphäre nur Sonnenlicht mit Wellenlängen größer als 300 nm. Sie stellt die untere Grenze des zur Verfügung stehenden Wellenlängenbereiches dar. In der Atmosphäre ist in der Tat das NO_2 der wichtigste Sonnenlichtabsorber im nahen UV- und im sichtbaren Bereich und durch Photodissoziation der bislang einzige bekannte Erzeuger von Sauerstoffatomen $\text{O}(^3\text{P})$ in der Nähe des Erdbodens. Nur ein anderer Reaktionsweg zur Erzeugung von Sauerstoffatomen ist in der Troposphäre bekannt: die Photodissoziation des Ozons, die aber O-Atome im angeregten Singulettzustand liefert



und ferner nur mit sehr geringer Ausbeute stattfindet, weil die Sonnenstrahlung bei dieser Wellenlänge sehr klein ist (siehe oben).

Andererseits ist das Äthylen in einer verschmutzten Ballungsgebietatmosphäre das Hauptolefin. Seine Konzentration beträgt zwischen 50 und 70 % der gesamten Olefine. Obwohl in der Luft die scheinbare bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Termolekularreaktion



180 - mal langsamer ist als die der $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, muß in Betracht gezogen werden, daß in der Atmosphäre das Verhältnis $(\text{O}_2) / (\text{C}_2\text{H}_4) = 2 \cdot 10^6$ ist, wenn man eine Äthylenverunreinigung von 0,1 ppm annimmt. Bei diesem Konzentrationsverhältnis läßt sich zeigen, daß nur 0,008 % der $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome für eine Reaktion mit Äthylen vorhanden sind. ($\text{O}(^3\text{P})$ -Atome reagieren mit keiner anderen der Luftkomponenten). In der Atmosphäre kann Äthylen zusätzlich durch andere Reaktionen, wie z.B. mit OH^- , HO_2^- -Radikalen oder mit O_3 abgebaut werden. Abschätzungen von Calvert, McQuigg (1974) am Beispiel des Propens zeigen, daß diese Reaktionen, insbesondere die mit OH^* , den größten Beitrag zum Abbau der Olefine leisten. Nach Anpassung dieser Abschätzung für eine hypothetische Äthylenkonzentration von 0,1 ppm läßt sich errechnen, daß der Beitrag der O-Atome etwa 4 % des gesamten Äthylenabbaus (durch O , OH^* , HO_2^* und O_3) beträgt. Sehr wichtig für den kinetischen Verlauf der Photosmogbildung sind die Radikale, die durch Reaktionen von den oben erwähnten Radikalen und Molekülen mit Äthylen entstehen. Diese reagieren mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Ketten- und Radikalübertragungsreaktionen zu oxidierenden Spezies die bei der Oxidation des NO zu NO_2 oder des SO_2 zu SO_3 bzw. H_2SO_4 eine wichtige Rolle spielen. Viele Fragen über den detaillierten Mechanismus dieser Prozesse stehen noch offen.

1.5.0. Ziel der Arbeit

Die durch die Photolyse ($\lambda = 366 \text{ nm}$) von NO_2 in Gegenwart von Äthylen entstandenen Produkte sollen identifiziert und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ bestimmt werden mit dem Ziel eine vollständige Materialbilanz aufstellen zu können.

Aus den erhaltenen quantitativen Werten sollen Rückschlüsse auf den Verlauf des Mechanismus der Produktbildung gezogen werden.

2.0.0. Experimentelles

2.1.0. Apparatur

2.1.1. Hochvakuumapparatur

Die Versuche wurden in einer konventionellen Glashochvakuumapparatur durchgeführt. Sie ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt und besteht grundsätzlich aus:

- a) einem Gaseinlaß- und Gasreinigungsteil;
- b) einem Reaktionsteil und
- d) einem Analysenteil.

Die Apparatur konnte quecksilberfrei gehalten werden, da einerseits zur Vakuumerzeugung eine Öl-Diffusionspumpe verwendet wurde, und andererseits die Töplerpumpe von dem Rest der Apparatur immer sorgfältig mittels flüssigen bzw. festen Stickstoff-Fallen isoliert wurde. Für den Bau der Apparatur wurden fast ausschließlich Hähne mit Viton A O-Ringen verwendet. Das normale Arbeitsvakuum betrug in etwa 10^{-5} mbar.

Zur Gasreinigung wurden drei Fallen, die zur Destillation der kondensierten Gase dienten, eingesetzt. Die Gase konnten auch mit Hilfe einer Wanne, die mit P_2O_5 gefüllt war, getrocknet werden.

Zur Druckmessung dienten je nach Druckbereich verschiedene Druckmesser:

- a) von 0,1 bis 1 mbar eine Glasspirale. Die Druckmessung erfolgt durch Ausgleich mit einem U-förmigen Hg-Druckmesser;
- b) von 0,13 bis 26 mbar ein Leybold-Heraeus Typ FA 160 Manometer;
- c) von 10^{-3} bis 130 mbar ein Barocel Electronic Manometer (Datametrics Division) ausgestattet mit einem 0,013-130 mbar Bereich und einem 0,0013-1,3 mbar Bereich Meßköpfe.

2.1.2. Belichtungsanordnung und Photometrie

Die Bestrahlung erfolgte in einer Duran 50 Glas-Reaktionszelle, die skizziert in Abbildung 2 zu sehen ist. Die Glaszelle war so gebaut, daß eine gute Gas-

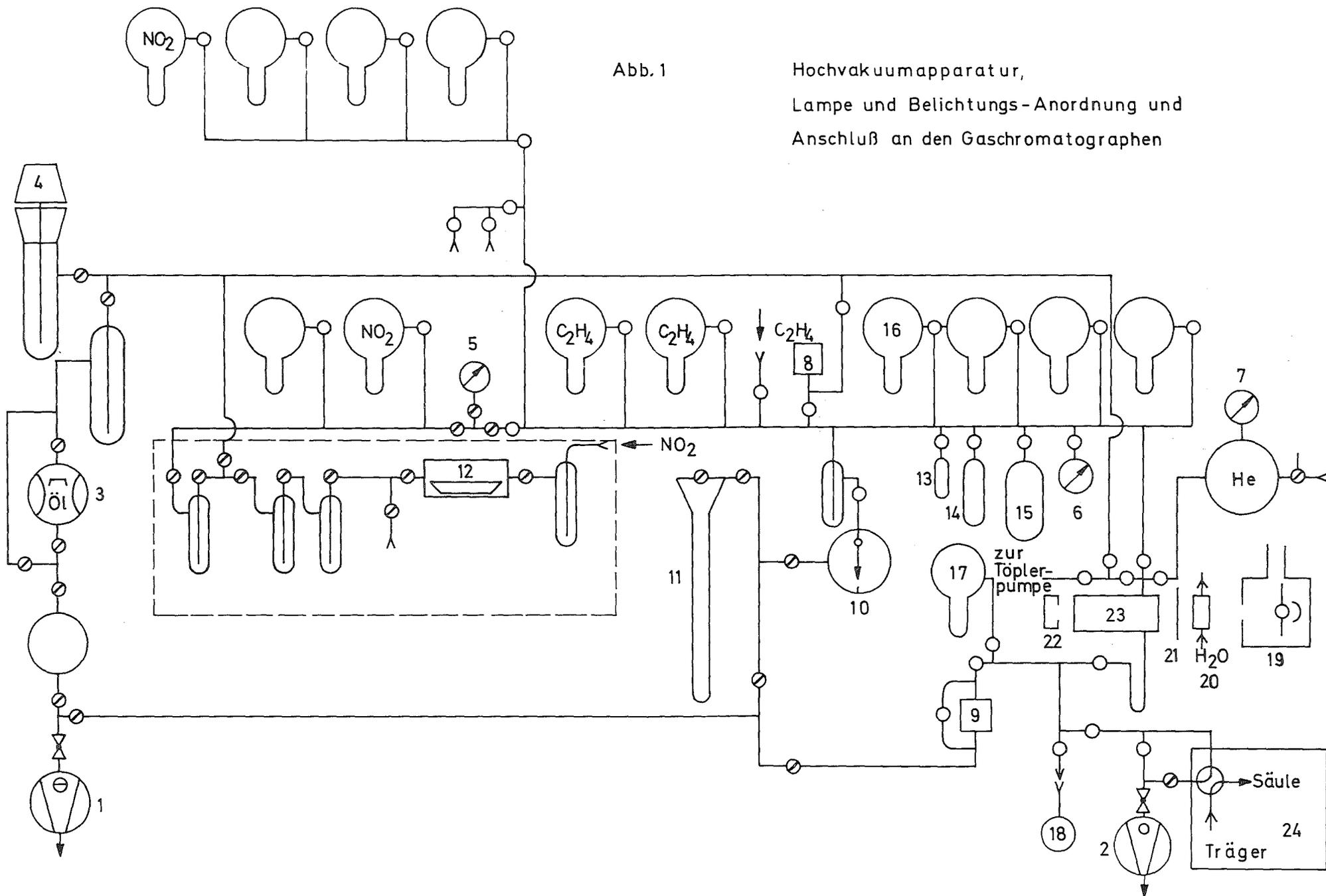


Abb. 1

Hochvakuumapparatur,
Lampe und Belichtungs-Anordnung und
Anschluß an den Gaschromatographen

Erläuterung zu Abbildung 1: Hochvakuumapparatur

- 1 Öl-rotierende Drehschieberpumpe Leybold D6A
 - 2 Öl-rotierende Drehschieberpumpe Leybold D6
 - 3 Luftgekühlte Öldiffusionspumpe Leybold 30L
 - 4 Penning Meßkopf PR 30
 - 5 Membran-Vakuummeter
 - 6 Aneroid-Absolutdruckmesser
 - 7 Feder-Vakuummeter nach Bourdon
 - 8 - 9 Barocel-Meßköpfe
 - 10 Glasspiral-Manometer
 - 11 Hg-Manometer aus Glas
 - 12 P_2O_5 -Wanne
 - 13-16 Eichvolumina
 - 17 Vorratskolben für den inneren Standard (Propen)
 - 18 Kolben zur Behandlung der Probe aus der Reaktionszelle
 - 19 Lampe und Gehäuse
 - 20 Wassergekühlter Wärmefilter
 - 21 Optischer Filter
 - 22 Photodiode
 - 23 Reaktionszelle
 - 24 Gaschromatograph Hewlett-Packard
-
- ⊙ Hochvakuum-Hähne aus Glas
 - Hochvakuum O-Ring fettfreie Hähne aus Teflon
 - ∧ Hülsenschliffe
 - ↓ Kernschliffe
 - ⊗ Hochvakuumventile

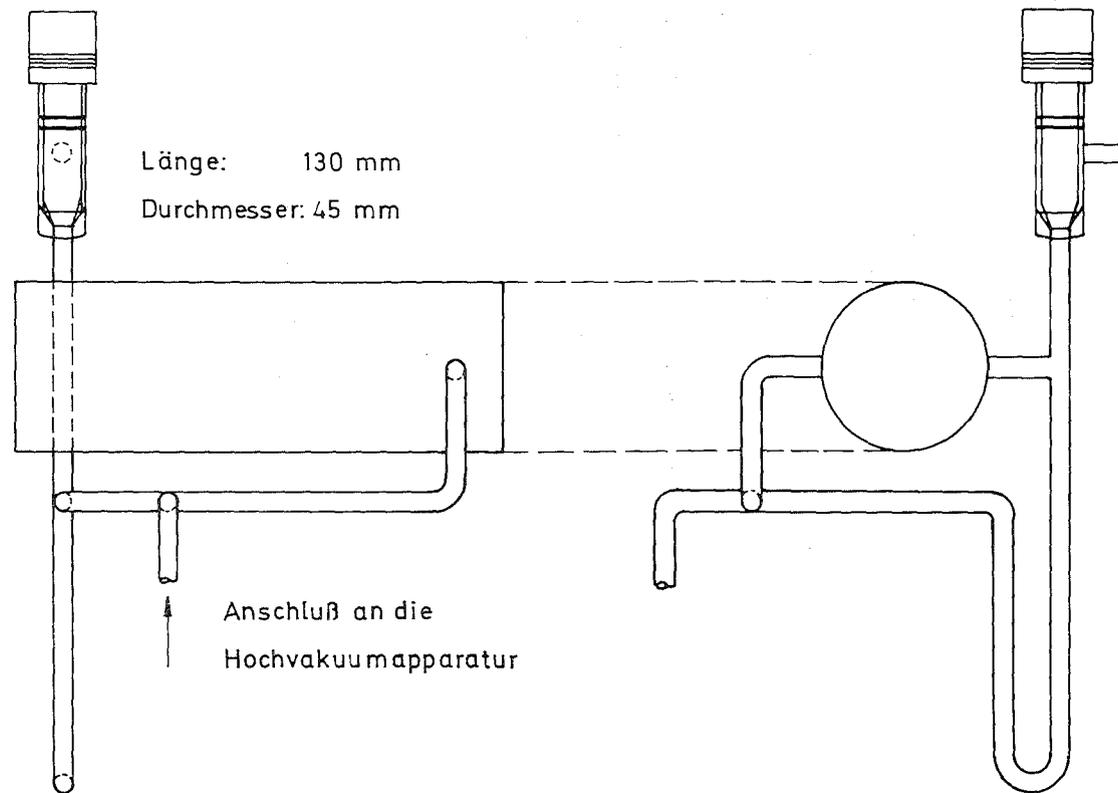


Abb. 2 Reaktionszelle

mischung (z.B. von NO_2 mit C_2H_4) gewährleistet werden konnte. Das gute Mischungsvermögen wurde experimentell durch Extinktionsmessungen nachgewiesen. Als Lichtquelle diente eine luftgekühlte Osram HBO 200 W Quecksilber-Höchstdrucklampe. Zwischen der Lampe und der Reaktionszelle wurden:

- a) ein mit Wasser kontinuierlich gekühltes und mit Quarzfenster ausgestattetes zylindrisches Gefäß, das als Wärmefilter diente;
- b) ein 2 mm dicker Filter (Typ UG4 von der Fa. Schott & Gen.) eingesetzt.

Dieser Filter hat eine maximale Durchlässigkeit von 53 % bei $\lambda = 366 \text{ nm}$. Die Halbwertsbreite beträgt 48 nm. Diese Messung wurde mit einem Cary 15 UV-Spektrometer durchgeführt. Die maximale Durchlässigkeit des Filters stimmt mit der intensivsten Linie (366 nm) der Hg-Lampe überein. Sie beträgt bei $\lambda = 405 \text{ nm} \sim 0 \%$ und bei $\lambda = 334 \text{ nm} 21 \%$. Hierzu kommt noch, daß das Fenstermaterial der Reaktionszelle (Duran 50-Glas) eine Abnahme der Transmission von 80 % bei 350 nm bis 10 % bei 290 nm zeigt. Somit läßt sich der Beitrag der 334 nm Hg-Linie mit etwa 3 % abschätzen und der der 405-408 nm Hg-Linie vernachlässigen. Der Beitrag des Kontinuums der Lampe wurde mit 10 % der 366 nm Linie abgeschätzt. Demzufolge ist eine für die Versuche sinnvolle Monochromizität gewährleistet, insbesondere weil in diesem Wellenlängenbereich die $\phi(-\text{NO}_2)$ nicht von λ abhängt. Obwohl die Photolyse auch mit einem Interferenzfilter durchgeführt werden konnte, war unter diesen Bedingungen die Reaktionszeit sehr lang und die Dunkelreaktionen ließen sich nicht mehr vernachlässigen. Die Intensität des durch die Reaktionszelle durchgelassenen Lichtes wurde mit einer RCA IP 39 Photoelektrode gemessen, die an eine geeignete Brücke und einen Keithley 171 Digital Multimeter angeschlossen war (s. Abb. 1).

2.1.3. Töplerpumpe-Anordnung

Die Töplerpumpe-Anordnung, die zur Bestimmung des Sauerstoffs diente, ist in Abbildung 3 beschrieben. Der feste Stickstoff in Falle 7 konnte durch rasches Auspumpen von mit flüssigem Stickstoff gekühlten flüssigem Stickstoff erzeugt und über mehrere Stunden in der Falle gehalten werden. Die Sammlung des in der Reaktionszelle sich befindenden Sauerstoffs konnte durch die Diffusionspumpe 4 wesentlich beschleunigt werden. Zur Evakuierung der gesamten Anordnung wurde die Hg-Diffusionspumpe 3 eingesetzt.

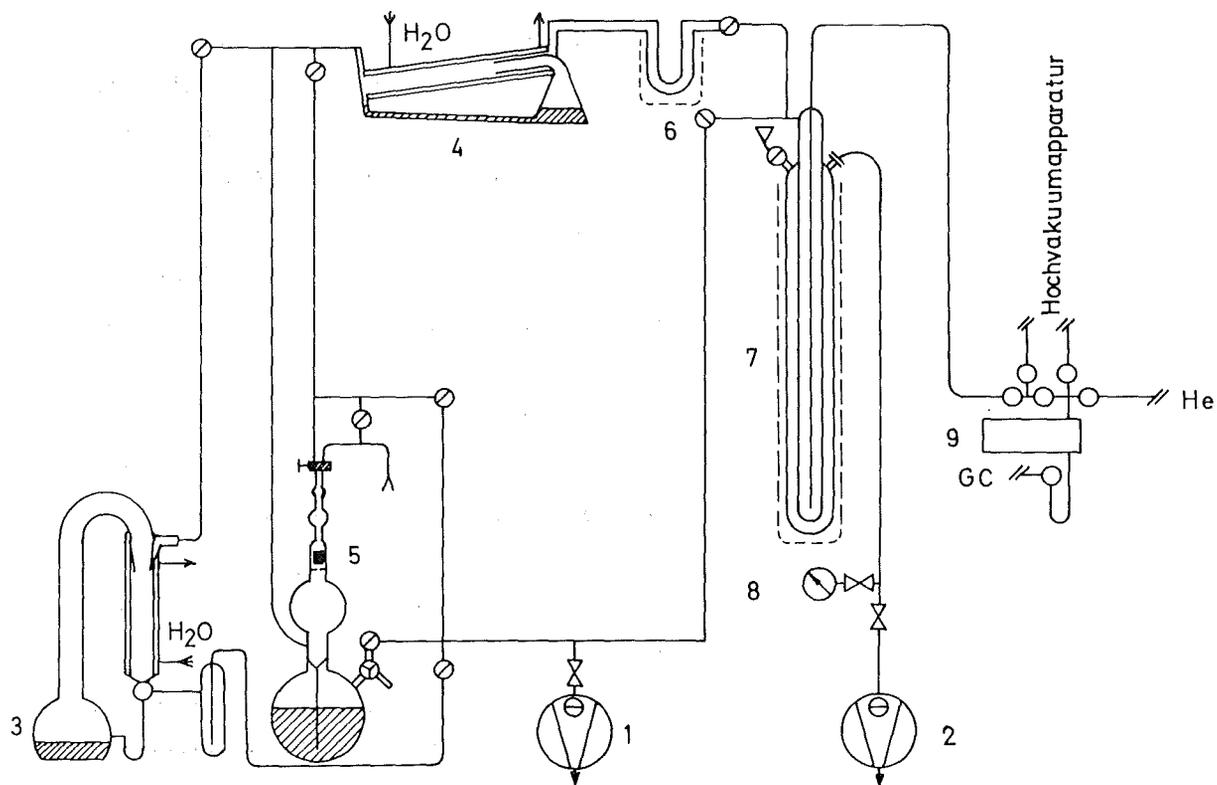


Abb. 3 Töplerpumpe-Anordnung

- 1 - 2 Öl-rotierende Drehschieberpumpen
- 3 - 4 Wassergekühlte Quecksilberdiffusionspumpen aus Glas
- 5 Töplerpumpe
- 6 Flüssig-Stickstofffalle
- 7 Falle mit festem Stickstoff
- 8 Manometer
- 9 Reaktionszelle

- ⊘ Hochvakuumhähne aus Glas
- Hochvakuum-O-Ringhähne aus Teflon
- ⊗ Vakuumventile aus Metall

2.1.4. Der Chemilumineszenz-Detektor

Die Chemilumineszenz-Apparatur ist detailliert in Abbildung 4 zu sehen. Der Detektor besteht im Wesentlichen aus einer zylindrischen Edelstahlzelle von 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge (1). Ein 2 mm dicker Rotfilter mit maximaler Durchlässigkeit bei $\lambda = 610 \text{ nm}$ (Fa. Spindler & Hoyer) wurde zwischen der Zelle und dem Photovervielfacher eingesetzt. Ein Ozongenerator (Fa. Fischer, Modell 501) war über Teflonschläuche und ein Teflon-Feinregulierungsventil (Fa. Manostat Crop.) direkt an den Reaktor angeschlossen. Die Probe in Kolben 6 konnte mit Hilfe eines Edwards "High Vacuum" Feinregulierungsventils 9 über ein Ströhleingasdosierventil 5 (Volumen $4,98 \text{ cm}^3$) in den Reaktor geleitet werden. In einigen Versuchen, in denen der Gesamtdruck in dem Ströhleinventil konstant gehalten wurde, wurde ein Membranmanometer 17 verwendet. Die Reaktionszelle wurde kontinuierlich mit der Vakuumpumpe 18 evakuiert.

Zur Messung der Chemilumineszenzemission diente ein EMI Typ 9558B Photovervielfacher, welcher sich in einem Mehrbereichsdurchflußkühler mit heizbarem Frontfenster (Modell Y170 der Fa. Könnicke und Maiwald) befand. Die Kühlvorrichtung wurde mit Methanol bei -40°C gekühlt. Als Stromversorgung für den Photovervielfacher diente eine Hochspannungseinheit (Nucleotron Typ NU 1250B). Das Photovervielfacher-Signal wurde mit einem "Nulldetektor Mikrovoltmeter 155" der Fa. Keithley verstärkt und auf einen Siemens Kompensograph III Schreiber aufgetragen.

2.1.5. Gaschromatograph

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden mit einem Gaschromatograph Modell 5700 der Fa. Hewlett-Packard durchgeführt. Dieses Zweisäulengerät konnte mit einem Flammenionisationsdetektor oder mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor betrieben und von -50°C bis 390°C programmiert werden. Es war mit einem Gaseinlaßventil (Volumen der Schleife 5 cm^3) ausgestattet, das direkt an die Hochvakuumapparatur angeschlossen wurde.

2.1.6. Die Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Für diese Messungen wurde das Gerät des Instituts für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe verwendet. Es besteht aus einem Gaschromatograph

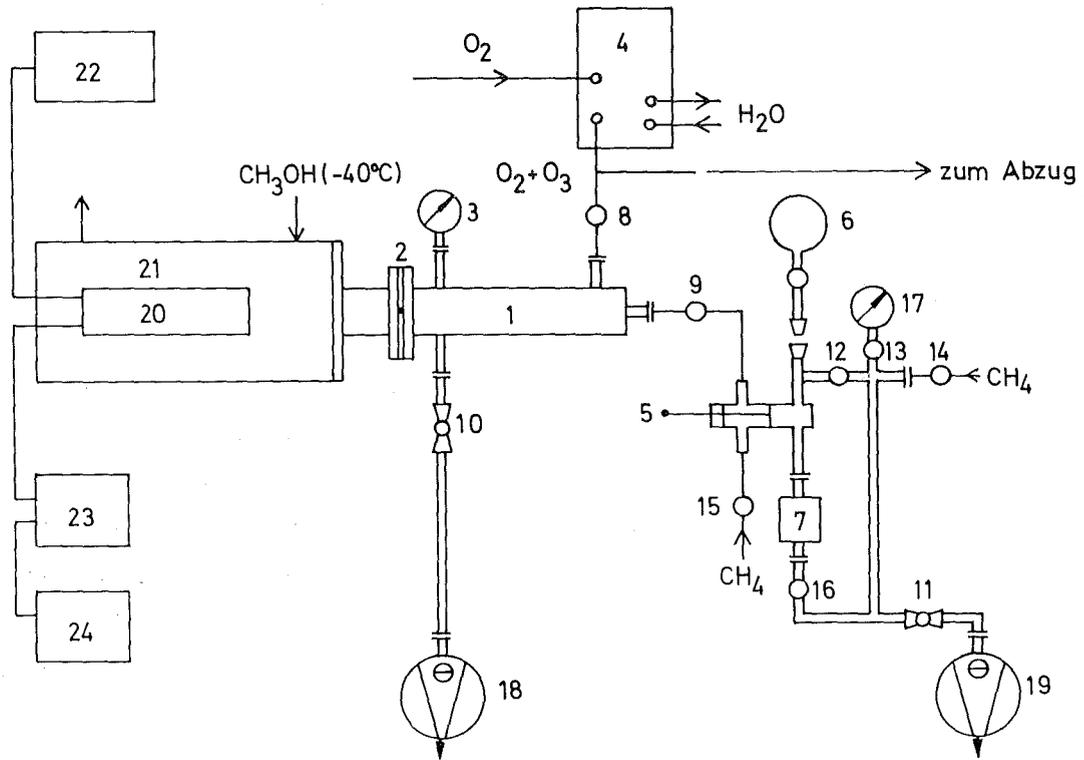


Abb 4 Chemilumineszenz-Apparatur

- | | |
|---------|-----------------------------------|
| 1 | Edelstahlreaktor |
| 2 | Filter |
| 3 | Vakuummeter |
| 4 | Ozongenerator |
| 5 | Ströhleinventil |
| 6 | Kolben |
| 7 | Barocelmeßkopf |
| 8 | Feinregulierungsventil aus Teflon |
| 9 | Edelstahlmodellventil |
| 10 - 11 | Vakuumhähne |
| 12 - 16 | O-Ringhähne |
| 17 | Membran-Vakuummeter |
| 18 - 19 | Öl-rotierende Drehschieberpumpe |
| 20 | Photovervielfacher |
| 21 | Kühlvorrichtung |
| 22 | Hochspannungseinheit |
| 23 | Mikrovoltmeter |
| 24 | Schreiber |

Varian Aerograph 1740, einem Massenspektrometer Varian CH5 mit einer Auswertungseinheit Varian Rechner SS 100 MS, zwei Bandgeräten und einer Status 21 als Ausgabereinheit.

2.2.0. Chemikalien

2.2.1. Reaktanden

Stickstoffdioxid von der Fa. Matheson, Reinheit 99,5 %, wurde über P_2O_5 getrocknet, abgepumpt und mit einem O_2 -Überschuß, der die Oxidation von NO-Restbestandteilen bewirkte, behandelt. Nach dieser Behandlung wurde das NO_2 destilliert und die mittlere Fraktion zurückgehalten. Das so erhaltene NO_2 konnte als eine völlig weiße Substanz ausgefroren werden. Äthylen von der Fa. Messer/Griessheim, Reinheit 99,95 % wurde bei $-192^\circ C$ abgepumpt. Versuche, durch Destillation die restlichen Verunreinigungen zu entfernen, blieben erfolglos.

2.2.2. Produkte

Äthylenoxid (99,8 %), Distickstoffdioxid (>99 %), Kohlenmonoxid (>99,997 %) und Sauerstoff (>99,998 %) wurde von der Fa. Messer/Griessheim bezogen. Kohlendioxid (99,8 %) und Stickstoffmonoxid (99 %) wurden von der Firma Baker erhalten. Diese Gase wurden ohne weitere Behandlung verwendet. Acetaldehyd (99 %), Nitromethan (98 %), Nitroäthan (96 %), Äthylnitrit (85 %) und n-Hexan (UVASOL für Spektroskopie) wurden von der Fa. Merck und Methylnitrat (99,8 %) von der Fa. K&K bezogen.

Für die Synthese von Methylnitrit (nach der Methode von Wiebe und Heicklen (1973) und Äthylnitrat (nach Gattermann-Wieland (1962)) bin ich Herrn Dr. Noppel (Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe) zu Dank verpflichtet.

2.3.0 Analytische Verfahren

Zunächst wurde das NO_2 in die Reaktionszelle eingelassen und sein Druck mittels des Barocel 8 bzw. des Manometers 6 gemessen (s. Abb. 1). Bei den

Versuchen mit Äthylen wurde dieses durch Überdruck (bis zu etwa 907 mbar) hinzugefügt. Nach einer Wartezeit von 3-4 Minuten, um ein gutes Mischen der Gase zu gewährleisten, wurde die Probe photolysiert. Die Versuche bei Raumtemperatur ($23 \pm 1^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Das Licht der Lampe diente gleichzeitig zur Auslösung der Photolyse, zur Konzentrationsbestimmung von NO_2 und zur kontinuierlichen Verfolgung des Photolysefortschritts. Die in den Versuchen verwendeten NO_2 - und C_2H_4 -Anfangskonzentrationen sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Druckverhältnisse in den NO_2 - C_2H_4 Experimenten, ausgedrückt in mol/l, mbar und torr

Experimentelle Bedingungen	NO_2			C_2H_4		
	(mol/l)	(mbar)	(torr)	(mol/l)	(mbar)	(torr)
EB-A	$1,33 \cdot 10^{-4}$	3,30	2,47	$3,64 \cdot 10^{-2}$	903	677
EB-B	$4,03 \cdot 10^{-4}$	9,99	7,50	$3,62 \cdot 10^{-2}$	898	673
EB-C	$7,25 \cdot 10^{-4}$	18,0	13,5	$3,58 \cdot 10^{-2}$	889	666
EB-D ⁺	$0,54 \cdot 10^{-4}$	1,33	1,00	$3,66 \cdot 10^{-2}$	907	680
EB-E ⁺	$2,59 \cdot 10^{-4}$	6,42	4,82	$3,63 \cdot 10^{-2}$	900	675

⁺ Bedingungen D und E wurden nur in einigen Versuchen verwendet

2.3.1. Qualitative Produktidentifizierung

Der größte Teil der Produkte wurde gaschromatographisch bestimmt. Grundsätzlich wurden alle gefundenen Produkte durch Vergleich der entsprechenden Retentionszeit mit der der reinen Substanzen identifiziert. In fast allen Fällen erfolgte diese Identifizierung auf mehreren Säulen. Diese gaschromatographische Identifizierung wurde durch eine GC-MS-Kopplungs-Analyse ergänzt bzw. bestätigt. Um eine für die Kopplung ausreichende Produktausbeute zu erzielen, wurden diese Versuche bei einem höheren Umsatz gemessen.

In dem ersten Versuch wurden die Reaktanten und Produkte der photolysierten Mischung in einen schon vorher evakuierten Kolben (Volumen ca. 150 ml)

ausgefroren und nach dem Auftauen mittels einer 10 ml fassenden gasdichten Spritze direkt in die GC-MS-Kopplung eingespritzt.

Aufgrund von Massenspektren der reinen Substanzen und Literaturangaben (Cornu und Massot (1966, 1967 und 1971)) konnten folgende Substanzen identifiziert werden:

- a) CH_3CHO (die Anwesenheit von Äthylenoxid kann aufgrund dieses Spektrums nicht ausgeschlossen werden)
- b) Methylnitrat
- c) Nitromethan.

Da offensichtlich die Konzentration der so gesammelten Produkte noch nicht ausreichend war, um eine gute Kopplungs-Analyse zu ermöglichen, wurden die Produkte mehrerer Photolysen nacheinander in einem spiralförmigen Glasrohr, das sich in einem Kühlbad bei -140°C befand, gesammelt. Mit dieser Vorrichtung konnten erheblich höhere Produktmengen isoliert und vom Äthylen, das ein wesentlich höheren Dampfdruck hat, getrennt werden. Die Analyse zeigte, daß die Trennung vom Äthylen nicht vollständig war.

Die so erhaltene Probe wurde direkt aus dem spiralförmigen Glasrohr über einen "by-pass" in den Gasstrom des Gaschromatographen der GC-MS-Kopplung eingeleitet.

Abbildung 5 zeigt das hiermit gemessene Totalionenstromspektrum. Ähnlich wie schon beschrieben (s. 5) wurden hier folgende Peaks identifiziert:

- A) Methylnitrit
- B) Methylnitrat
- C) Nitromethan
- D) Äthylnitrat
- E) Nitroäthan
- F) n-Hexan.

Zur Identifizierung wurden auch die durch den Rechner erhaltenen Totalionenströme der Massen 14, 16, 28, 30, 32, 44 und 46 verwendet. Ein Vergleich der Spektren beider oben beschriebener Versuche zeigt zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Reihenfolge der durch Massenspektrometrie bestimmten Peaks ist gleich mit der die durch Gaschromatographie erhalten wurde.

Die massenspektrometrische und auch die gaschromatographische Analyse zeigten die Anwesenheit von Wasser. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um dieses Produkt auch quantitativ zu bestimmen. Obwohl mehrere Säulen (z.B.

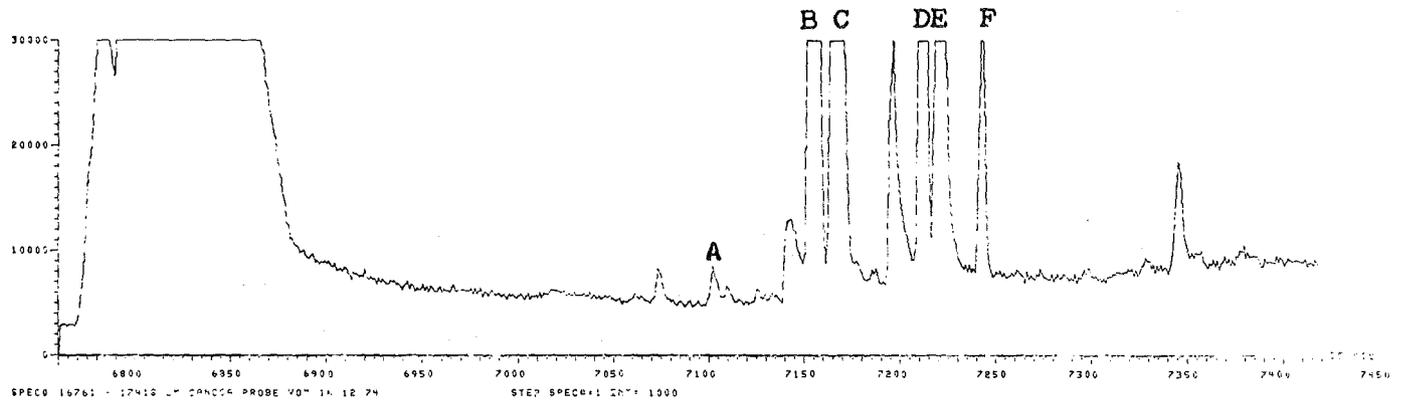


Abbildung 5: Chromatogramm der Produkte einer $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse.
GC-MS Kopplung, Säule Porapak Q.

Peak	Substanz
A	Methylnitrit
B	Methylnitrat
C	Nitromethan
D	Äthylnitrat
E	Nitroäthan
F	n-Hexan

Porapak Q und T, Chromosorb 102) verschiedene Gasströmungsgeschwindigkeiten, Einlaßtemperaturen, Programmierungen sowohl wie sorgfältige Reinigungsmethode der Trägergase (He 3-Ringe Reinheit) ausprobiert wurde, blieb die quantitative Bestimmung erfolglos.

2.3.2. Photometrische Bestimmung von NO₂

Bekannterweise befindet sich NO₂ in der Gasphase im Gleichgewicht mit N₂O₄. Es wurden daher die NO₂-Konzentrationen gemäß der Gleichgewichtskonstante (Verhoek und Daniels (1931), Harris und Churney (1967)) für $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ errechnet.

Zur photometrischen Bestimmung des NO₂ wurde zunächst die Extinktion für die jeweilige Lampe-Reaktionszelle - Photodiode-Anordnung in Abhängigkeit des NO₂-Druckes gemessen. Abbildung 6 zeigt eine Eichkurve für NO₂-Konzentrationen bis $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Allerdings absorbiert auch das N₂O₄ bei der verwendeten Wellenlänge (s. Tab. 2).

Tabelle 2: Extinktionskoeffizienten von NO₂ und N₂O₄

Wellenlänge (nm)	Extinktionskoeffizient (1/mol cm)	
	NO ₂	N ₂ O ₄
300	37 (a)	84 (a)
	35 (b)	
360	149 (a)	84 (a)
	130 (b)	
365	153 (b)	
370	158 (a)	33 (a)
	149 (b)	
390	167 (a)	3,7 (a)
	170 (b)	

(a) Hall und Blacet (1952)

(b) Johnston und Graham (1974)

Die maximale N₂O₄-Konzentration ist aufgrund des erwähnten Gleichgewichtes bei den experimentellen Bedingungen C zu erwarten. Sie beträgt $8,06 \cdot 10^{-5}$ mol/l

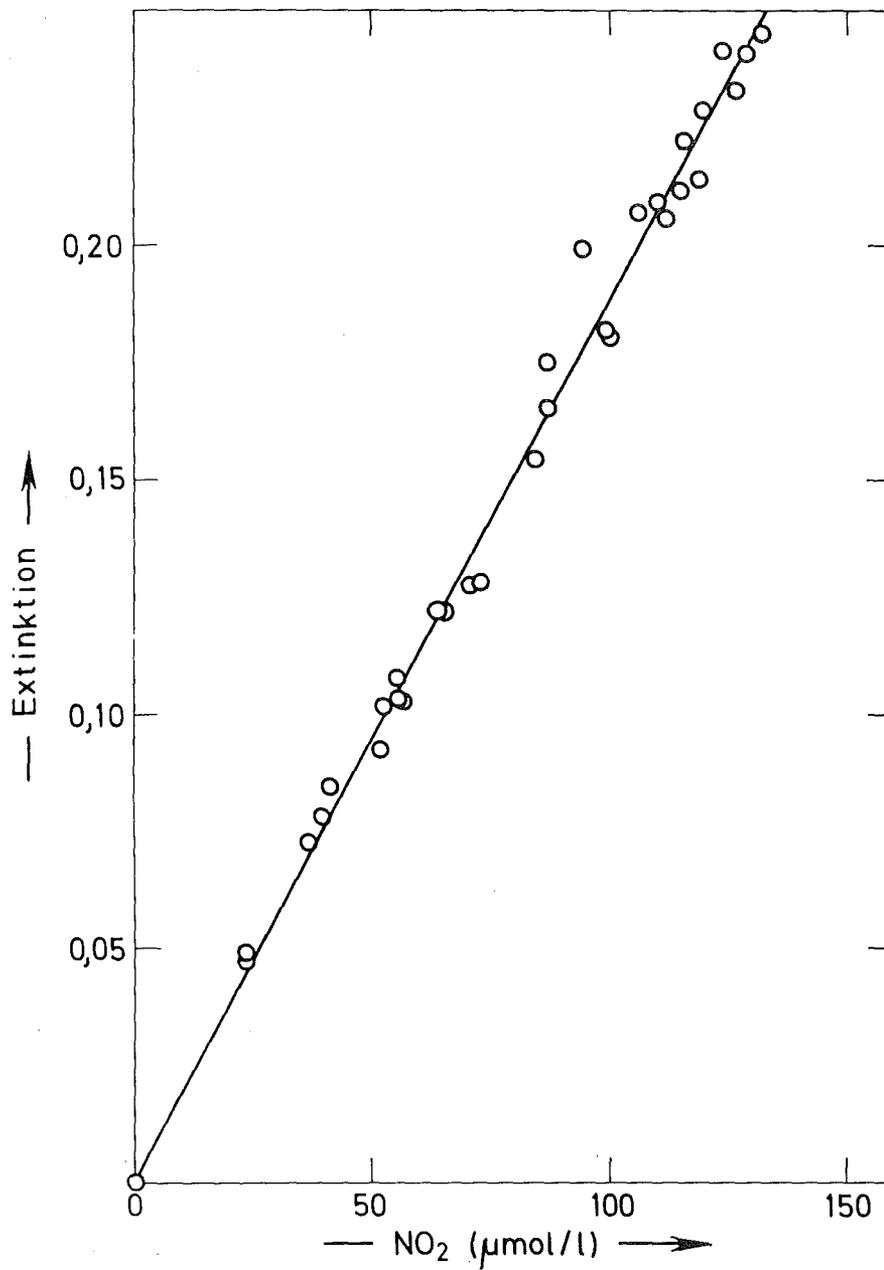


Abbildung 6: Eichung zur photometrischen Messung vom NO₂. Extinktion in Abhängigkeit von der NO₂-Konzentration in der Reaktionszelle

bzw. 2 mbar. Selbst bei dieser Konzentration ist der Beitrag des N_2O_4 an der gesamten Extinktion höchstens 6 %. Ferner zeigten Holmes und Daniels (1934), daß bei $\lambda = 366$ nm keine N_2O_4 -Photodissoziation stattfindet. Demzufolge wurde N_2O_4 in keiner Weise berücksichtigt. Erwartungsgemäß folgten die Extinktionsmessungen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Bis zu $(NO_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l ergibt sich eine Gerade die der Gleichung

$$\text{Extinktion} = 1,88 \cdot 10^3 (NO_2) \quad (NO_2) \text{ in mol/l}$$

entspricht.

Bei $(NO_2) > 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l erfolgte eine fast totale Absorption des Lichtes und es zeigte sich, daß die Gleichung:

$$\text{Extinktion} = 1,83 \cdot 10^3 (NO_2) + 0,080 \quad (NO_2) \text{ in mol/l}$$

die experimentellen Ergebnisse besser wiedergibt. Mit der ersten dieser Gleichungen läßt sich ein Extinktionskoeffizient bei den verwendeten Bestrahlungsbedingungen ($\lambda \approx 366$ nm) von 157 l/mol·cm errechnen. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, stimmt dieser Wert mit anderen Literaturangaben gut überein.

Da zwischen 300 und 400 nm der NO_2 -Extinktionskoeffizient variiert, bestätigt der gemessene Extinktionskoeffizient die Wellenlänge um 366 nm des einfallenden Lichtes der hier verwendeten Photolyseanordnung.

Durch Verfolgung der Extinktionsänderung während der Photolyse konnte, unter Berücksichtigung der oben genannten Eichung, die NO_2 -Abnahme als Funktion der Belichtungszeit für jeden Versuch berechnet werden (s. 3.1.1.). Die für jedes NO_2/C_2H_4 -Experiment errechnete NO_2 -Abnahme ($-\Delta NO_2$) ist in den Tabellen 7-10 und 13-17 angegeben.

2.3.3. Sauerstoffbestimmung mit der Töpler-Anordnung

Für die Bestimmung von Sauerstoff bei der Photolyse des reinen NO_2 wurde die in 2.1.3. schon beschriebene Töpler-Pumpe Gasbürette eingesetzt. Zur Bestimmung der Volumina der Gasbürette wurden diese mehrere Male mit reinem Quecksilber gefüllt und durch Einwaage ermittelt.

Obwohl durch PVT-Rechnung aufgrund der bekannten Reaktionszelle- und Töplerpumpe-Volumina die Sauerstoffbildung errechnet werden konnte, wurden die Sammeleigenschaften der Gesamtanordnung durch eine direkte Kalibration überprüft. Für diesen Zweck wurden in die Reaktionszelle verschiedene Sauerstoffmengen eingelassen, mit der Töplerpumpe gesammelt und die Drücke mit der Gasbürette gemessen. Die auf Abbildung 7 angegebenen Meßergebnisse lassen sich in einer Geraden darstellen und können durch die Gleichung

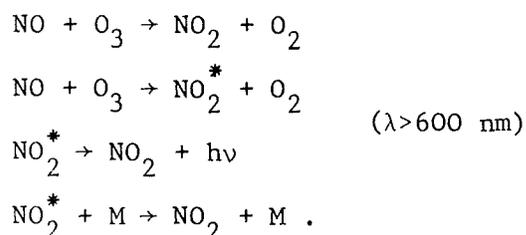
$$(O_2\text{-Druck in Töpler-Gasbürette}) = 507 (O_2\text{-Druck in Reaktionszelle})$$

beschrieben werden. Vergleicht man diese Steigung mit dem Verhältnis (Volumen Reaktionszelle/(Volumen I der Töpler-Gasbürette)) = 438 der für diese Experimente verwendeten Zelle und Gasbürette, ergibt sich eine Abweichung von 13,6 %. Wegen der größeren Zuverlässigkeit der Sammeleichung wurde der Wert von 507 bevorzugt.

Das aus den photolysierten Mischungen gebildete NO wurde durch eine Falle mit festem Stickstoff ($t = -212^{\circ}\text{C}$) zurückgehalten. Der Wirkungsgrad dieser Trennung wurde durch massenspektrometrische Analyse der aus reinem NO_2 durch Photolyse entstandenen Gase überprüft. Aus dem Massenspektrum stellte sich eindeutig heraus, daß das gesammelte Gas aus reinem Sauerstoff bestand und nicht durch NO oder andere Gase verunreinigt war.

2.3.4. NO-Bestimmung (Chemilumineszenz-Methode)

Die Chemilumineszenz-Apparatur ins in Abbildung 4 graphisch dargestellt. Das Prinzip der Methode basiert auf der Fluoreszenzmessung des angeregten NO_2 welches aus der Reaktion des NO mit O_3 entsteht:



Verschiedene Autoren haben gezeigt, daß unter gewissen Bedingungen die

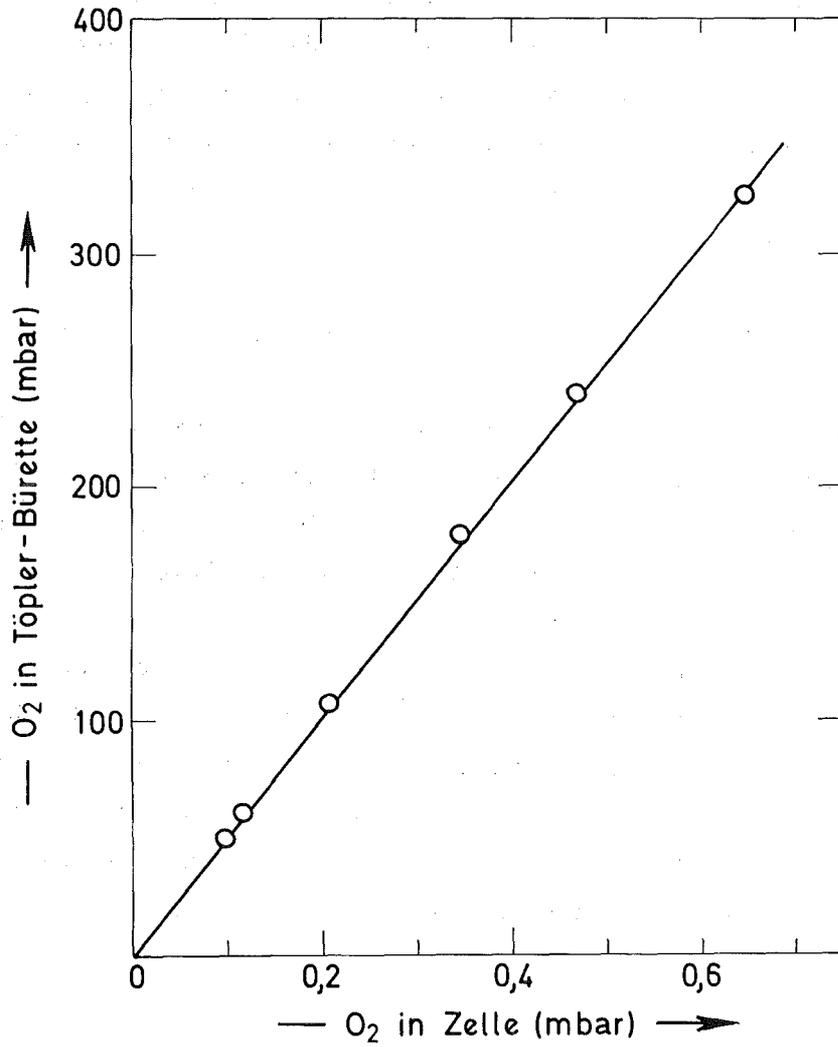


Abbildung 7: Eichung der Töplerpumpe-Anordnung O₂-Druck in der Töpler-Bürette in Abhängigkeit vom O₂-Druck in der Reaktionszelle

NO-Konzentration der Chemilumineszenzemission direkt proportional ist (Stuhl und Niki (1970); Fontijn et al. (1970)).

Das für diese Arbeit entwickelte Gerät hat folgende Vorteile:

- 1) Ein für die Experimente geeigneter Meßbereich
- 2) Eine Meßanordnung, die aufwendige Eichungen erübrigt, gute Reproduzierbarkeit zeigt und einfach ist und
- 3) für die hier beschriebenen Messungen ein vorteilhaftes statisches Einlaßsystem besitzt.

Als Erstes wurde das Gerät bei verschiedenen Arbeitsbedingungen untersucht, um eine optimale Ansprechempfindlichkeit zu erreichen. Es stellte sich heraus, daß folgende Bedingungen für das vorliegende Analysenproblem geeignet waren:

Gesamtdruck im Chemilumineszenzreaktor: 0,7 mbar
Betriebsspannung des Photovervielfachers: 1300 V
Arbeitstemperatur des Photovervielfachers: -40°C
Meßbereiche im Mikrovoltmeter: 3 mV, 1 mV und 300 μV
Schreiber-Meßbereich: 1 V
Schreiber-Papiervorschub: 30 mm/min.

Hiermit konnte im empfindlichsten Bereich (300 μV) ein Signal/Rausch-Verhältnis >20 erreicht werden.

Für die Analyse selbst wurden zunächst $\text{NO}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Eichmischungen hergestellt. Die NO-Konzentration und der Gesamtdruck in diesen Eichmischungen wurden denen, die in den photolysierten Mischungen zu erwarten waren, angepaßt.

Das bei den Dunkerversuchen (Belichtungszeit = 0) und den Photolysen (sowohl des reinen NO_2 als auch der $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Mischungen) gebildete bzw. vorhandene NO wurde mitsamt der anderen Reaktions- und Produktgase aus der Reaktionszelle mittels Ausdehnung in einen schon vorher evakuierten Kolben 6 ⁺⁾ eingeleitet. Anschließend wurde dieser Kolben an dem Ströleinventil 5 mit einem Glasschliff angeschlossen. Zunächst wurde das Einlaßvolumen des Ströleinventils 5 durch die Ventile 11 und 12 aus-

⁺⁾ Die in der folgenden Beschreibung des Meßverfahrens vorkommenden unterstrichenen Nummern beziehen sich auf Abbildung 4

gepumpt und danach aus Kolben 6 ein mit dem Meßkopf 7 genau gemessener Druck der zu analysierenden Mischung eingelassen. Durch das Feinregulierungsventil 8 floß in den Chemilumineszenzreaktor eine von dem Ozon-Generator 4 abgezweigte O_2/O_3 -Mischung. Der Druck in dem Reaktor wurde mit den Feinregulierungsventilen 8 und 9 und der Vakuumpumpe 14 auf 0,67 mbar konstant gehalten. Durch das Feinregulierungsventil wurde die sich in dem Ströleinventileichvolumen befindende Mischung dem Reaktor zugeleitet. Die Höhe der auf dem Schreiber geschriebenen Impulse konnten als Funktion des Gesamtdruckes in dem Eichvolumen des Ströleinventils aufgetragen werden. Abbildung 8 zeigt einige Geraden, sowohl für Eichmischungen als auch für photolysierte Proben. Innerhalb des Druckbereiches von 50 mbar bis 120 mbar konnten gut reproduzierbare Geraden erhalten werden. Eine Abweichung der Linearität bei Drücken kleiner als 50 mbar wurde jedoch beobachtet. Offensichtlich handelt es sich in diesem Falle um ein zu geringes Druckgefälle zwischen dem Ströleinventilvolumen und dem Reaktor, was die Gasströmungsgeschwindigkeit des zu analysierenden Gases in den Reaktor beeinträchtigt. Dadurch entsteht ein verbreitertes, nicht mehr dem partiellen NO-Druck proportionelles Signal. Um diesen Punkt zu klären, wurden in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Drücken einer Eichmischung ($NO = 2,4$ mbar, $C_2H_4 = 906$ mbar), aber bei einem mit CH_4 konstant gehaltenem Gesamtdruck von 120 mbar in dem Ströleinventilvolumen, die in Frage gestellten Meßpunkte neu gemessen. Unter diesen Bedingungen konnte eine Linearität über den gesamten Druckbereich erreicht werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Meßmethode zu überprüfen, wurden an ein T-Stück zwei gleiche Kolben angeschlossen mit dem gleichen NO-Druck und anschließend mit dem gleichen C_2H_4 -Druck (durch Überdruckzugabe) gefüllt. In beiden Kolben, die nun mit der gleichen NO/C_2H_4 -Mischung gefüllt waren, konnte die gleiche NO-Konzentration mit der Chemilumineszenzmethode ermittelt werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind auf der Tabelle 3 und Abbildung 8 zu finden ($NO = 0.89$ mbar).

Auch wiederholte Messungen an einem Meßtag einer gewissen Eichmischung zeigten keine nennenswerte Abweichung, ein Zeichen für die Stabilität der Gasströmung, der O_3 -Konzentration und des Photovervielfachers.

Zur Bestimmung der NO-Ausbeute wurden die Steigungen aller Geraden, sowohl der der Eichmischung (m_E) als auch der photolysierten Proben (m_P), nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Hierfür wurden nur die Meßpunkte in dem Linearitätsbereich berücksichtigt.

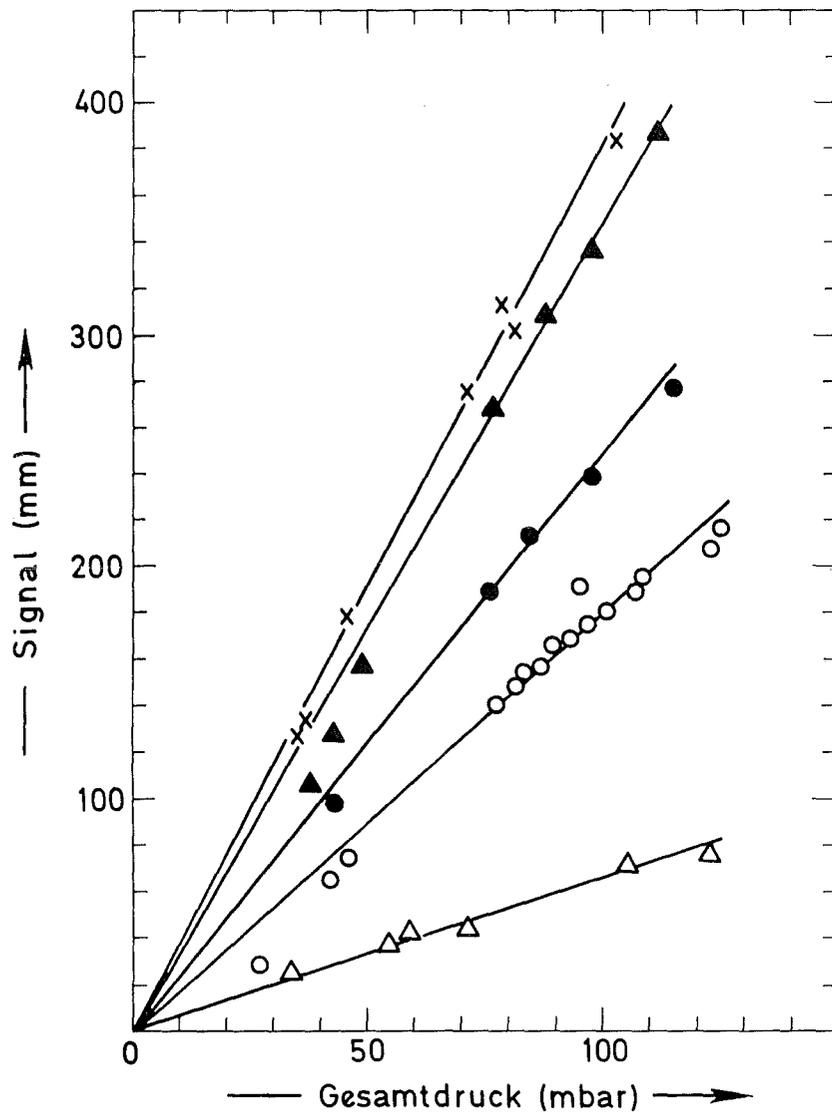


Abbildung 8: Chemilumineszenz-Messungen vom NO

- Zwei Eichmischungen; NO:0,89 mbar
- ▲ Eichmischung; NO:1,77 mbar
- △ Exp. Nr. 109 (EB-A)
- Exp. Nr. 113 (EB-B)
- x Exp. Nr. 124 (EB-C)

Tabelle 3: NO-Bestimmung.

Eichung des Chemilumineszenzdetektors

Datum	NO-Konzentration		C ₂ H ₄ -Konz. (mol/l)	Steigung m _E (mm/mbar) *	F _{NO} = NO/m _E (μmol l ⁻¹ /mm mbar ⁻¹)
	(mbar)	(μmol/l)			
30.1.75	0,89	36,0	0,0366	1,81	20,1
30.1.75	0,89	36,0		1,77	
5.2.75	1,40	56,5		2,35	24,0
30.1.75	1,77	71,5		3,42	20,9
29.1.75	2,11	84,9		3,87	21,9
6.2.75	2,40	96,8		4,23	22,9

* Signalthöhe/Gesamtdruck im Eichvolumen des Ströhleinsventil (s. Abb. 8).

Der Eichfaktor ist durch die Gleichung

$$F_{NO} = \frac{\text{NO-Konz. in der Eichmischung}}{m_E}$$

gegeben, der für jede Meßgruppe bestimmt werden mußte, da von Tag zu Tag kleine Änderungen festzustellen waren.

Die zu bestimmende NO-Konzentration ist daher:

$$\text{NO-Konz. in den Proben} = F_{NO} \cdot m_P$$

Die so erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabellen 15 und 16 zusammengefaßt. Es wurde geprüft, ob andere Reaktionsprodukte mit O₃ auch eine Chemilumineszenzreaktion geben. Hierfür wurden Mischungen von Acetaldehyd (0,42 mbar), Nitroäthan (0,67 mbar) und CO (2,13 mbar) in 906 mbar Äthylen hergestellt und dem Chemilumineszenzreaktor zugeleitet. In allen Fällen waren die erhaltenen Signale vernachlässigbar klein.

2.3.5. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung mit dem Flammenionisationsdetektor (FID)

Der in der Reaktionszelle sich befindenden Gasmischung (Photolyse-, Dunkelversuche und Eichmischungen) wurde ein innerer Standard beigemischt und dem

Gaschromatographen zugeleitet.

Der auf Abbildung 1 mit der Nummer 18 gekennzeichneten Kolben, in dem sich schon einige Tröpfchen Hg befanden, wurde an den Kernschliff 19 angeschlossen und ausgepumpt. Als innerer Standard wurde Propen verwendet, dessen Druck im Kolben 18 auf ca. 0,65 mbar mit dem Barocell-Meßkopf 9 auf 0,01 mbar Genauigkeit gemessen wurde. Danach wurde der Kolben mit flüssigem N₂ ausgefroren, die Gasmischung aus der Reaktionszelle in den Kolben eingelassen und während 10 min aufgefangen. Anschließend wurden die Gase aufgetaut und in das schon vorher mit der Vakuumpumpe 2 evakuierte Gaseinlaßventil des Gaschromatographen eingeleitet. Nach 40 Sekunden wurde diese Probe aus der 5 ml Schleife des Ventils in die Porapak Q-Säule eingespült. Die Arbeitsbedingungen waren: Edelstahlsäule 1,8 m lang; Temperaturprogrammierung 4 min bei 40°C isotherm, danach Programmierung mit 2°C/min bis 180°C; Trägergas N₂ (30 ml/min). Abbildung 9 zeigt eine typische Analyse.

2.3.5.a Behandlung der Gasmischung mit Hg

Verschiedene Autoren haben beobachtet, daß NO₂ mit Porapak Q reagiert, was unter Umständen zu Scheinpeaks führen kann, die die Analyse verfälschen. So z.B. berichten J. Trowell (1971) und O. Grubner et al. (1972), daß das NO₂ mit Porapak Q quantitativ reagiert und zur Bildung von NO führt.

Aus diesem Grund wurde versucht, die Anwesenheit von NO₂ durch Zugabe des mit dieser Substanz schnell reagierenden Hg zu unterdrücken. Obwohl mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt wurden, stellte sich später heraus, daß unter den verwendeten analytischen Bedingungen die Anwesenheit von NO₂ in der eingespritzten Gasprobe keinen Einfluß auf die Ergebnisse hatte. Demzufolge verzichtete man in weiteren Experimenten auf diese Behandlung der zu analysierenden Gasmischung.

2.3.5.b Anwendung des Propens als innerer Standard

Propen wurde als innerer Standard gewählt, weil sich seine Retentionszeit auf Porapak Q von der der Reaktionsprodukte gut unterscheidet. Die Mischung der Reaktionsprodukte mit der Probe in Kolben 18 erfolgte

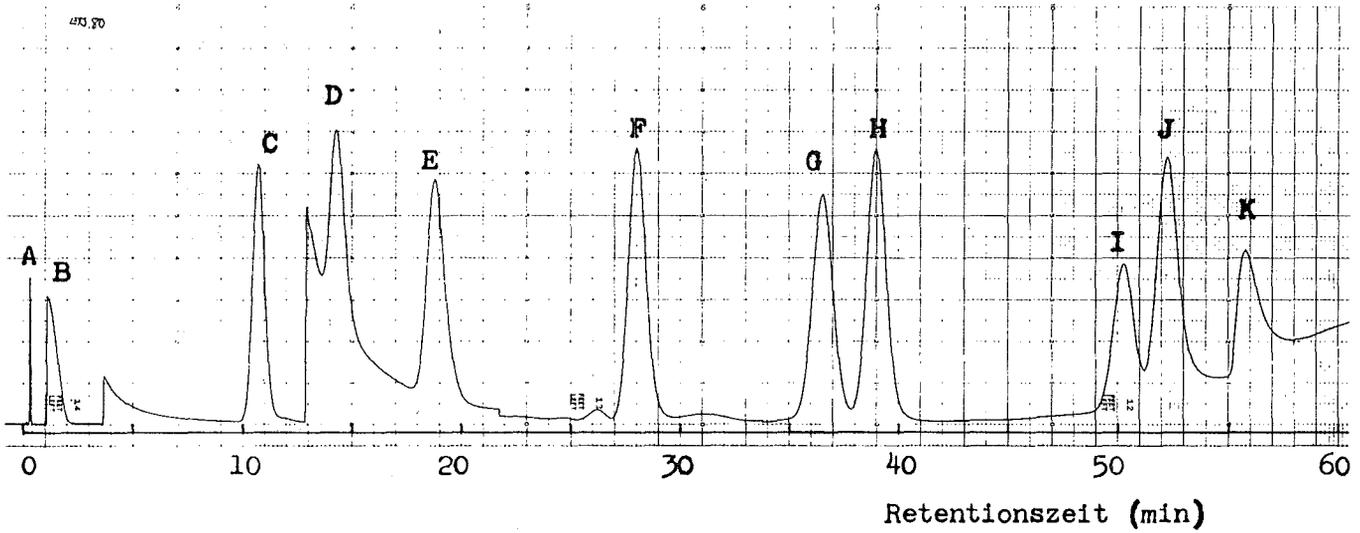


Abbildung 9: Gaschromatographische Analyse der Produkte einer typischen $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse mit den experimentellen Bedingungen B (Exp. Nr. 80) und Flammenionisationsdetektor

Peak	Substanz	Abschwächung
A	Methan	10·128
B	Äthylen	1000·1024
C	Propen	10·64
D	Methylnitrit	1·4
E	Acetaldehyd und Äthylenoxid	1·4
F	Äthylnitrit	1·8
G	Methylnitrat	1·16
H	Nitromethan	1·16
I	Äthylnitrat	1·16
J	Nitroäthan	1·16
K	n-Hexan	1·16

grundsätzlich nach der Photolyse. Die Mischung konnte wiederholt nach einigen Stunden in den Gaschromatographen eingespritzt werden, ohne daß eine Änderung in den Ergebnissen, die auf Reaktionen des Propens zurückzuführen wären, hätte beobachtet werden können. Hierzu ist auch zu bemerken, daß die als Verunreinigung des Äthylens vorhandene Propenmenge sehr gering gegenüber dem zugefügten inneren Standard ist und daher auf die Berechnung der Produktbildung keinen Einfluß hat. Zusätzlich wurde die Konzentration des inneren Standards, sowohl in den Eichmischungen als auch in den Versuchsproben etwa gleich gehalten.

2.3.5.c Bestimmung des stoffspezifischen GC-Faktors und der Produktausbeute

Für jeden der folgenden auf Porapak Q identifizierten Reaktionsprodukte: Äthylenoxid und Acetaldehyd ⁺⁾ , Methylnitrit, Methylnitrat, Nitromethan, Äthylnitrit, Äthylnitrat und Nitroäthan wurden die auf das Propen als innerer Standard bezogene GC-Faktoren bestimmt. Die Standardsubstanzen wurden gaschromatographisch ⁺⁺⁾ auf Reinheit geprüft und wenn erforderlich, durch Vakuumdestillation gereinigt.

Mit dem absoluten Meßkopf 8 (Abb. 1) wurden die verschiedenen Drücke der jeweiligen Standardsubstanz in der Reaktionszelle auf etwa 0,5 % Genauigkeit gemessen. Danach wurde Äthylen bis zu einem Gesamtdruck von 906 mbar hinzugefügt, d.h. auf den gleichen Druck wie in den Experimenten. Die partiellen Drücke dieser Standardsubstanzen in den Eichmischungen wurden so gering wie möglich gehalten, um die Verhältnisse nach der Photolyse annähernd zu reproduzieren. Die Grenze war durch die Druckmeßgenauigkeit gegeben. Für einige Verbindungen wurden die GC-Faktoren bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt, um den Konzentrationsunabhängigkeitsbereich zu prüfen. Bei allen gaschromatographischen Bestimmungen wurden die Peakflächen nach der Höhe mal Breite in halber Höhe - Methode ausgemessen. Die Berechnung des GC-Faktors erfolgt nach folgender Gleichung:

⁺⁾ Das Acetaldehyd und das Äthylenoxid haben auf Porapak Q die gleiche Retentionszeit.

⁺⁺⁾ Für das in dem Institut für Radiochemie hergestellte Methylnitrit ist auch das Massenspektrum aufgenommen worden.

$$GC-F = \frac{\text{Konz. der Standardsubstanz} / \text{Konz. des Propens}}{\text{Peakfläche der Standardsubstanz} / \text{Peakfläche des Propens}} \cdot$$

Die Bestimmung der GC-Faktoren sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.
Die in Tabellen 7 bis 10 zusammengestellten Verläufe der Produktbildung sind aus den gaschromatographischen Ergebnissen mit der Gleichung

$$\text{Konz.d.zu analys. Substanz} = \frac{\text{Peakfläche d. Substanz}}{\text{Peakfläche d. Propens}} \cdot (\text{Konz.d.Propens})(GC-F)$$

gewonnen worden.

2.3.5.d Analyse von Äthylenoxid und Acetaldehyd

Erste Versuche zeigten, daß auf Porapak Q Acetaldehyd und Äthylenoxid die gleichen Retentionszeiten haben und daher auf dieser Säule nicht zu trennen sind. Da außerdem die Massenspektren beider Substanzen ähnlich sind, konnte aufgrund der mit der Kopplung GC-MS durchgeführten Analyse keine eindeutige Zuordnung gemacht werden. Es wurde daher nach einer anderen Säule gesucht, die diese Trennung erlaubt. Folgende Säulen wurden eingesetzt:

- a) Eine 4 m lange Carbowax 400, 15 % auf Chromosorb WHP 80/100 aus Edelstahl. Bei 0°C isotherm war die Trennung sehr schlecht.
- b) Eine 8 m lange Säule des gleichen Materials. Eine bessere Trennung wurde erzielt, es war jedoch eine einwandfreie Identifizierung nicht möglich, da die Peaks überlagerten und die Retentionszeiten nicht reproduzierbar waren.
- c) Eine 4 m lange UCON 50 LB 550 X, 10 % auf Chromosorb WHP 80/100 aus Edelstahl. Bei einer Ofentemperatur von -10°C konnten CH₃CHO und (CH₂)₂O aus Mischungen mit Helium gut getrennt werden. Jedoch konnte die Trennung nicht mehr erreicht werden, wenn die partiellen Drücke von CH₃CHO und (CH₂)₂O in den Mischungen durch Verdünnung bis auf produktähnliche Drücke verkleinert werden, da unter diesen Umständen Änderungen in den Retentionszeiten auftraten und nur ein Summenpeak für die beiden Substanzen erschien. Das gleiche Verhalten wurde für die in b) beschriebene Säule beobachtet.

Tabelle 4:

Gaschromatographischer stoffspezifischer Korrekturfaktor

	Substanz Druck (mbar)	Propen Druck (mbar)	Fläche Substanz	C ₂ H ₄ Druck (mbar)	GC.-Faktor	
			Fläche Propen			
(CH ₂) ₂ O	0,405	0,63	0,144	909	4,48	
CH ₃ CHO	0,089	0,640	0,0361	907	3,87 } 3,99	
	0,352	0,620	0,568	907		4,10 }
CH ₃ ONO	0,101	0,651	0,0221	907	7,05	
CH ₃ ONO ₂	0,141	0,633	0,0355	908	10,26 } 9,98	
	0,211	0,579	0,0240	908		9,71 }
CH ₃ NO ₂	0,139	0,624	0,0436	910	5,09 } 5,03	
	0,180	0,612	0,0598	910		4,92 }
C ₂ H ₅ ONO	0,113	0,617	0,0608	907	2,88 } 2,91	
	0,251	0,641	0,126	907		3,09 }
C ₂ H ₅ ONO ₂	0,109	0,613	0,0450	907	3,97 } 4,03	
	0,195	0,569	0,0835	907		4,10 }
C ₂ H ₅ NO ₂	0,100	0,637	0,0444	907	3,54 } 3,29	
	0,260	0,609	0,133	907		3,22 }
	0,736	0,597	0,384	907		3,21 }

d) Eine 1,8 m lange Chromosorb 102 (80/100) Säule aus Edelstahl.

Bei 60°C isotherm konnte eine gute Trennung auch bei niedrigeren Konzentrationen beider Substanzen erzielt werden.

Die Retentionszeiten dieser Reaktionsprodukte in photolysierten Proben wurden mit denen aus Mischungen von CH₃CHO/He, (CH₂)₂O/He, CH₃CHO/(CH₂)₂O/He und CH₃CHO/(CH₂)₂O/C₂H₄ verglichen und stimmten gut überein. Aus diesen Messungen entstand Tabelle 11, die das Verhältnis (CH₂)₂O/CH₃CHO zeigt.

Zur Bestimmung der Ausbeute von CH₃CHO und (CH₂)₂O wurde der diesen Substanzen entsprechende, auf der Porapak Q auftretende Summenpeak mit dem auf Chromosorb 102 gefundenen (CH₂)₂O/CH₃CHO Verhältnis errechnet. Die entsprechenden Werte sind aus Tabellen 8-10 zu entnehmen.

Da auf der Chromosorb 102 Säule das Äthylen von dem CH₃CHO und dem (CH₂)₂O sehr gut getrennt wird und kein innerer Standard zur Bestimmung des (CH₂)₂O/CH₃CHO Verhältnisses nötig ist, konnte die Produktmischung aus der Reaktionszelle direkt in den Gaschromatographen eingelassen werden. Außerdem um eine mögliche Störung durch Anwesenheit des Hg auszuschließen, wurde für diese Bestimmung auf die NO₂-Entfernung mit Hg verzichtet.

2.3.6. Gaschromatographische Bestimmung von CO, O₂, CO₂ und N₂O mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Die Gase CO, CO₂, O₂ und N₂O mußten mit einem WLD bestimmt werden, da der FID auf diese Gase nicht anspricht.

Die Identifizierung dieser Reaktionsprodukte erfolgte durch Vergleich der entsprechenden Retentionszeiten mit denen von Eichmischungen der reinen Substanzen in Helium.

2.3.6.a Die Bestimmung von CO, CO₂ und N₂O

Zusammenfassend wurden für diese Analysen folgende Arbeitsbedingungen ausgewählt:

a) Für die CO-Messungen eines Molekular-Siebs 5 Å (0,2-0,5 mm); Säule aus Edelstahl.

Trägergasdurchfluß: 30 ml/min (He)

Arbeitstemperatur : 50°C isotherm.

- b) Für die CO_2 - und N_2O -Messungen eine 1,8 m lange Porapak Q (80/100) Säule aus Edelstahl.
Trärgasdurchfluß 30 ml/min (He)
Die Analyse erfolgte isotherm bei -20°C .

Es war nicht möglich, für diese Bestimmungen einen geeigneten inneren Standard zu finden. Demzufolge mußten die stoffspezifischen GC-Faktoren durch Bestimmung der entsprechenden Peakfläche aus bekannten Gasmischungen, die in der Reaktionszelle hergestellt wurden, ermittelt werden. Um mögliche Änderungen der WLD-Ansprechempfindlichkeit zu berücksichtigen, wurden diesen GC-Faktoren für CO und CO_2 an jedem Meßtag wiederholt bestimmt. Mit fünfzehn CO-Eichmischungen im Konzentrationsbereich zwischen $2,42 \cdot 10^{-5}$ und $5,08 \cdot 10^{-5}$ mol/l (He = 0,037 mol/l) konnte ein GC-Korrekturfaktor von $0,0327 \pm 0,0008 \mu\text{mol/l mm}^2$ bestimmt werden.

Für CO_2 -Konzentrationen zwischen $1,65 \cdot 10^{-5}$ und $3,74 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Gegenwart von He (0,037 mol/l) wurde aus sechzehn Bestimmungen ein GC-Korrekturfaktor von $0,0292 \pm 0,0016 \mu\text{mol/l mm}^2$ ermittelt. (Die Fehlergrenzen sind Standardabweichungen). Zwei N_2O -Eichmischungen ($1,04 \cdot 10^{-5}$ und $4,89 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in He (0,037 mol/l) ergaben Faktoren von 0,0291 und 0,0300 $\mu\text{mol/l mm}^2$. Es wurde ein Mittelwert von $0,0296 \mu\text{mol/l mm}^2$ verwendet. Im Falle des N_2O wurde es nicht für notwendig gehalten, die Bestimmung des Faktors wiederholt durchzuführen, da ohnehin die Peakfläche dieses Produktes viel zu gering und daher einem großen Fehler ausgesetzt war.

Die GC-Faktoren sind mit der Gleichung:

$$\text{GC-F} = \frac{\text{Konz. der Standardsubstanz}}{\text{Peakfläche der Standardsubstanz}} \left(\frac{\mu\text{mol/l}}{\text{mm}^2} \right)$$

ermittelt worden.

Die Produktbildung ist daher durch

Konz. d. zu analys. Substanz ($\mu\text{mol/l}$) = Peakfläche d. zu analys. Substanz (GC-F)
gegeben.

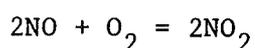
Die gesamten Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 13 und 14 zusammengefaßt.

Für diese Versuche wurde das NO_2 nicht mit Hg entfernt.

2.3.6.b Die Bestimmung von O₂

Zur Bestimmung des bei der NO₂-C₂H₄-Photolyse entstandenen Sauerstoffes wurde zunächst versucht, die Reaktionsmischung ohne irgendwelche Behandlung gaschromatographisch zu analysieren. Die bekannterweise für eine gaschromatographische Trennung in Frage kommenden Säulen, Porapak Q und Molekularsieb 5 Å, wurden für verschiedene Gasgemische aus NO, NO₂, O₂ und Luft erprobt. Hierbei stellte sich heraus, daß die Porapak Q Säule selbst bei Temperaturen bis -50°C nicht imstande ist, eine geeignete Trennung von N₂ und O₂ zu gewährleisten. Obwohl andererseits die Molekularsieb 5 Å Säule auch bei Raumtemperatur die erwähnten Gase hervorragend trennt, konnte auch diese nicht für quantitative Zwecke eingesetzt werden, da es sich herausstellte, daß O₂ und NO heterogen auf dieser Säule reagieren ⁺⁾ . Es war daher unerlässlich, das NO von dem Sauerstoff zu trennen. Hierfür wurde wieder die Töpferpumpe und die mit festem Stickstoff gekühlte Falle verwendet. Die in der Gasbürette gesammelten Gase wurden gaschromatographisch analysiert. Eine gute Trennung wurde mit einer 2 m Molekularsieb 5 Å Säule bei 50°C erzielt (s. Abb. 10). Mit dieser Methode konnten neben O₂ noch CO und CH₄ ⁺⁺⁾ identifiziert werden. Zur quantitativen Bestimmung des O₂ wurde das gebildete CO als interner Standard verwendet. Hierfür war die experimentelle Messung der relativen Ansprechempfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors notwendig. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß sowohl O₂ als auch CO einwandfrei mit dem beschriebenen Verfahren gesammelt werden können und somit keine Änderung in dem O₂/CO Verhältnis auftritt. In diesem Zusammenhang wurde eine CO = 5,16 mbar mit O₂ = 1,62 mbar und C₂H₄ = 905 mbar Mischung (O₂/CO = 0,314) in die Reaktionszelle eingelassen und erstens gaschromatographisch direkt und zweitens mit der Töpferpumpe gesammelt und danach gaschromatographisch analysiert. In beiden Fällen war das gaschromatographische Peakflächenverhältnis gleich 0,31. Somit wurde gezeigt, daß die

⁺⁾ Bei den in der Reaktionsmischung vorhandenen NO und O₂ Konzentrationen ist die homogene Reaktion:



völlig vernachlässigbar.

⁺⁺⁾ Methan ist eine Verunreinigung des Äthylens. Für diese Experimente wurde das C₂H₄ bei -190°C abgepumpt, um die CH₄-Konzentration klein zu halten.

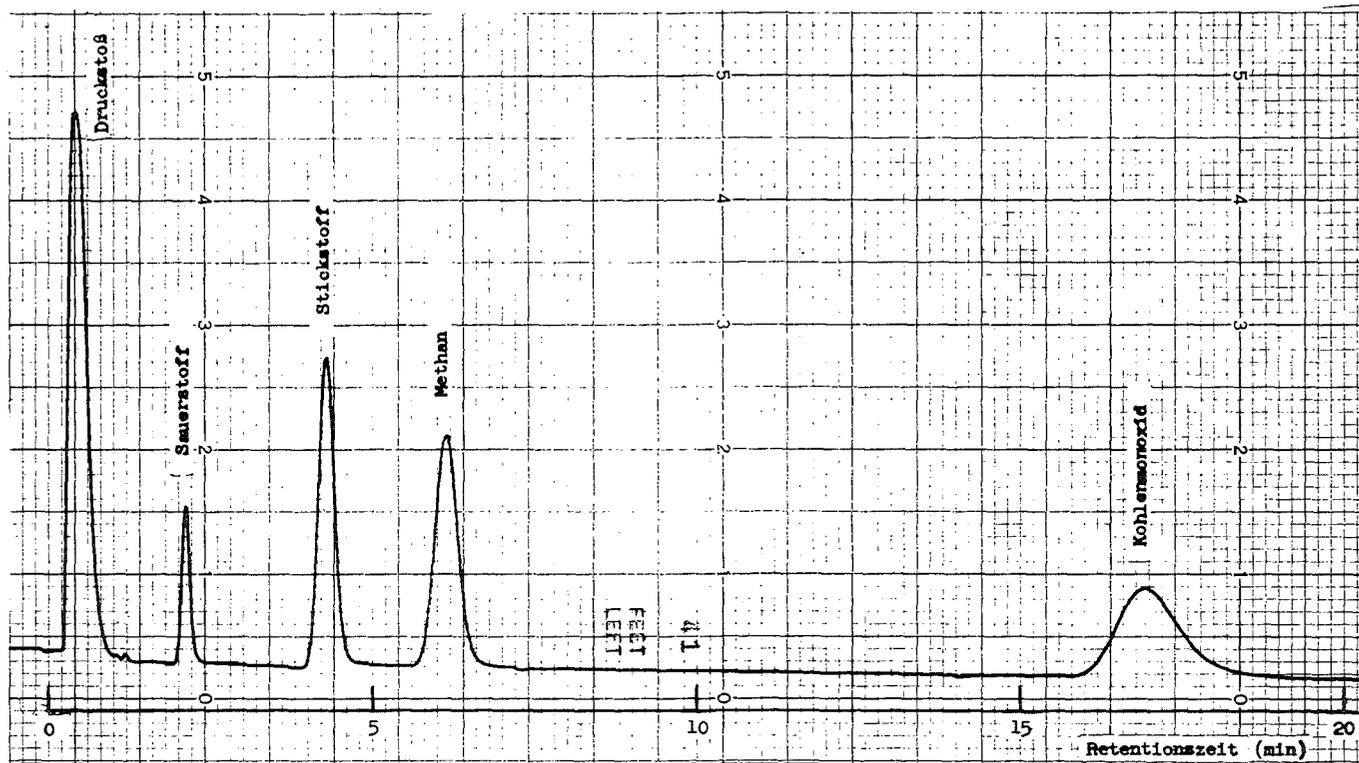


Abbildung 10: Gaschromatographische Analyse der Produkte einer typischen $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse mit experimentellen Bedingungen B und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Exp. Nr. 136)

Ansprechbarkeit des Detektors für beide Gase gleich ist und die Zuverlässigkeit der Methode bewiesen. Zusätzlich war es notwendig, für den Beitrag von kleinen Verunreinigungen an Luft die gesamte Sauerstoffmenge zu korrigieren. Die Anwesenheit der Luft ist auf eine Undichtigkeit in dem Gaseinlaßventil des Gaschromatographen zurückzuführen. Zur Bestimmung dieser Korrektur wurden 905 mbar Äthylen in die Reaktionszelle eingelassen und fünfmal auf die Molekularsieb 5 Å Säule eingelassen. Für den Quotienten

Sauerstoff-Peakfläche / Stickstoff-Peakfläche

wurde ein Mittelwert von 0,127 gefunden. Damit konnte mit Hilfe der Gleichung

$$(O_2\text{-Fläche})_{\text{Luft}} = 0,127 (N_2\text{-Fläche})_{\text{Luft}}$$

der Luftanteil des O_2 -Peaks errechnet werden.

Zusammenfassend wurde für die O_2 -Bildung bzw. O_2 -Quantenausbeuten die folgende Gleichung eingesetzt:

$$(O_2) \text{ bzw. } \phi(O_2) = \frac{(O_2\text{-Fläche})_{\text{gemessen}} - (O_2\text{-Fläche})_{\text{Luft}}}{CO\text{-Fläche}} (CO) \text{ bzw. } \phi(CO) .$$

2.3.7. Die Bestimmung von Formaldehyd

Das Formaldehyd wurde naßchemisch nach der Chromotropsäuremethode analysiert. Hierfür wurde das empfindliche und schnelle Verfahren angewendet, das Houle et al. (1970) vorgeschlagen haben.

Nach dieser Modifizierung der Methode werden 3,0 ml einer wäßrigen Probe-lösung, die etwa 0,005 mg CH_2O enthalten soll, mit 3,0 ml Reagenz (0,33 g Chromotropsäure in 100 ml konzentrierten H_2SO_4) versetzt und gründlich durchgemischt. Nach 8 min mißt man die Extinktion bei 570 nm gegen einen gleich behandelten Blindansatz (B. Kakác und Z. Vejdelek (1974)).

In den hier beschriebenen Versuchen wurden jeweils die CH_2O/C_2H_4 -Eichmischungen, die photolysierten NO_2/C_2H_4 -Mischungen oder die NO_2/C_2H_4 -Mischungen der Dunkelversuche aus der Reaktionszelle durch drei Waschflaschen mit 4 ml destilliertem Wasser durchgeleitet.

Der Inhalt der ersten zwei Waschflaschen wurde in einem Meßkolben mit

Wasser bis auf 10 ml verdünnt. 3,0 ml davon wurden nach der oben beschriebenen Methode analysiert.

Da in der dritten Waschflasche kein CH_2O gefunden wurde, ist zu schließen, daß dieses in den ersten zwei Flaschen völlig zurückgehalten wurde.

Das zur Eichung erforderliche CH_2O wurde durch thermische Zersetzung des Paraformaldehyds bei Temperaturen zwischen 140 und 180°C hergestellt ⁺⁾ .

Hierfür wurde der vorher getrocknete Paraformaldehyd in ein zylindrisches Gefäß aus Edelstahl getan und an eine Glasvakuumapparatur angeschlossen. Vor der Beheizung des Stahlbehälters wurde der Paraformaldehyd sorgfältig ausgepumpt und dann aufgeheizt. Die entstehenden Dämpfe wurden in einer Flüssigstickstofffalle aufgefangen und mehrere Male ausgefroren, abgepumpt und aufgetaut. Danach wurde das flüssige N_2 durch ein Trockeneis-Aceton-Kühlbad ersetzt und der Formaldehyddampf in einen vorher evakuierten Kolben durch Expansion geleitet. Dieser Kolben wurde an die in Abbildung 1 beschriebene Hochvakuumapparatur angeschlossen und der Inhalt nochmals vor dem Einlassen in die Reaktionszelle ausgefroren und abgepumpt. Der Druck des so gereinigten Formaldehyds wurde mittels des Barocel-Meßkopfes gemessen und mit 906 mbar C_2H_4 gemischt.

Nach diesem Verfahren wurden aus drei CH_2O -Herstellungen fünf Eichmischungen in der Reaktionszelle gemacht. Aus den CH_2O -Bestimmungen dieser Eichproben ergibt sich, wie Abbildung 11 zeigt, ein auf die CH_2O -Konzentration in der Reaktionszelle bezogene Extinktionskoeffizient von 1063 $1/\mu\text{mol}\cdot\text{cm}$ ⁺⁺⁾. Mit diesem Extinktionskoeffizienten wurden die in Tabelle 17 und Abbildung 25 angegebenen CH_2O -Ausbeuten berechnet.

⁺⁾ In Bombaugh und Bull (1962) wird berichtet, daß ein so hergestelltes CH_2O etwa 99 % CH_2O enthält und als Verunreinigungen Wasser (0,4 %), Methanol (0,3 %) und Ameisensäuremethylester (0,1 %) aufweist.

⁺⁺⁾ Bezieht sich der Extinktionskoeffizient auf die CH_2O -Konzentration in der Küvette des Spektrophotometers, dann ist er gleich 13800 $1/\text{mol}\cdot\text{cm}$ welcher mit dem Wert von 15700 $1/\text{mol}\cdot\text{cm}$ aus Sawicki et al. (1962) zu vergleichen ist.

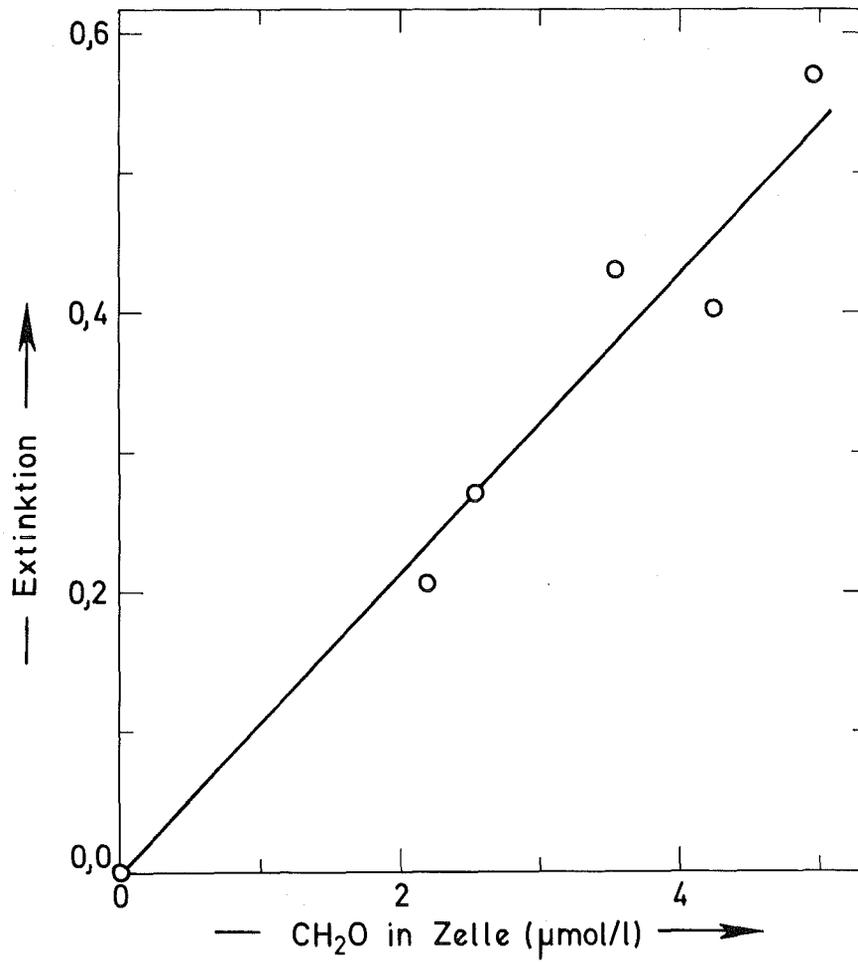


Abbildung 11: Eichung zur CH₂O-Bestimmung
Extinktion ($\lambda = 570$ nm) in Abhängigkeit von der CH₂O-Konzentration in der Reaktionszelle

2.3.7.a Untersuchung der Querempfindlichkeiten zur Formaldehydbestimmung

In Altshuller et al. (1961) wird über den Einfluß anderer Substanzen auf die CH_2O -Bestimmung mit dem Chromotropsäurereagenz in Gasmischungen berichtet.

Laut dieser Angaben können NO_2 , C_2H_4 und CH_3CHO die hier beschriebene CH_2O -Analyse stören.

In dieser Arbeit konnte experimentell keine positive Reaktion für den Acetaldehyd mit der Chromotropsäure festgestellt werden, allerdings ist die CH_3CHO -Konzentration im Verhältnis zur CH_2O -Konzentration, die während des $(\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4)$ -Photolyse entsteht, so gering, daß deswegen eine Querempfindlichkeit für diese Substanz auszuschließen wäre.

Die Anwesenheit von Äthylen hat den Effekt, daß die Messungen von CH_2O zu niedrige Werte angeben. Dieser Tatsache wurde dadurch vorgebeugt, daß dieselbe Äthylenkonzentration in den Photolyseexperimenten und in den Eichmischungen verwendet wurde. Auch das NO_2 reagiert offensichtlich mit der Chromotropsäure unter Bildung einer Substanz, die sehr stark bei etwa 390 nm absorbiert und auch bei 570 nm noch eine gewisse Absorption zeigt. Durch Ausfrieren der gesamten photolysierten Probe in einem Kolben, in dem vorher schon 10 ml Wasser eingefroren waren, konnte daher keine CH_2O -Bestimmung durchgeführt werden, da unter diesen Bedingungen der vom CH_2O herührende Farbstoff bei 570 nm von dem durch die NO_2 -Reaktion gebildeten völlig überdeckt war. Zur Lösung dieser Schwierigkeit wurde die relativ geringe Lösbarkeit des NO_2 im Wasser ausgenützt, um NO_2 von CH_2O zu trennen. Wie schon beschrieben, wurde die gesamte Gasmischung aus der Reaktionszelle durch drei Waschflaschen mit Wasser durchgeleitet und auf CH_2O analysiert. Unter diesen Umständen konnte CH_2O bei 570 nm einwandfrei bestimmt werden, da der NO_2 -Peak bei 390 nm so gering war, daß seine Absorption bei 570 nm vernachlässigbar wurde. Dies wurde auch durch Messung der Absorption in dem Bereich von 350 bis 650 nm bei den Experimenten 149 bis 154 und 158 bis 162 bestätigt. Auch das Methylnitrat reagiert mit der Chromotropsäure unter Bildung einer Substanz, die bei 390 nm absorbiert. Der Störeffekt ist jedoch nach den hier durchgeführten Versuchen verhältnismäßig gering. Bei den Methylnitratkonzentrationen die in den photolysierten Mischungen vorkommen, ist er auszuschließen.

3.0.0. Ergebnisse

3.1.0. Die Produktbildung und die NO₂-Abnahme aus den NO₂- und NO₂/C₂H₄-Photolysen

3.1.1. Die NO₂-Abnahme

Die NO₂-Abnahme in Abhängigkeit von der Photolysezeit wurde sowohl für reines NO₂ als auch für die jeweiligen NO₂/C₂H₄-Mischungen in jedem Experiment photometrisch gemessen. Einige typische experimentelle Extinktionskurven sind in Abbildung 12 zu sehen. Innerhalb von Belichtungszeiten geringer als 8 min ist die Extinktionsabnahme der Bestrahlungszeit direkt proportional.

Aus den errechneten Steigungen dieser Geraden und der in 2.3.2. angegebenen Gleichungen wurden die jeweiligen NO₂-Abnahmen für jedes Experiment ermittelt. Die so erhaltenen $-\Delta\text{NO}_2$ für die Photolyse von reinem NO₂ sind in Tabelle 6 als Funktion der Belichtungszeit angegeben. Da nach dem Experiment Nr. 82 die Quecksilberlampe ausfiel, mußten für die zweite Lampe die NO₂-Abnahmen erneut bestimmt werden.

Tabelle 6: NO₂-Abnahme (µmol/l) bei der Photolyse von reinem NO₂ in Abhängigkeit der Photolysezeit

NO ₂ (µmol/l)	Exp. Nr.	Hg-Lampe	Photolysezeit (min)						
			0,5	1,0	1,5	3,0	5,0	6,0	7,5
133	23,25,26	1	2,63	5,25	7,88	15,8	26,3	31,5	39,4
	110	2	3,46	6,91	10,4	20,8	34,6	41,6	51,9
403	42,43	1	5,51	11,0	16,5	33,1	55,1	66,2	82,6
	116,117	2	7,34	14,7	22,0	44,0	73,3	88,1	110
725	48	1	5,56	11,1	16,7	33,4	55,7	66,9	83,6
	130,131	2	6,79	13,6	20,4	40,8	68,0	81,6	102
54	87,88	2	1,67	3,34	5,0	10,0	16,7	20,0	25,0

Die NO₂-Konzentrationen entsprechen denen der experimentellen Bedingungen A, B, C und D (s. Tab. 1).

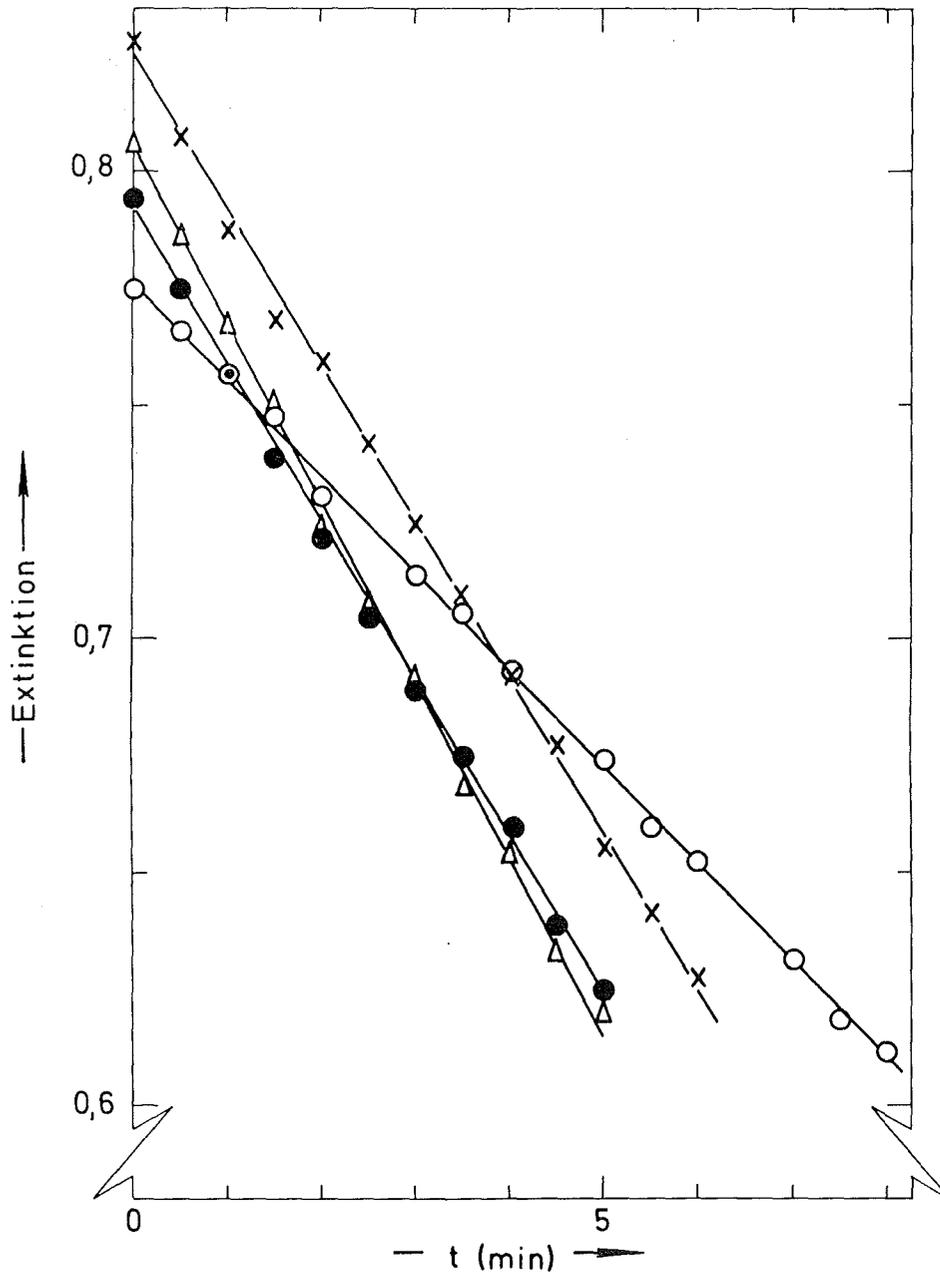


Abbildung 12: Extinktion in Abhängigkeit von der Photolysezeit

o Photolyse von reinem NO₂, Exp. Nr. 43

NO₂/C₂H₄-Photolyse:

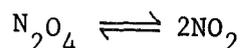
● Exp. Nr. 53 (EB-B)

Δ Exp. Nr. 75 (EB-B)

x Exp. Nr. 76 (EB-B)

Die entsprechenden NO_2 -Abnahmen der verschiedenen $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Versuche befinden sich in den Tabellen 7 bis 10 und 13 bis 17.

Bei NO_2 -Drücken höher als 13 mbar ist es unumgänglich, das sich im Gleichgewicht mit dem NO_2 befindende N_2O_4 bei der Bestimmung der NO_2 -Abnahme in Betracht zu ziehen. Der tatsächliche NO_2 -Verbrauch ist um die Verschiebung des



Gleichgewichts nach rechts (wegen des NO_2 -Verbrauchs) höher als der photometrisch gemessene.

Aus diesem Grund waren bei den Experimenten mit NO_2 -Konzentration von $7,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l folgende Korrekturen der gemessenen ΔNO_2 -Abnahme notwendig:

1. Die in den Tabellen 7-10, 13-15 und 17 angegebenen NO_2 -Abnahmen bei den experimentellen Bedingungen C sind schon mit dem aus der Photolyse von reinem NO_2 gemessenen $\Delta\text{NO}/\Delta\text{NO}_2$ -Verhältnis (Tab. 16) korrigiert.
2. Die mit der Gleichung 3.2.0. (7) für die experimentellen Bedingungen C erhaltenen Quantenausbeuten sind durch das Verhältnis I'_0/I_0 korrigiert worden. Hierbei sind I'_0 der mit $(\text{NO}_2) = 7,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l und I_0 der mit den niedrigen NO_2 -Konzentrationen ($0,54 \cdot 10^{-4}$, $1,33 \cdot 10^{-4}$ und $4,03 \cdot 10^{-4}$ mol/l) erhaltene einfallende Lichtstrom.

3.1.2. Das $-\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2$ -Verhältnis bei der Photolyse von reinem NO_2

In einer Reihe von Versuchen wurde gleichzeitig zur NO_2 -Abnahme auch mit der Töpleranordnung die Sauerstoffbildung gemessen. Das für jeden dieser Versuche erhaltene $-\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2$ -Verhältnis ist in Abhängigkeit von den NO_2 -Anfangsdrücken (von 1 bis 13 mbar) in Abbildung 13 zu sehen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß innerhalb dieses Druckbereiches das $-\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2$ -Verhältnis von der NO_2 -Konzentration unabhängig ist.

3.1.3. Die NO_2 -Photolyse in Anwesenheit von Äthylen

Durch Photolyse von NO_2 in Gegenwart von Äthylen entstehen eine Reihe von Produkten, die in ihrer Mehrzahl gaschromatographisch bestimmt werden

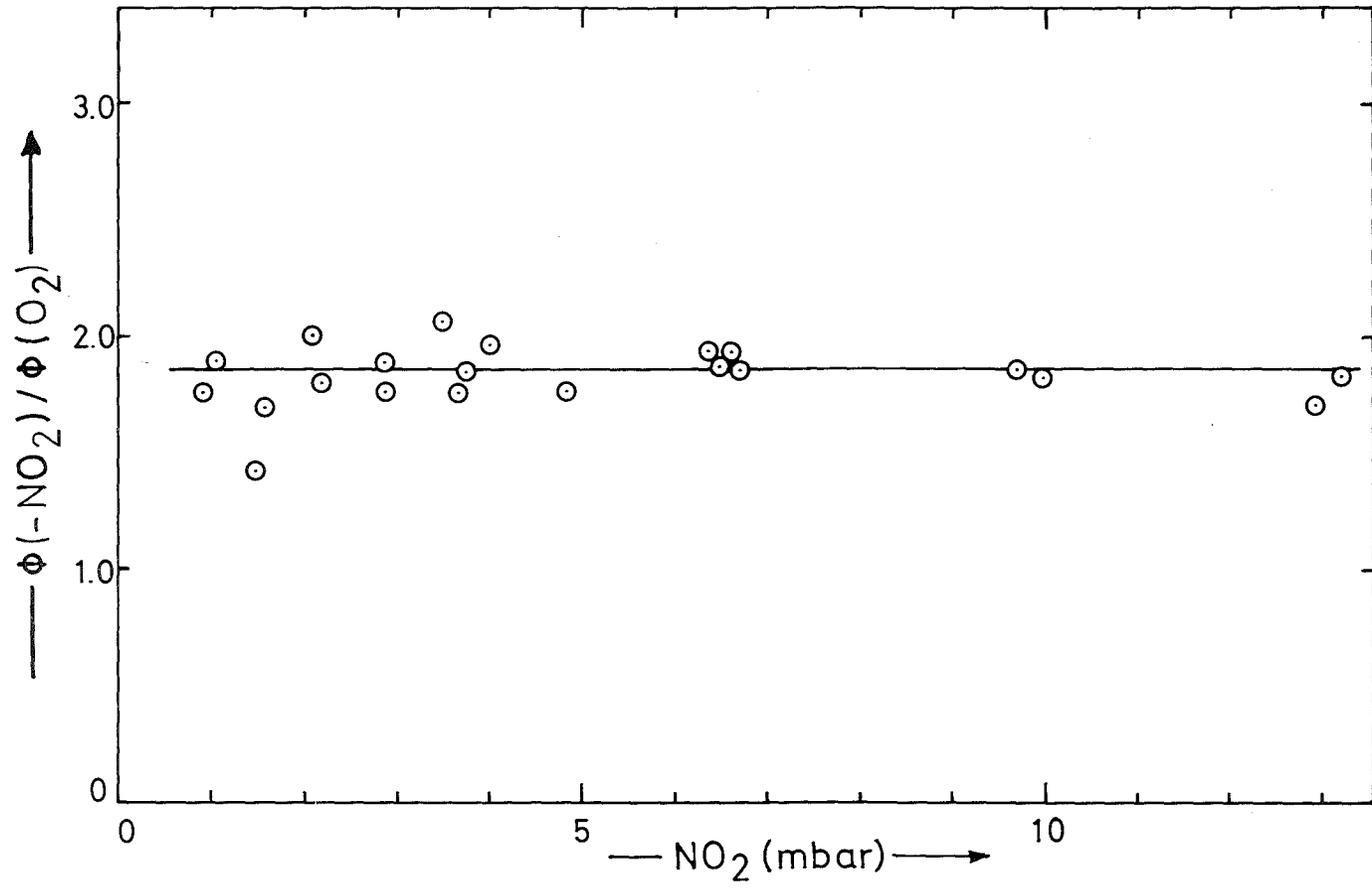


Abbildung 13: $\phi(-\text{NO}_2)/\phi(\text{O}_2)$ in Abhängigkeit vom NO_2 -Partialdruck

konnten. Die Tabellen 7, 8, 9 und 10 zeigen bei experimentellen Bedingungen A, B, C und D sowohl die Bildung von Äthylenoxid, Acetaldehyd, Methylnitrit, Methylnitrat, Nitromethan, Äthylnitrit, Äthylnitrat und Nitroäthan, als auch die NO_2 -Abnahme bei Belichtungszeiten zwischen 0,08 bis 10 min. In den Abbildungen 15 bis 20 ist die Bildung jedes Produktes in Abhängigkeit von der Photolysezeit dargestellt. Eindeutig nimmt die chemische Ausbeute aller Produkte mit der Belichtungszeit zu, sie ist jedoch nicht unter allen Bedingungen der Photolysezeit direkt proportional. Insbesondere ist eine Abweichung der Linearität (Zunahme bzw. Abnahme der Produktbildungsrate) bei den kleineren NO_2 -Drücken (EB-D und EB-A) bemerkbar.

Im Falle des CH_3ONO (Abb. 15) ist eine kontinuierliche Zunahme der Bildungsrate unter allen experimentellen Bedingungen (A, B, C und D) zu beobachten. Auch bei den experimentellen Bedingungen A, B und C ist für das $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ (Abb. 18) und der Summe von CH_3CHO und $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ (Abb. 14) eine Zunahme der Bildungsrate merkbar. Obwohl Versuche unternommen wurden, um das Äthylen von Verunreinigungsspuren zu befreien, konnten diese nicht völlig entfernt werden. Diese Tatsache wirkt um so störender aufgrund des verhältnismäßig hohen $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NO}_2$ -Verhältnisses und des geringen Umsatzes. Für zwei Produkte, nämlich CH_3ONO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, war es daher notwendig, einen durch die Verunreinigung verursachten Beitrag von der Fläche des gaschromatographischen Produktpeaks abzuziehen. Für die Bestimmung dieses Beitrages wurde angenommen, daß das Verhältnis dieser Peaks zum Äthylen konstant bleibt, in anderen Worten daß sich die relative Konzentration der Verunreinigungen während der Photolyse nicht ändert. (Die massenspektrometrischen Analysen weisen darauf hin, daß diese Verunreinigungen Kohlenwasserstoffe sind).

Das Verhältnis $(\text{CH}_2)_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CHO}$ wurde mit den experimentellen Bedingungen A, B und C bestimmt und ist in Tabelle 11 zu sehen. Die Ergebnisse der Experimente Nr. 101 und 103 zeigen, daß die Photolysezeit keine Wirkung auf dieses Verhältnis hat.

Allerdings wurde festgestellt, daß wenn die Probe etwa 90 min im Dunkel aufbewahrt und wieder eingespritzt wird, daß das CH_3CHO zunimmt, das $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ abnimmt und dadurch das $(\text{CH}_2)_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CHO}$ -Verhältnis um ca. 45 % abnimmt. Da in einigen Experimenten, in denen - nach gleicher Behandlung und mittels einer Porapak Q-Säule der $(\text{CH}_2)_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CHO}$ -Summenpeak bestimmt wurde - nur eine fünfprozentige Zunahme der gesamten $\text{CH}_3\text{CHO} + (\text{CH}_2)_2\text{O}$ -Menge festzustellen war, ist anzunehmen, daß eine Isomerisierung des Äthylenoxids nach Acetaldehyd stattfindet.

Tabelle 7:

Produktbildung und NO₂-Abnahme (μmol/l) Quantenausbeute ϕ
(in Klammern)

Experimentelle Bedingungen D						
Exp.-Nr.	81	83	82	86	84	85
t (min)	0	1.5	3.0	3.0	5.0	6.0
1) (CH ₂) ₂ O	0	0.162	0.32	0.34	0.49	0.59
2) CH ₃ ⁺ CHO		(0.067)	(0.068)	(0.073)	(0.063)	(0.069)
3) CH ₃ ONO	0	0.099	0.30	0.31	0.54	0.70
		(0.040)	(0.065)	(0.067)	(0.069)	(0.082)
4) CH ₃ ONO ₂	(+)	1.02	1.52	1.50	1.87	2.00
		(0.42)	(0.32)	(0.32)	(0.24)	(0.23)
5) CH ₃ NO ₂	0	0.68	1.15	1.15	1.68	1.94
		(0.28)	(0.25)	(0.25)	(0.22)	(0.23)
6) C ₂ H ₅ ONO	(+)	0.18	0.40		0.64	0.78
		(0.075)	(0.085)		(0.082)	(0.091)
7) C ₂ H ₅ ONO ₂	0	0.49	0.82	0.88	1.06	1.18
		(0.20)	(0.17)	(0.19)	(0.14)	(0.14)
8) C ₂ H ₅ NO ₂	0	0.77	1.25	1.35	2.01	2.26
		(0.32)	(0.27)	(0.29)	(0.26)	(0.26)
-ΔNO ₂	0	9.34	15.9	12.2	21.1	27.4
		(3.89)	(3.39)	(2.62)	(2.71)	(3.20)

(+) Verunreinigung im Äthylen. Bei gleicher Retentionszeit enthält das Äthylen in geringem Maße eine Verunreinigung, die bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

Tabelle 8:

Produktbildung und NO₂-Abnahme (µmol/l)
Quantenausbeute ø

Experimentelle Bedingungen A							
Exp.-Nr.	8	7	6	5	9	4	10
t (min)	0,0	0,083	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0
1) (CH ₂) ₂ O	0		0,0018 (0,0013)	0,013 (0,0044)	0,043 (0,0054)	0,073 (0,0053)	0,187
2) CH ₃ CHO	0		0,0092 (0,0066)	0,067 (0,023)	0,226 (0,028)	0,386 (0,028)	0,983
3) CH ₃ ONO				0,15 (a) (0,027)	0,48 (b) (0,045)	1,00 (c) (0,056)	
4) CH ₃ ONO ₂	(+)	0,082	0,518 (0,374)	1,28 (0,432)	3,19 (0,399)	4,61 (0,331)	9,20
5) CH ₃ NO ₂	0	0,014	0,212 (0,153)	0,452 (0,152)	1,27 (0,159)	2,19 (0,157)	3,24
6) C ₂ H ₅ ONO	(+)	0,0045	0,0339 (0,025)	0,0874 (0,029)	0,353 (0,044)	0,666 (0,048)	4,057
7) C ₂ H ₅ ONO ₂	0	0,0395	0,215 (0,156)	0,453 (0,152)	1,20 (0,150)	1,81 (0,130)	2,65
8) C ₂ H ₅ NO ₂	0	0,042	0,240 (0,173)	0,536 (0,180)	1,43 (0,179)	2,38 (0,171)	3,66
-ΔNO ₂	0		4,36 (3,16)	9,05 (3,05)	23,6 (2,96)	40,7 (2,92)	62,3

(+) Verunreinigung im Äthylen. Bei gleicher Retentionszeit enthält das Äthylen in geringem Maße eine Verunreinigung, die bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

(a) aus Exp. Nr. 90, t = 1,5 min

(b) aus Exp. Nr. 91, t = 3,0 min

(c) aus Exp. Nr. 93, t = 5,0 min

Tabelle 9:

Produktbildung und NO₂-Abnahme (µmol/l)
Quantenausbeute Ø (in Klammern)

Experimentelle Bedingungen B					
Exp.-Nr.	72	73	74	75	76
t (min)	0	1,5	3,0	5,0	6,0
1) (CH ₂) ₂ O	0	0,05 (0,0059)	0,11 (0,0064)	0,20 (0,0071)	0,23 (0,0066)
2) CH ₃ CHO	0	0,20 (0,023)	0,42 (0,024)	0,77 (0,027)	0,86 (0,025)
3) CH ₃ ONO	0	0,17 (0,019)	0,465 (0,027)	1,20 (0,042)	1,48 (0,043)
4) CH ₃ ONO ₂	(+)	2,74 (0,312)	4,23 (0,243)	6,75 (0,237)	7,28 (0,210)
5) CH ₃ NO ₂	0	1,61 (0,184)	3,14 (0,180)	5,61 (0,196)	6,10 (0,176)
6) C ₂ H ₅ ONO	(+)	0,304 (0,035)	0,622 (0,036)	1,15 (0,040)	1,41 (0,040)
7) C ₂ H ₅ ONO ₂	0	0,81 (0,093)	1,54 (0,088)	2,56 (0,090)	2,79 (0,081)
8) C ₂ H ₅ NO ₂	0	1,04 (0,119)	2,17 (0,124)	4,03 (0,141)	4,63 (0,134)
-ΔNO ₂	0	26,6 (3,04)	55,9 (3,20)	93,1 (3,27)	106 (3,08)

(+) Verunreinigung im Äthylen. Bei gleicher Retentionszeit enthält das Äthylen in geringem Maße eine Verunreinigung, die bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

Tabelle 10:

Produktbildung und NO₂-Abnahme (μmol/l)
Quantenausbeute ϕ (in Klammern)

Experimentelle Bedingungen C				
Exp.-Nr.	77	78	79	80
t (min)	0,0	1,5	3,0	5,0
1) (CH ₂) ₂ O	0	0,05 (0,0049)	0,11 (0,0056)	0,20 (0,0060)
2) CH ₃ CHO	0	0,16 (0,016)	0,36 (0,018)	0,63 (0,019)
3) CH ₃ ONO	0	0,127 (0,013)	0,387 (0,019)	0,915 (0,028)
4) CH ₃ ONO ₂	(+)	2,76 (0,276)	5,04 (0,253)	8,58 (0,258)
5) CH ₃ NO ₂	0	1,58 (0,158)	3,24 (0,162)	5,48 (0,165)
6) C ₂ H ₅ ONO	(+)	0,200 (0,020)	0,509 (0,025)	0,892 (0,027)
7) C ₂ H ₅ ONO ₂	0	0,674 (0,068)	1,44 (0,072)	2,41 (0,072)
8) C ₂ H ₅ NO ₂	0	0,92 (0,092)	1,99 (0,100)	3,40 (0,103)
-ΔNO ₂		27,5 (2,77)	52,6 (2,65)	91,0 (2,75)

(+) Verunreinigung im Äthylen. Bei gleicher Retentionszeit enthält das Äthylen in geringem Maße eine Verunreinigung, die bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

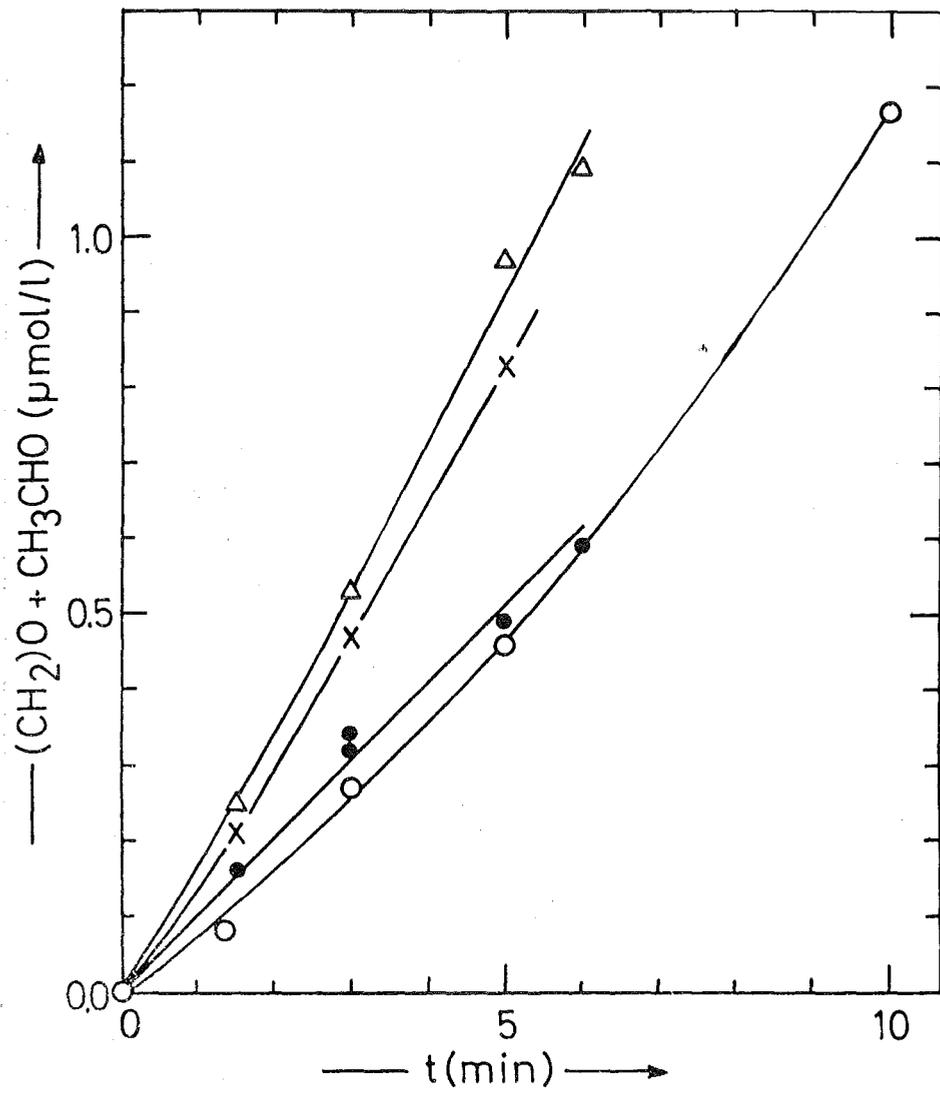


Abbildung 14: $(\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- Δ EB-B
- x EB-C

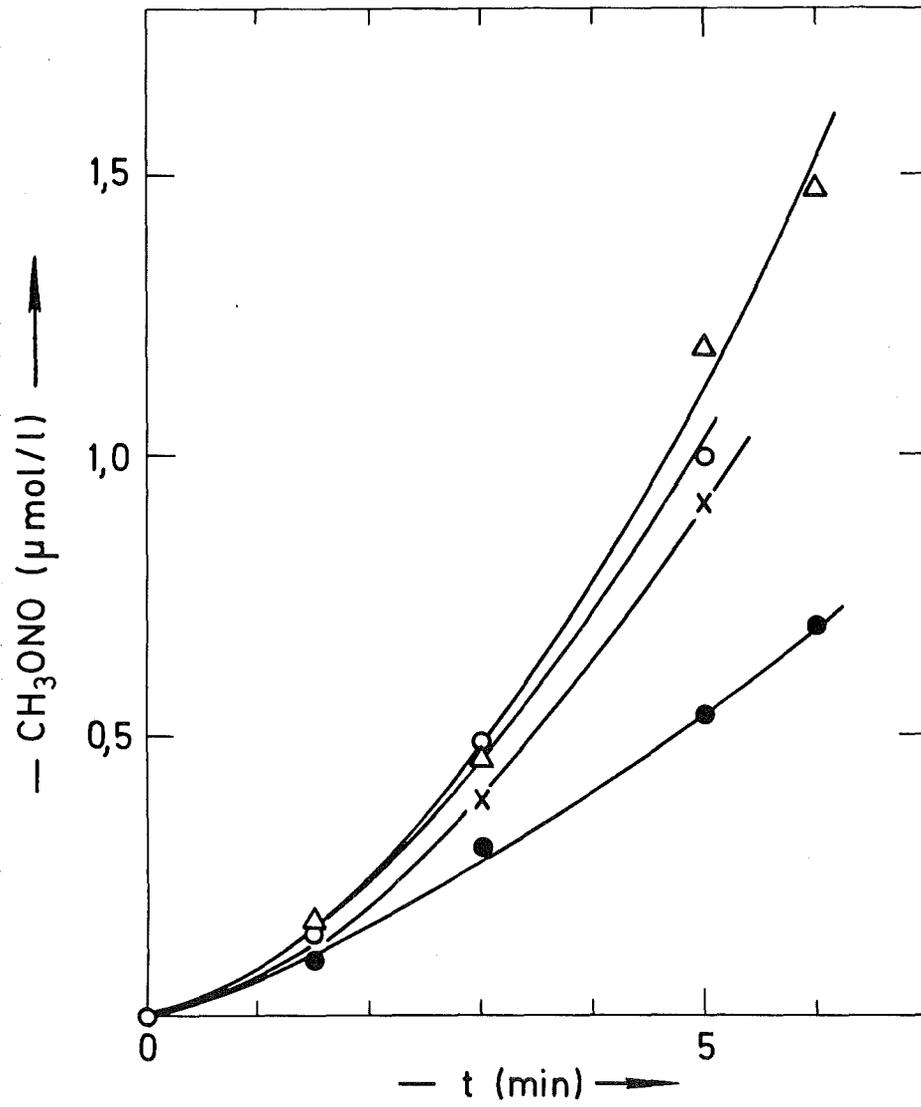


Abbildung 15: CH_3ONO -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- x EB-C

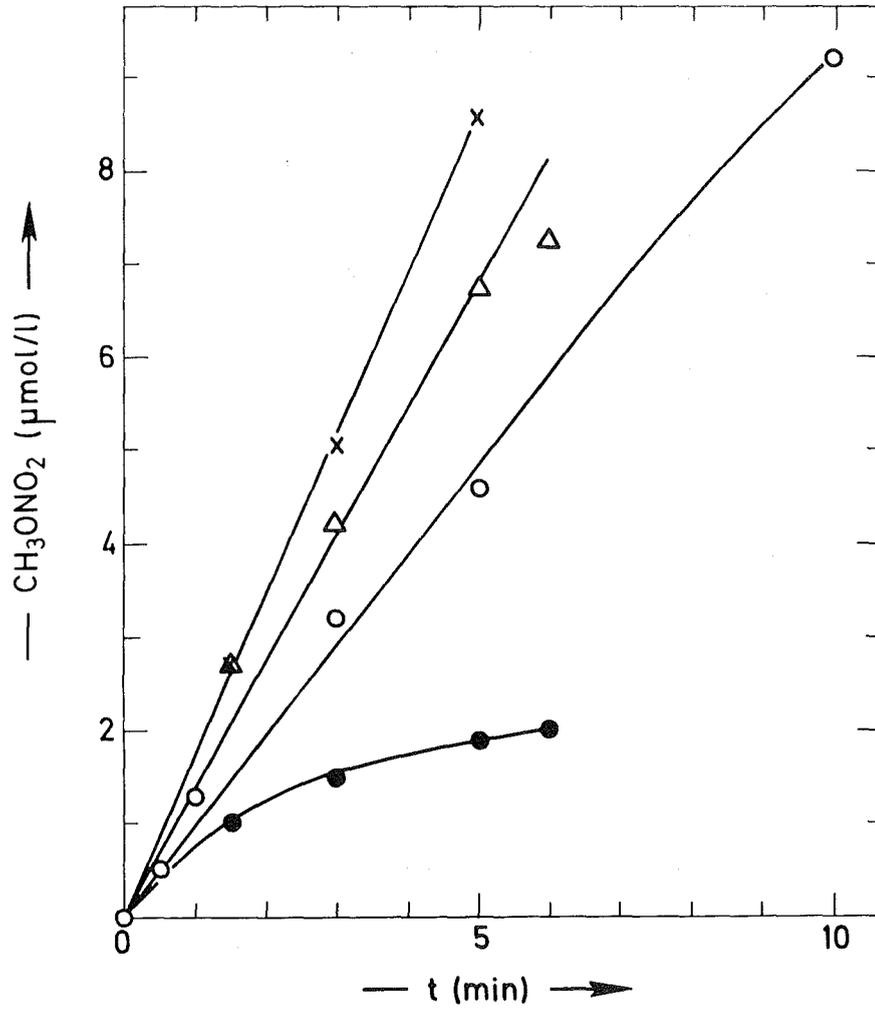


Abbildung 16: CH_3ONO_2 -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- Δ EB-B
- x EB-C

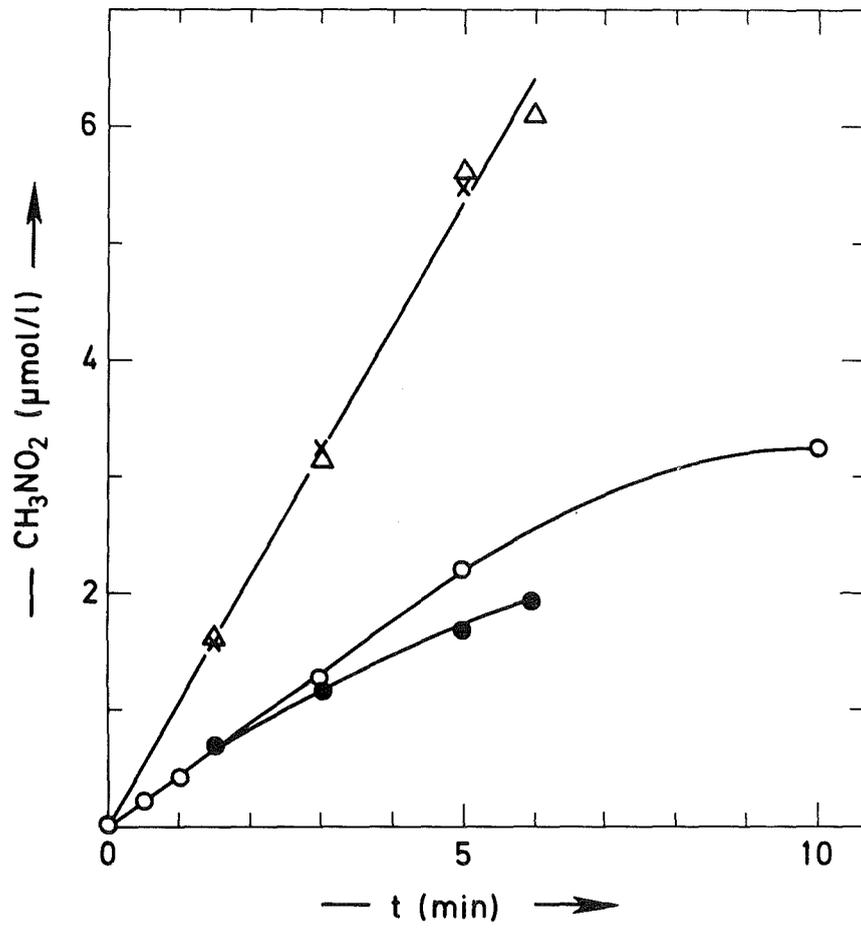


Abbildung 17: CH_3NO_2 -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- x EB-C

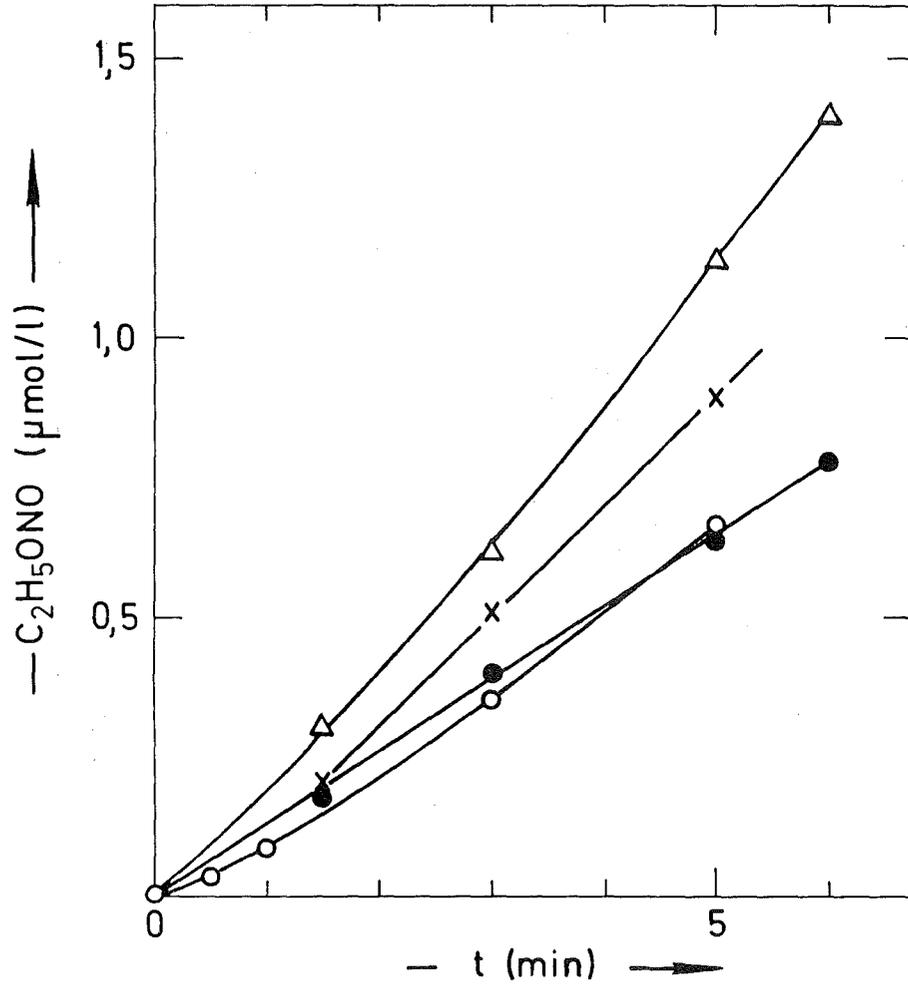


Abbildung 18: C_2H_5ONO -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- x EB-C

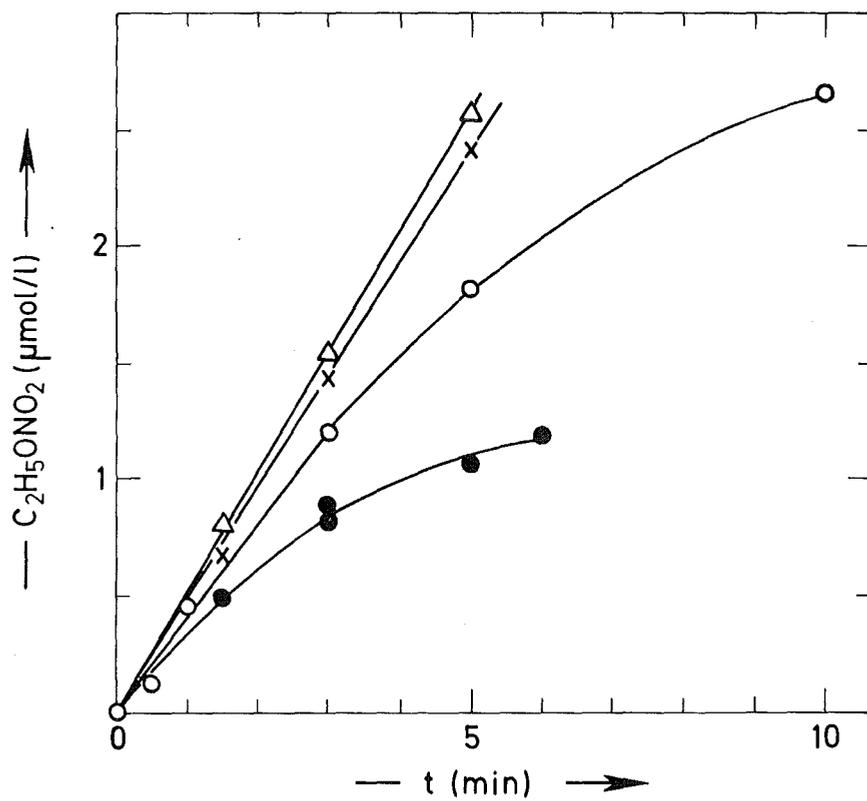


Abbildung 19: $C_2H_5ONO_2$ -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- × EB-C

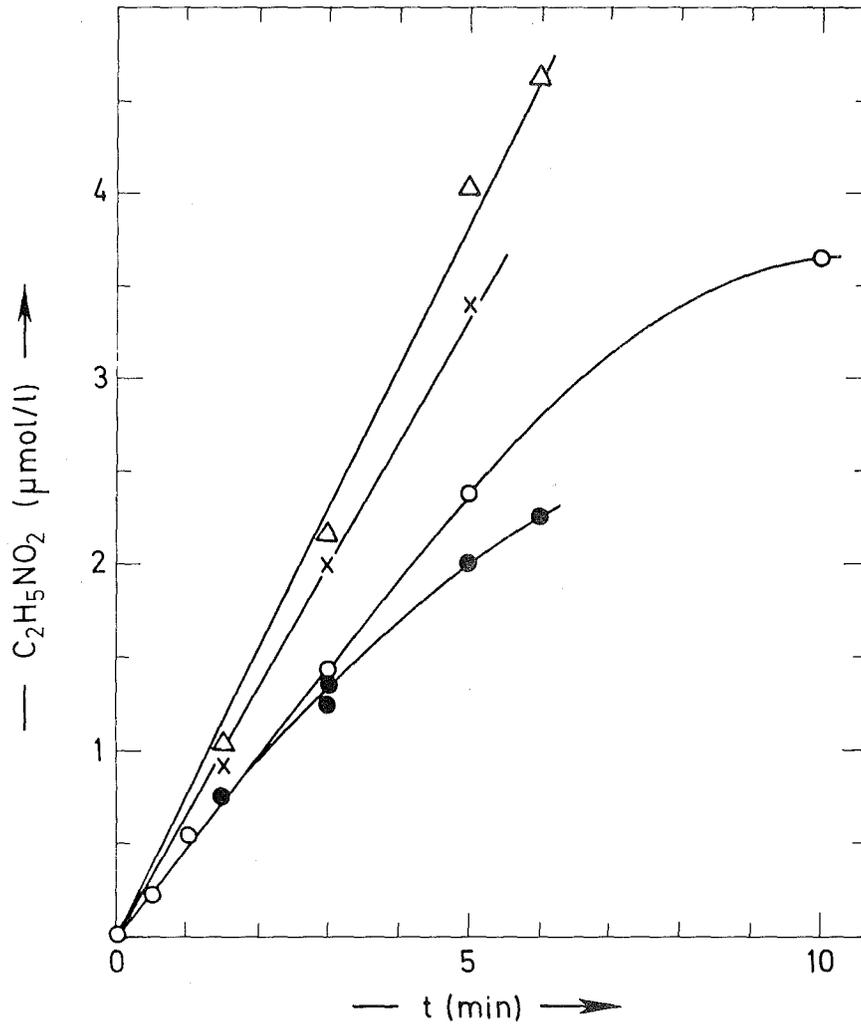


Abbildung 20: $C_2H_5NO_2$ -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- × EB-C

Tabelle 11: Trennung von Äthylenoxid und Acetaldehyd

Exp. Nr.	EB	t (min)	CH ₃ CHO (%)	(CH ₂) ₂ O (%)	(CH ₂) ₂ O/CH ₃ CHO
102	A	1,5	84,0	16,0	0,19
105	A	1,5	81,7	18,3	0,22
103	B	1,5	77,7	22,3	0,29
101	B	6,0	77,5	22,5	0,29
104	C	1,5	74,3	25,7	0,35

Wie schon erwähnt bildet sich n-Hexan bei den experimentellen Bedingungen B und C und Photolysezeiten länger als 3 min. Die n-Hexan-Bildung ist auf der folgenden Tabelle zu sehen.

Tabelle 12: n-Hexan-Bildung

EB	t (min)	n-Hexan (μ mol/l)
B	3,0	0,074
	5,0	0,29
	6,0	0,44
C	3,0	0,27
	5,0	0,43

Die Abhängigkeit der n-Hexan-Bildung von der Photolysezeit zeigt eindeutig, daß dieses Produkt nur durch sekundäre Reaktionen gebildet wird.

Tabelle 13 und Abbildung 21 beschreiben die CO-Bildung. Bei den experimentellen Bedingungen B, C und E ist die CO-Bildung der Belichtungszeit direkt proportional. Bei EB-A wird die Bildungsrate bei zunehmender Photolysezeit kleiner.

Die CO₂-Ergebnisse sind in Tabelle 14 und Abbildung 22 ersichtlich. Die

Tabelle 13:

CO-Bildung und NO₂-Abnahme (μmol/l)

CO- und (-NO₂)-Quantenausbeute

Exp.-Nr.	EB	(min)	CO (μmol/l)	Φ(CO)	-ΔNO ₂ (Φmol/l)	Φ(-NO ₂)	
24	A	0	0		0		
20		3,0	3,44	0,40	25,8	3,02	
28				3,47	0,38	27,1	2,97
21		5,0	5,20	0,37	42,1	2,99	
27		7,5	7,49	0,36	55,7	2,64	
22		10,0	9,26	0,34	68,3		
49	E	3,0	5,82		46,2		
50		5,0	8,80		73,7		
51		7,5	13,0		104		
38	B	3,0	6,43	0,37	47,4	2,74	
39		5,0	10,38	0,36	84,3	2,94	
40		7,5	15,55	0,36	122	2,82	
44	C	3,0	4,92	0,25	55,5	2,78	
45		5,0	8,56	0,26	92,4	2,78	
46		7,5	12,33	0,25	138	2,78	
47		10,0	17,05	0,26	185		

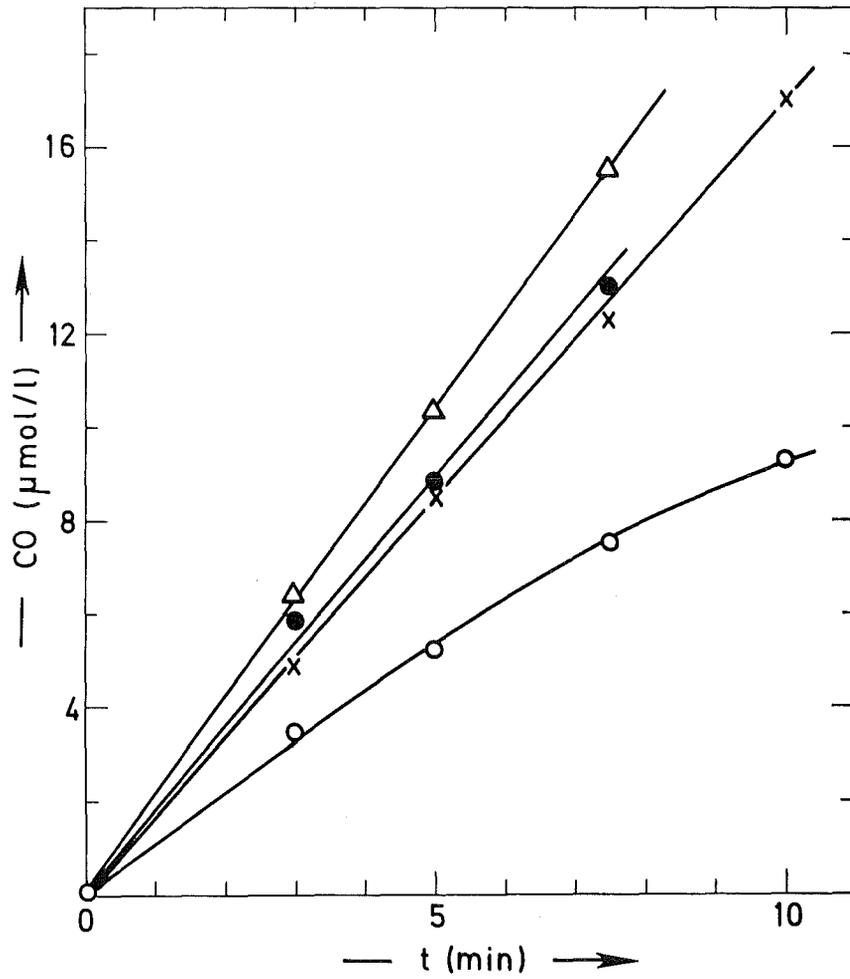


Abbildung 21: CO-Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-A
- EB-E
- △ EB-B
- × EB-C

Tabelle 14:

CO₂-, N₂O-Bildung und NO₂-Abnahme
 CO₂-, N₂O- und -(NO₂)-Quantenausbeute

Exp.-Nr.	EB	t (min)	CO ₂ (μmol/l)	φ(CO ₂)	N ₂ O (μmol/l)	φ(N ₂ O)	-ΔNO ₂ (μmol/l)	φ(-NO ₂)
35	A	0	3,43		0		0	
36			3,54		0		0	
34		1,5	4,82	0,29	0,13	0,028	16,2	3,50
29		3,0	5,08	0,17			32,5	3,53
33			5,32	0,21	0,17	0,019	31,9	3,64
37		5,0	6,66	0,22	0,52	0,037	47,5	3,35
30		5,5	6,94				50,0	
31		7,5	7,42	0,20	0,70	0,035	61,3	
32		10,0	7,48	0,15	0,87	0,032	73,7	
58	B	0	4,43		0		0	
55		3,0	16,1		0,54	0,031	51,0	2,96
56			7,78	0,19	0,47	0,028	56,8	3,27
53		5,0	10,0	0,20			87,6	3,08
54		7,5	12,9	0,20	1,27	0,030	134	
57		10,0	14,4	0,18	1,12	0,020	172	
60	C	0	7,14		0		0	
62		1,5	9,11	0,20			28,0	2,82
61		3,0	12,3	0,26	0,43	0,022	56,7	2,86
64			11,7	0,23	0,41	0,021	57,2	2,88
59		5,0	12,8	0,17	0,63	0,019	91,0	2,75
63			13,8	0,20	0,63	0,019	91,0	2,75
65		7,5	15,8	0,17	0,87	0,017	153	

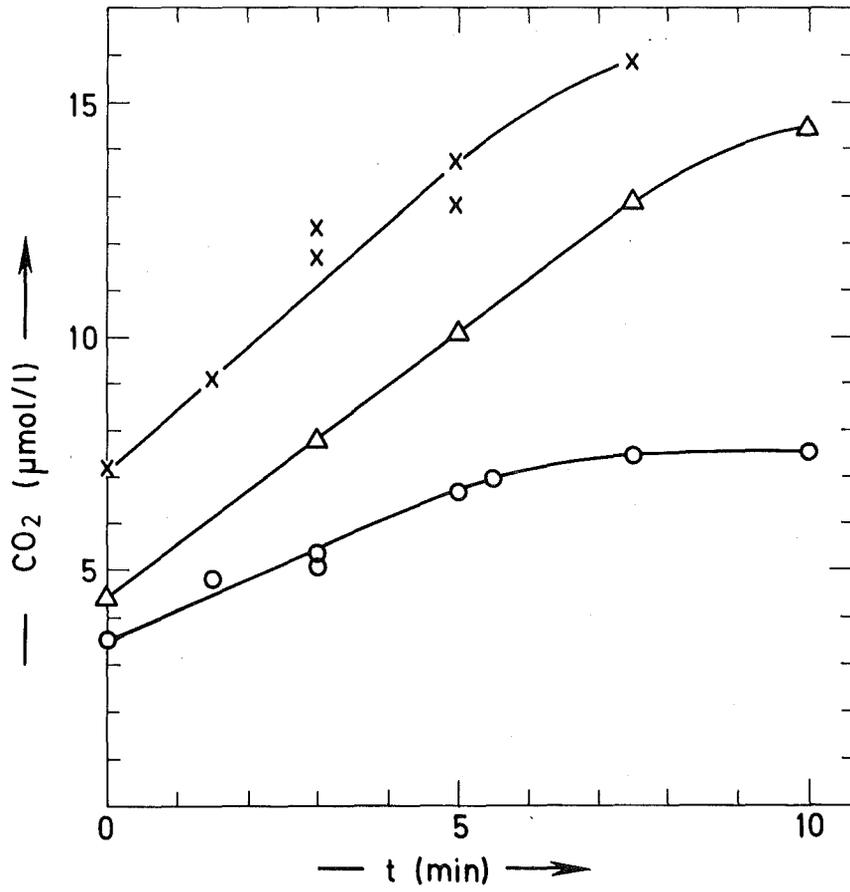


Abbildung 22: CO₂-Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

o EB-A

Δ EB-B

x EB-C

CO₂-Bildungsrate wird bei den EB-A und Belichtungsdauern länger als 7,5 min beinahe null.

In einer Blindprobe wurde auch CO₂ gemessen. Es konnte festgestellt werden, daß CO₂ sowohl als Verunreinigung vom C₂H₄ als auch vom NO₂ vorhanden ist. Es wird daher nicht durch Dunkelreaktion gebildet. Dieses wird weiterhin durch Betrachtung der Abbildung 22 verdeutlicht. Wäre die CO₂-Verunreinigung nur in C₂H₄ enthalten, dann müßten die Kurven den gleichen Ordinatenabschnitt aufweisen. Andererseits, wäre das CO₂ nur als Verunreinigung des NO₂ vorhanden, dann wäre zu erwarten, daß der Ordinatenabschnitt dem NO₂-Partialdruck proportional sein müßte. In der Tat trifft weder das eine noch das andere zu.

In Tabelle 14 und Abbildung 23 ist die N₂O-Bildung angegeben. Obwohl diese Messungen aufgrund der sehr kleinen Peakflächen mit einem großen Fehler behaftet sind, scheint die N₂O-Bildungsrate bei den experimentellen Bedingungen A, B und C bis zu 7,5 min Photolysezeit konstant zu bleiben.

Die NO-Ergebnisse sind in Tabellen 15 und 16 und in Abbildung 24 zusammengestellt. Bei den experimentellen Bedingungen A und B nimmt diese Bildungsrate für Photolysezeiten größer als 3 min ab.

Die NO-Bildung wurde außerdem für die Photolyse von reinem NO₂ (Tab. 16), dessen Anfangskonzentrationen von $1,33 \cdot 10^{-4}$, $4,03 \cdot 10^{-4}$ und $7,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l den NO₂-Partialdrücken in den NO₂/C₂H₄-Versuchen mit den experimentellen Bedingungen A, B und C entsprechen, gemessen. Ein Vergleich der in diesen Versuchen gemessenen NO₂-Abnahme mit der NO-Bildung zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung, obwohl für die beiden Messungen unterschiedliche analytische Methoden verwendet wurden.

Die größte Abweichung trat bei $(\text{NO}_2) = 7,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l ein. Hier liegt die NO₂-Abnahme etwa 9 % unter der NO-Bildung.

Die Formaldehyd-Bildung ist in Tabelle 17 und in Abbildung 25 angegeben. Eine leichte Abnahme der Bildungsrate mit der Photolysezeit ist bei den experimentellen Bedingungen C am deutlichsten erkennbar.

Tabelle 18 zeigt die Sauerstoffbildung. Da die Sauerstoffmengen verhältnismäßig gering ist und außerdem aufgrund der in 2.3.6.b erwähnten Schwierigkeiten schwer zu bestimmen ist, ließ sich die O₂-Bildung nur bei der längsten in diesen Experimenten verwendeten Belichtungszeit messen. Die Streuung der Meßdaten ist aus den Ergebnissen in Tabelle 18 ersichtlich.

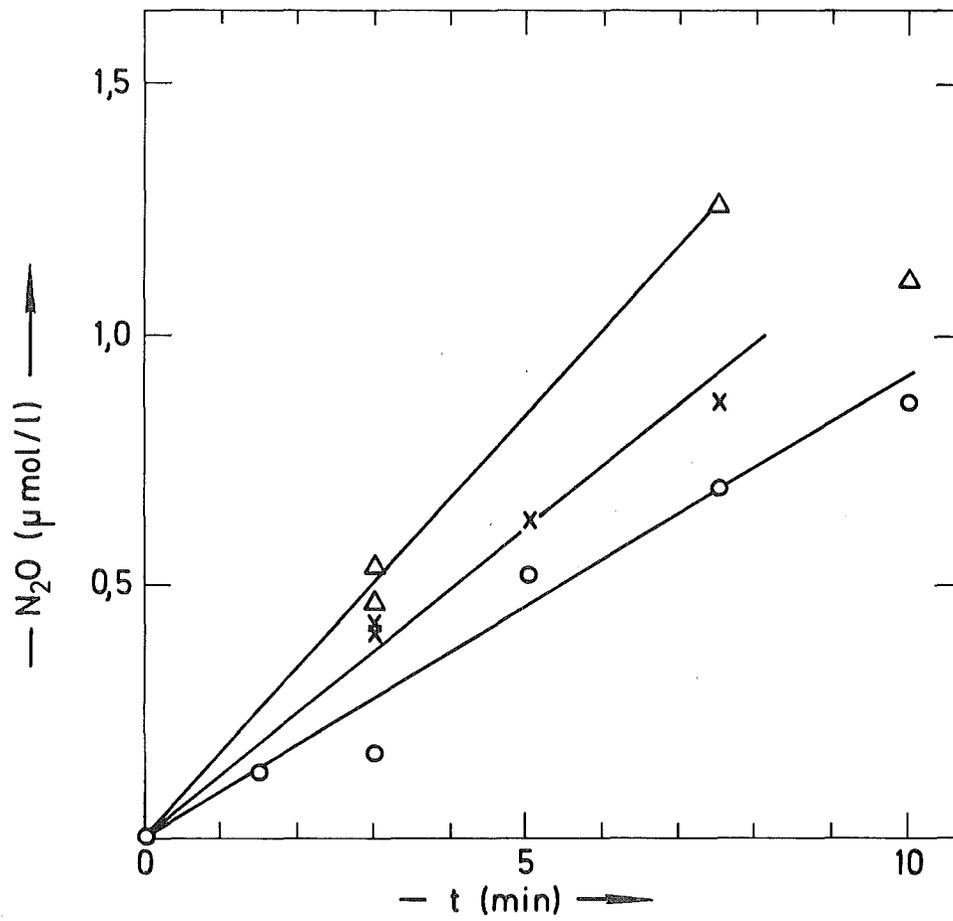


Abbildung 23: N₂O-Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- o EB-A
- Δ EB-B
- x EB-C

Tabelle 15:

NO-Bildung und NO₂-Abnahme

NO- und (-NO₂)-Quantenausbeute

Exp.-Nr.	EB	t (min)	m _p ⁺ (mm/mbar)	F _{NO} ⁺⁺ (μmol/l mm/mbar)	NO (μmol/l)	ΔNO (μmol/l)	Φ(NO)	-ΔNO ₂ (μmol/l)	Φ(-NO ₂)
108	A	0	0,122	21,9	2,68	0		0	
109		1,5	0,654		14,35	11,7	2,12	21,5	3,91
106		3,0	1,165		25,57	22,9	2,07	42,7	3,86
107		5,0	1,593		34,95	32,3	1,81	60,8	3,42
114	B	0	0,227	20,5	4,65	0		0	
112		1,5	1,354		27,79	23,1	2,02	32,3	2,81
113		3,0	2,442		50,12	45,5	1,98	75,7	3,30
115		5,0	3,637		74,65	70,0	1,84	123	3,22
122	C	0	0,418	24,0	10,05	0		0	
121		1,5	1,512		36,35	26,3	2,04	38,4	2,77
123		3,0	2,389		57,47	47,4	1,84	77,6	2,78
124		5,0	3,808		91,59	81,5	1,89	130	2,80

+ Signalthöhe/Gesamtdruck im Eichvolumen des Ströhleinventils

++ Eichfaktor aus Tab.

Tabelle 16:

NO-Bildung und NO₂-Abnahme bei der Photolyse von reinem NO₂

Exp.-Nr.	NO ₂ mol/l	t (min)	m _p ⁺ (mm/mbar)	F _{NO} ⁺⁺ (μmol/l mm/mbar)	NO (μmol/l)	ΔNO (μmol/l)	-ΔNO ₂ (μmol/l)
128	1,33·10 ⁻⁴	3,0	0,992	22,9	22,71	20,0	20,1
129	4,03·10 ⁻⁴	3,0	2,073	22,9	47,42	42,8	43,2
125	7,25·10 ⁻⁴	3,0	2,235	24,0	53,76	43,7	40,4

+ Signalhöhe/Gesamtdruck im Eichvolumen des Ströhleinventils

++ Eichfaktor aus Tab. 3

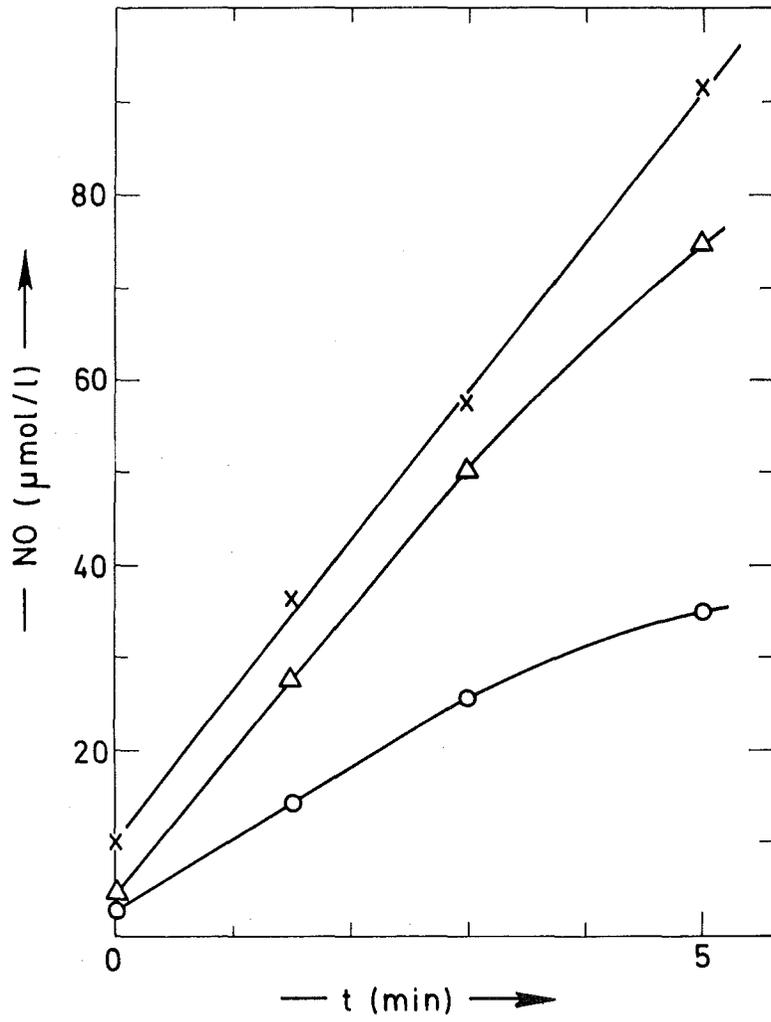


Abbildung 24: NO-Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- o EB-A
- Δ EB-B
- x EB-C

Tabelle 17:

CH₂O-Bildung und NO₂-Abnahme
 CH₂O- und -(NO₂)-Quantenausbeute

Exp.-Nr.	EB	t (min)	CH ₂ O (μmol/l)	Φ(CH ₂ O)	-ΔNO ₂ (μmol/l)	Φ(-NO ₂)	
149	A	0	0		0		
150		3,0	1,70	0,16	42,0	4,04	
151				1,37	0,13	43,3	4,00
152		5,0	2,31	0,14	60,1	3,63	
153				2,22	0,13	61,3	3,65
154	B	0	0		0		
155		3,0	2,51	0,11	72,0	3,14	
157				2,42	0,11	79,5	3,47
156		5,0	3,96	0,10	115	3,01	
158				4,19	0,11	117	3,06
159	C	0	0		0		
162		3,0	2,76	0,11	80,4	2,89	
164				2,73	0,11	81,8	2,97
161		5,0	3,75	0,087	131	2,85	
163				3,59	0,084	123	2,67

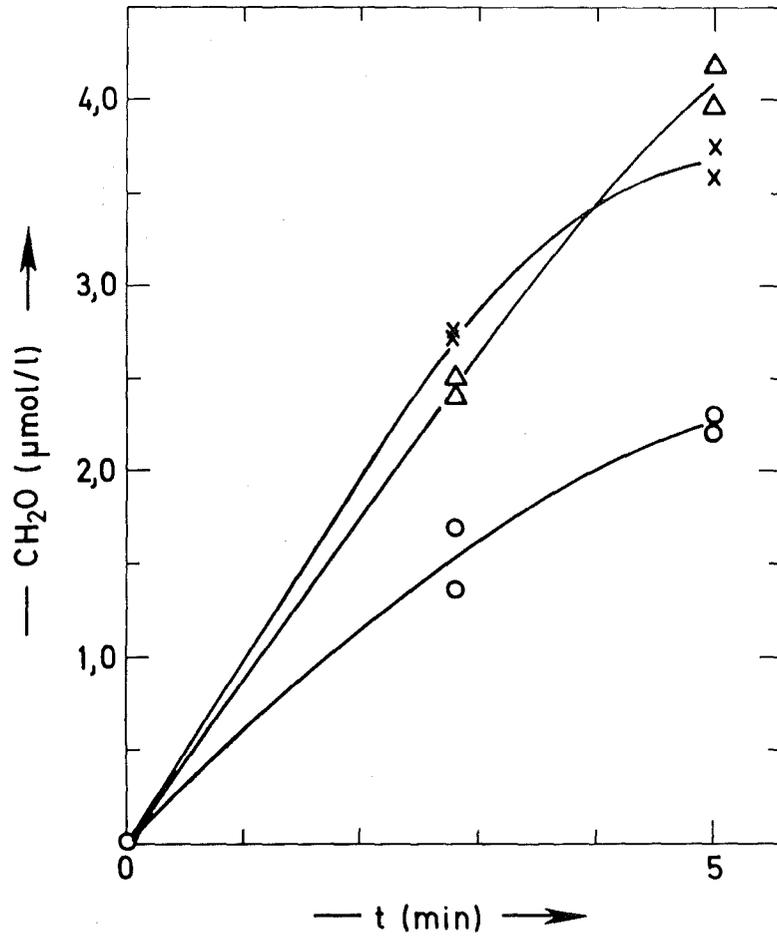


Abbildung 25: CH_2O -Bildung in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- o EB-A
- Δ EB-B
- x EB-C

Tabelle 18: Sauerstoff-Bildung
Sauerstoff-Quantenausbeute

Exp.-Nr.	EB	t (min)	O ₂ μmol/l	φ(O ₂)
139	A	5,0	0,65	0,046 } 0,028
140			0,16	
136	B	5,0	0,92	0,032 } 0,042
143			1,52	
138	C	5,0	3,00	0,090 } 0,095
141			3,42	

3.2.0. Die Bestimmung der Quantenausbeute

Definiert wird die gesamte Quantenausbeute als das Verhältnis zwischen der Anzahl der in der Zeiteinheit umgesetzten Moleküle und der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtquanten.

Sie ist durch die Gleichung

$$\phi(x) = \frac{d(x)/dt}{I_a} \quad (1)$$

gegeben.

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist I_a gleich $\frac{I_0}{l} (1 - 10^{-\epsilon c l})$, wobei I_0 der einfallende Lichtstrom (Einstein/cm² min), l die Länge der Reaktionszelle (cm), ϵ der molare Extinktionskoeffizient (mol/cm³) und c die Konzentration der absorbierenden Substanz (mol/cm³) sind.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Bedingungen ändert sich das absorbierte Licht pro Zeiteinheit während der Photolyse, da eine beachtliche Menge von NO₂ photolytisch und chemisch verbraucht wird.

Für eine gewisse Photolysezeit t ist die Gesamtzahl der absorbierten Quanten durch die Gleichung

$$\int_0^t I_a dt = \frac{I_o}{I} \int_0^t (1 - 10^{-\epsilon c l}) dt \quad (2)$$

gegeben.

Wie schon erwähnt, wurde bei Photolysezeiten bis zu 7,5 min experimentell beobachtet, daß die Extinktion ($E = -\epsilon c l$) während der Photolyse sowohl von reinem NO_2 als auch von $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Mischungen linear nach der Gleichung

$$E'_t = m t + E_o \quad (3)$$

(m = Steigung)

von der Belichtungszeit t abhängig ist. Durch Einsetzen von (3) in (2) und Integrieren zwischen $t = 0$ und $t = t$ ergibt sich

$$I_a t = \frac{I_o}{I} \left(t + \frac{1}{2,303 m} \left(\frac{1}{10^{E_o}} - \frac{1}{10^{E_t}} \right) \right) = \frac{I_o}{I} F \quad (4)$$

wobei F den Ausdruck in eckigen Klammern darstellt.

Demzufolge ist die Quantenausbeute einer Substanz X durch die Gleichung

$$\phi(x) = \frac{\Delta x}{\frac{I_o}{I} F} \quad (5)$$

beschrieben.

Die Zahl der einfallenden Lichtquanten wurde durch Aktinometrie bestimmt. Als Aktinometer diente die Photolyse von reinem NO_2 , wobei NO_2 -Konzentrationen und Photolysezeiten verwendet wurden, die den $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolysebedingungen entsprachen. Folglich ist die gesamte NO_2 -Quantenausbeute für die Photolyse von reinem NO_2 mit der Gleichung

$$\phi'(-\text{NO}_2) = \frac{\Delta \text{NO}_2'}{\frac{I_o}{I} F'} \quad (6)$$

zu ermitteln ^{+) .}

^{+) Die in Gleichungen (6), (7) und (8) mit einem ' gekennzeichnete ϕ -, ΔNO_2 - und F -Werte wurden aus den Photolysen von reinem NO_2 erhalten.}

Setzt man $\phi'(-\text{NO}_2) = 1,92$ ⁺⁾ (Hampson et al. (1973)) und $l = 13$ cm (Länge der Reaktionszelle) ergibt sich für die erste verwendete Hg-Lampe ein Wert von $I_0 = (9,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$ Einstein/cm² min und für die zweite Hg-Lampe $I_0 = (11,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-8}$ Einstein/cm² min (s. Diskussion). Die angegebenen Fehler sind maximale Abweichungen.

Obwohl mit den I_0 -Werten und Gleichung (5) $\phi(x)$ errechnet werden kann, wurde es für genauer gehalten, die Gleichung (6) in (5) einzusetzen und die Berechnung für jede Photolysezeit durchzuführen (s. unten). Somit wird die Quantenausbeute eines beliebigen Produktes sowohl als auch der bei den $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolysen gemessenen NO_2 -Abnahme, durch die Gleichung

$$\phi(x) = \frac{\Delta x}{\Delta \text{NO}_2'} \phi'(-\text{NO}_2) \frac{F'}{F} \quad (7)$$

wiedergegeben.

Die Quantenausbeuten in Tabellen 7-10, 13-15 und 17 wurden mit den Δx -, $\Delta \text{NO}_2'$ -, F - und F' -Werten für die jeweilige Photolysezeit berechnet ⁺⁺⁾.

Da die aktinometrische Substanz und das Gas, das durch Lichtabsorption die Photoreaktion in Gang setzt, beide in derselben Anfangskonzentration vorhanden sind, sind Absorption, Reflektion und Streuung des Lichtes in der Reaktionszelle während der Aktinometrie und der $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse gleich. Das heißt, das Verhältnis zwischen absorbiertem und einfallendem Licht ist gleich. Ferner, wie schon erwähnt, wurde das einfallende Licht I_0 für jede Hg-Lampe konstant gehalten, wodurch die Zahl der absorbierten Lichtquanten auch gleich blieb. Auf diese Weise lassen sich die Fehler, die durch eine nicht völlig gleichmäßige Ausleuchtung der Zelle und die optisch relativ dicke bestrahlte Schicht entstehen, vermindern bzw. verhindern.

Die oben beschriebene Arbeitsmethode erfüllt die Voraussetzungen für die Anwendung der Claesson'schen Gleichung, die von Calvert und Pitts (1966) für Quantenausbeuteberechnung empfohlen wird und bei den hier verwendeten Arbeitsbedingungen wie folgt lautet:

⁺⁾ Dieser Wert wurde von den Autoren empfohlen. Die maximal beobachteten Abweichungen lagen bei etwa ± 5 %.

⁺⁺⁾ Die Korrektur der Quantenausbeute bei EB-C ist in 3.1.1. erläutert.

$$\phi(x) = \frac{\Delta x}{\Delta \text{NO}_2} \phi'(-\text{NO}_2) . \quad (8)$$

Daher kann der Faktor $\frac{F'}{F}$ in Gleichung (7) als eine Korrektur der Claesson'sche Gleichung für die unterschiedliche NO_2 -Abnahme bei reinem NO_2 - und $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse verstanden werden. Da der dadurch entstandene Unterschied zwischen dem während der Aktinometrie absorbierten Licht und dem bei der $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse nicht zu groß ist, beträgt diese Korrektur höchstens 1,22 für die EB-D und $t = 6$ min. Für EB-B und EB-C ist sie beinahe eins.

In Tabelle 19 sind die Quantenausbeuten übersichtlich zusammengefaßt. Im Falle der Quantenausbeute von CH_3ONO , CH_3ONO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ und CO (nur bei den EB-A), die eine deutliche Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit zeigen, sind die auf Photolysezeit Null extrapolierten Quantenausbeuten aufgetragen worden. Im Falle der anderen Produkte wurde ein Mittelwert berechnet.

Für die NO_2 -Abnahme liegen bei den EB-A 18, bei den EB-B 17 und bei den EB-C 18 Messungen vor. Aus diesem Grund war es möglich neben dem Mittelwert auch die Standardabweichung zu berechnen.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Quantenausbeute

	Experimentelle Bedingungen			
	D	A	B	C
1. $\phi((\text{CH}_2)_2\text{O})$	} 0,068	0,005	0,006	0,005
2. $\phi(\text{CH}_3\text{CHO})$		0,026	0,024	0,017
3. $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$	0,010	0,012	0,010	0,006
4. $\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)$	0,46	0,45	0,33	0,29
5. $\phi(\text{CH}_3\text{NO}_2)$	0,25	0,16	0,18	0,16
6. $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO})$	0,08	0,022	0,032	0,018
7. $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2)$	0,17	0,15	0,088	0,071
8. $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$	0,28	0,18	0,13	0,098
9. $\phi(\text{CO})$		0,41	0,37	0,25
10. $\phi(\text{CO}_2)$		0,21	0,20	0,20
11. $\phi(\text{N}_2\text{O})$		0,033	0,029	0,020
12. $\phi(\text{NO})$		2,10	2,00	1,87
13. $\phi(\text{O}_2)$		0,028	0,042	0,095
14. $\phi(\text{CH}_2\text{O})$		0,13	0,11	0,096
$\phi(-\text{NO}_2)$	3,16	$3,42 \pm 0,38$	$3,08 \pm 0,19$	$2,79 \pm 0,08$

4.0.0. Diskussion

In der Diskussion werden zuerst die abgebauten Reaktanden mit den entstandenen Produkten verglichen. Eine solche Stoffbilanz bringt folgende Vorteile mit sich:

1. Sie stellt ein Maß für die Vollständigkeit der Produkterfassung dar.
2. Sie ist völlig unabhängig von dem Reaktionsmechanismus .
3. Sie ist aufschlußreich bei der Interpretation des gesamten Reaktionsverlaufes.

Darauf folgend wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und die einzelnen Prozesse im Detail betrachtet.

Der gesamte Reaktionsmechanismus ist in Anhang 6 zusammengestellt.

4.1.0. Die gesamten Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanzen

Von den Autoren, die sich mit der Untersuchung der photolytischen $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Reaktion befaßten, unternahmen im wesentlichen nur Jaffe und Keith (1968) eine Bestimmung von Reaktionsprodukten (CO_2 , C_2H_2 , $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3NO_2 , CH_3ONO_2), ohne jedoch die für die Aufstellung einer möglichst vollständigen Stoffbilanz wichtigen Anteile NO , Äthylverbindungen und O_2 erfaßt zu haben. In der vorliegenden Arbeit wurde besonderer Wert auf die Erfassung aller entstehenden Produkte gelegt, um ein besseres Verständnis der möglichen Radikalreaktionen gewinnen zu können. Aufgrund der hier verwendeten Druckverhältnisse ($(\text{C}_2\text{H}_4) \gg (\text{NO}_2)$) mußten die direkten Stoffbilanzen auf Stickstoff- und Sauerstoff beschränkt werden, da die C_2H_4 -Abnahme zu gering war. Unter Berücksichtigung der C-Atome in den bestimmten Produkten ist allerdings eine indirekte H- Bilanz möglich.

Die durchgeführten N-, O- und H-Bilanzen werden im Folgenden diskutiert.

4.1.1. Die Stickstoffbilanz

Stickstoffbilanzen für eine Reihe von Versuchsbedingungen sind in Tabellen 20, 21 und 22 zu sehen. Die angegebene prozentuale Produktbildung (P-Bildung) ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der chemischen Ausbeute eines Produktes und der NO_2 -Abnahme während des Versuches, in dem dieses Produkt

Tabelle 20: Produktausbeuten bezogen auf die NO₂-Abnahme und Stickstoff- und Sauerstoff-Bilanz (in % ΔNO₂)
 Experimentelle Bedingungen A

Belichtungszeit	t = 1,5 min			t = 3,0 min			t = 5,0 min		
	Produkt	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz
Äthylenoxid	0,16		0,08	0,18		0,09	0,18		0,09
Acetaldehyd	0,90		0,45	0,96		0,48	0,95		0,48
Methylnitrit	0,65	0,65	0,65	1,14	1,14	1,14	1,65	1,65	1,65
Methylnitrat	13,9	13,9	20,85	13,5	13,5	20,3	11,3	11,3	17,0
Nitromethan	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Äthylnitrit	1,23	1,23	1,23	1,49	1,49	1,49	1,64	1,64	1,64
Äthylnitrat	6,64	6,64	9,96	5,08	5,08	7,62	4,45	4,45	6,68
Nitroäthan	5,9	5,9	5,9	6,0	6,0	6,0	5,8	5,8	5,8
Kohlenmonoxid	14,3		7,2	13,0		6,5	12,4		6,2
Kohlendioxid	8,3		8,3	5,3		5,3	6,7		6,7
di-Stickstoffoxid	0,85	1,7	0,43	0,86	1,72	0,43	0,97	1,94	0,49
Stickstoffmonoxid	54,2	54,2	27,1	53,6	53,6	26,8	53,1	53,1	26,6
Sauerstoff	(0,98)		0,98	(0,98)		0,98	0,98		0,98
Formaldehyd	(3,6)		1,8	3,6		1,8	3,7		1,9
Total		89,6	90,3		87,9	84,3		85,3	82,7

Tabelle 21: Produktausbeuten bezogen auf die NO₂-Abnahme und Stickstoff- und Sauerstoff-Bilanz (in % ΔNO₂)

Experimentelle Bedingungen B

Belichtungszeit Produkt	t = 1,5 min			t = 3,0 min			t = 5,0 min		
	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz
Äthylenoxid	0,19		0,10	0,20		0,10	0,22		0,11
Acetaldehyd	0,75		0,38	0,75		0,38	0,83		0,41
Methylnitrit	0,64	0,64	0,64	0,83	0,83	0,83	1,29	1,29	1,29
Methylnitrat	10,3	10,3	15,5	7,57	7,57	11,4	7,45	7,45	11,2
Nitromethan	6,05	6,05	6,05	5,62	5,62	5,62	6,02	6,02	6,02
Äthylnitrit	1,14	1,14	1,14	1,11	1,11	1,11	1,24	1,24	1,24
Äthylnitrat	3,04	3,04	4,56	2,76	2,76	4,14	2,75	2,75	4,12
Nitroäthan	3,91	3,91	3,91	3,88	3,88	3,88	4,33	4,33	4,33
Kohlenmonoxid	12,5		6,25	13,6		6,8	12,3		6,2
Kohlendioxid	6,46		6,46	5,9		5,9	6,4		6,4
di-Stickstoffoxid	0,80	1,60	0,40	0,95	1,90	0,48	0,96	1,92	0,48
Stickstoffmonoxid	71,7	71,7	35,9	60,1	60,1	30,1	56,8	56,8	28,4
Sauerstoff	(1,44)		1,44	(1,44)		1,44	1,44		1,44
Formaldehyd	(3,48)		1,74	3,48		1,74	3,52		1,76
Total		98,4	84,5		83,8	73,9		81,8	73,4

Tabelle 22: Produktausbeuten bezogen auf die NO₂-Abnahme und Stickstoff- und Sauerstoff-Bilanz (in % ΔNO₂)
 Experimentelle Bedingungen C

Belichtungszeit	t = 1,5 min			t = 3,0 min			t = 5,0 min		
	Produkt	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz	O-Bilanz	P-Bildung	N-Bilanz
Äthylenoxid	0,18		0,09	0,21		0,11	0,22		0,11
Acetaldehyd	0,58		0,29	0,68		0,34	0,69		0,35
Methylnitrit	0,46	0,46	0,46	0,74	0,74	0,74	1,01	1,01	1,01
Methylnitrat	10,1	10,1	15,1	9,61	9,61	14,4	9,42	9,42	14,1
Nitromethan	5,76	5,76	5,76	6,16	6,16	6,16	6,02	6,02	6,02
Äthylnitrit	0,73	0,73	0,73	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98
Äthylnitrat	2,47	2,47	3,70	2,74	2,74	4,10	2,65	2,65	3,98
Nitroäthan	3,35	3,35	3,35	3,79	3,79	3,79	3,74	3,74	3,74
Kohlenmonoxid	9,06		4,03	8,87		4,44	9,24		4,62
Kohlendioxid	7,02		7,02	8,59		8,59	6,84		6,84
di-Stickstoffoxid	0,66	1,31	0,33	0,65	1,29	0,32	0,68	1,36	0,34
Stickstoffmonoxid	68,5	68,5	34,2	61,2	61,2	30,6	62,5	62,5	31,2
Sauerstoff	(3,5)		3,5	(3,5)		3,5	3,5		3,5
Formaldehyd	(3,38)		1,69	(3,38)		1,69	2,89		1,45
Total		92,6	80,9		86,5	79,7		87,7	78,3

gemessen wurde. Die Summe dieser Prozente, gewichtet für den N-Gehalt jedes stickstoffhaltigen Produktmoleküls müßte gleich 100 sein, wenn alle Produkte erfaßt worden wären. Eine Betrachtung der Ergebnisse zeigt, daß trotz der Vielzahl an verwendeten analytischen Methoden eine gute Erfassung der Produkte (meistens besser als 85 %) erreicht worden ist.

Da in keinen Fall die Produktsumme größer als die NO_2 -Abnahme ist, weist die Bilanz ein N-Defizit auf. Eine Verbindung, die den fehlenden Stickstoff erklären könnte, ist HNO_2 . Nimmt man an, daß diese die einzige fehlende stickstoffhaltige Verbindung ist, dann kann das N-Defizit der HNO_2 -Bildung gleichgesetzt werden.

4.1.2. Die Sauerstoffbilanz

Ein weiterer Test ergibt sich aus der Sauerstoffbilanz, die auch in Tabellen 20, 21 und 22 angegeben ist. In diesen Fällen wurde die prozentuale Produktbildung auf den O_2 -Gehalt des entsprechenden Produktmoleküls bezogen. Ähnlich wie bei der N-Bilanz ist auch hier in allen Fällen ein O-Defizit (bis zu 26 %) festzustellen. Diese Bilanzierung unterstützt die Annahme, daß ein (z.B. HNO_2) oder mehrere Produkte nicht erfaßt worden sind.

4.1.3. Die Wasserstoffbilanz

Die H-Bilanz unterscheidet sich von den vorhergehenden Bilanzierungen dadurch, daß hier eine Annahme notwendig ist: Es wurde vorausgesetzt, daß alle kohlenstoffhaltigen Produkte, deren Moleküle ein anderes C/H-Verhältnis als das Äthylenmolekül aufweisen, erfaßt worden sind. Es kann nämlich davon ausgegangen werden, daß das Verhältnis $\text{C}/\text{H} = 1/2$ des Äthylens in den Produkten wieder auftreten muß.

Die H-Bilanz wurde aus den P-Bildungs-Werten der Tabellen 20, 21 und 22 errechnet, und als H-Defizit in Tabelle 23 aufgetragen.

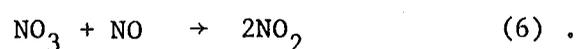
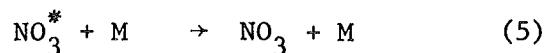
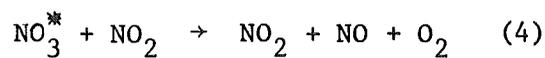
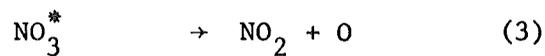
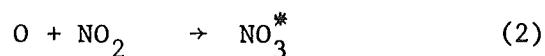
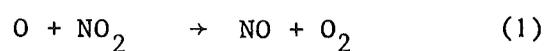
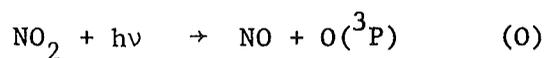
Die H-Bilanz ist ebenfalls defizitär. Dies ist ein Hinweis dafür, daß mindestens ein wasserstoffhaltiges Produkt nicht erfaßt wurde. Es ist interessant festzustellen, daß das H-Defizit in etwa gleich dem N-Defizit ist, was die vorläufige Vermutung über die Anwesenheit der HNO_2 als Produkt bekräftigt. Dieser Punkt wird noch einmal im Zusammenhang mit der Diskussion des Reaktionsmechanismus (s. 4.3.10.) aufgegriffen werden.

Tabelle 23: Wasserstoffbilanz

Experimentelle Bedingungen	t (min)	H-Defizit (% ΔNO_2)
EB-A	1,5	11,5
	3,0	4,0
	5,0	8,0
EB-B	1,5	12,8
	3,0	17,2
	5,0	14,3
EB-C	1,5	9,3
	3,0	10,9
	5,0	8,3

4.2.0. Die NO_2 -Photolyse

Die durch Photolyse ($\lambda = 366 \text{ nm}$) des NO_2 entstandenen $\text{O}(^3\text{P})$ -Atome führen durch Reaktion mit NO_2 zu einer Reihe weiterer Reaktionen



Dieser Mechanismus wurde ursprünglich von Ford, Endow (1957) und Ford (1960) vorgeschlagen und später in zahlreichen Arbeiten grundsätzlich bestätigt. In diesem Reaktionsschema ist wohl die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktion (1) am besten gemessen worden. Dieser Wert ist $5,5 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 20 \%$. Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_6 sowohl wie auch verschiedene Konstantenverhältnisse

sind in den Anhängen 1 bis 4 zusammengestellt. Für diese Konstanten sind zum Teil erhebliche Schwankungen festzustellen, die später noch einmal im einzelnen diskutiert werden sollen.

Mit dem obigen Mechanismus können die Ergebnisse der Photolyse von reinem NO_2 der vorliegenden Arbeit erklärt werden. Mit der Annahme des quasi-stationären Zustandes läßt sich für das Verhältnis zwischen der NO_2 -Abnahme und der O_2 -Bildung folgende Gleichung ableiten:

$$-\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_2 \equiv \phi(-\text{NO}_2)/\phi(\text{O}_2) = 2\left(1 + \frac{k_2 k_5 (M)}{A}\right) / 1 + \frac{k_2 k_5 (M)}{A}$$

wobei $A = k_1 k_3 + k_4 (k_1 + k_2) (\text{NO}_2) + k_1 k_5 (M)$ ist.

Daraus folgt, daß $\phi(-\text{NO}_2)/\phi(\text{O}_2) = 2$ unabhängig von dem NO_2 -Druck sein muß. In einer Versuchsreihe wurde die NO_2 -Abnahme und die O_2 -Bildung experimentell gleichzeitig bestimmt. Wie erwartet zeigt Abbildung 13, daß das experimentelle Verhältnis $\phi(-\text{NO}_2)/\phi(\text{O}_2) = 1,86 \pm 0,09$ über einen großen NO_2 -Druckbereich konstant bleibt. Dieses Ergebnis spricht für die Zuverlässigkeit der durchgeführten Messungen der NO_2 -Abnahme bzw. O_2 -Bildung und bestätigt die Stöchiometrie des Mechanismus.

Obwohl Ford, Jaffe (1963) berichten, daß die NO_2 -Quantenausbeute bei $\lambda = 366$ nm mit zunehmendem NO_2 -Druck abnimmt und daß diese Abnahme durch den Ausdruck

$$1/\phi(-\text{NO}_2) = 0,52 + 0,233/P_{\text{NO}_2}$$

P_{NO_2} : NO_2 -Druck in torr

gegeben ist, konnten andere Autoren diesen Druckeffekt nicht beobachten (Jones, Bayes (1973)). Da in der vorliegenden Arbeit NO_2 -Drücke von 1,3 bis 18 mbar verwendet wurden, war es wichtig, diesen Effekt genauer zu untersuchen. Eine Methode dafür ist die Berechnung des einfallenden Lichtstroms (I_0) für jeden verwendeten NO_2 -Druck (in Abwesenheit anderer Gase) mit Hilfe der Gleichung 3.2.0. (6). Da die Lichtintensität der Hg-Lampe während der Photolyse nur geringfügigen Änderungen unterliegt (sie war im allgemeinen geringer als 3 %), muß dieses aus den Berechnungen hervorgehen, wenn die entsprechende - sei sie konstant oder druckabhängig - NO_2 -Quantenausbeute als aktinometrischer Bezugswert eingesetzt wird. Mit $\phi(-\text{NO}_2)$ konstant und gleich 1,92, stellte sich heraus, daß $I_0 = 9,0 \cdot 10^{-8}$ Einstein/ $\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ innerhalb von ± 4 % und unabhängig von der NO_2 -Anfangskonzentration konstant bleibt. (Die Berechnungen sind in 3.2.0. dargestellt).

Errechnet man andererseits I_0 unter Anwendung der Ford Jaffe'schen Gleichung für die Berechnung von $\phi(-\text{NO}_2)$, folgt, daß I_0 mit zunehmender NO_2 -Konzentration abnimmt. Dieser Effekt ist nicht verständlich, da mit zunehmendem NO_2 -Druck allerhöchstens eine scheinbare Zunahme der einfallenden Lichtintensität möglich wäre, wenn man berücksichtigt, daß bei steigender NO_2 -Konzentration die nicht parallel einfallende Strahlung stärker absorbiert wird. Somit konnte in dieser Arbeit kein Effekt der NO_2 -Anfangskonzentration auf die Quantenausbeute der NO_2 -Abnahme bei der Photolyse von reinem NO_2 festgestellt werden.

4.3.0. Die NO_2 -Photolyse ($\lambda = 366 \text{ nm}$) in Gegenwart von Äthylen

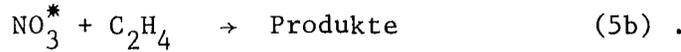
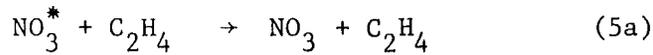
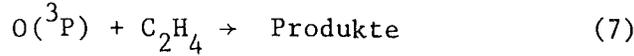
4.3.1. Zur Bildung des $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Adduktes durch Reaktion von Sauerstoffatomen mit Äthylen

Vor Beginn der photolytischen Experimente wurde das Auftreten einer möglichen Dunkelreaktion von NO_2 mit C_2H_4 sorgfältig untersucht. Nach Chao, Jaffe (1972) verläuft dieser Prozeß mit einer gesamten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$. Dadurch wäre ein Beitrag dieser Reaktionen zu erwarten. In einer Reihe von Experimenten wurde diese Möglichkeit untersucht, aber selbst nach 90 minütiger Dunkelreaktion von $(\text{NO}_2) = 7,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und $(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,037 \text{ mol/l}$ (experimentelle Bedingungen C) wurden keine der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Produkte gebildet. Infolgedessen ist unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit eine thermische Reaktion zwischen den beiden Reaktanden vernachlässigbar.

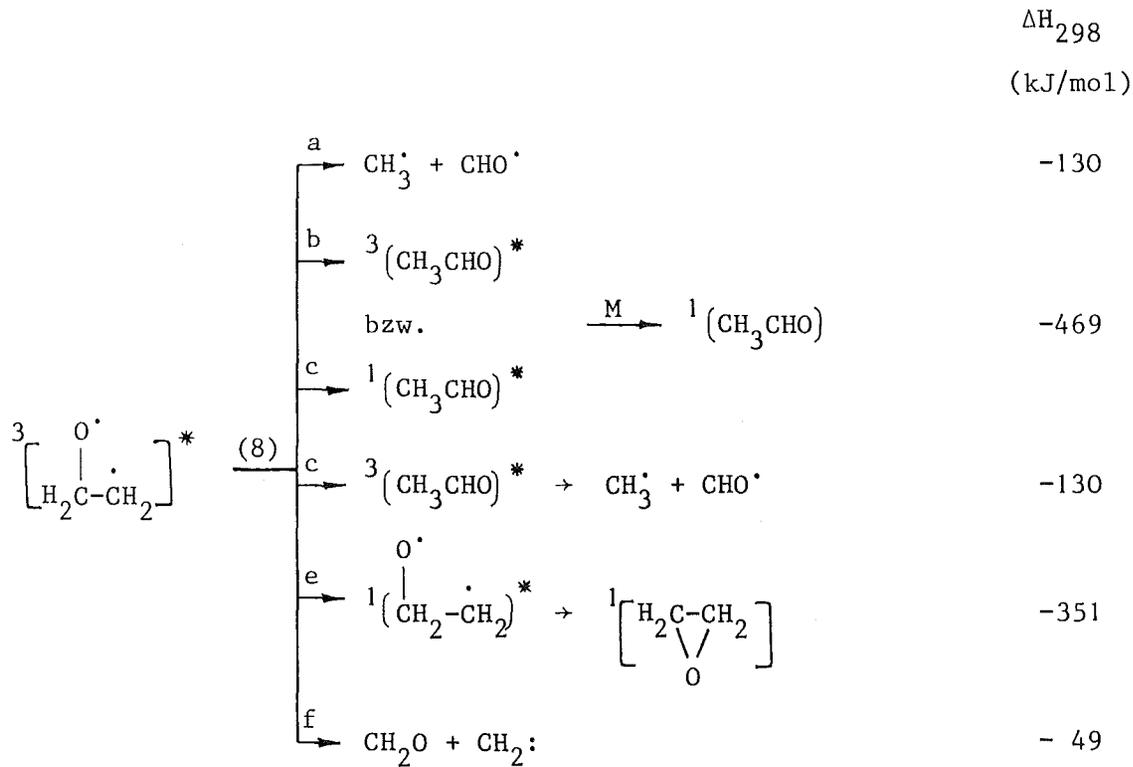
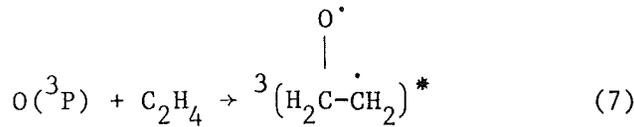
Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse wäre, daß diese Reaktion in NO_2 von zweiter Ordnung ist. Dies wurde schon von Cottrell und Graham (1953) für die $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Dunkelreaktion festgestellt. Werden die Ergebnisse dieser Arbeit bis Raumtemperatur extrapoliert, erhält man $k = 0,25 \text{ l}^2/\text{mol}^2\cdot\text{s}$. Multipliziert man diesen Wert mit der in der vorliegenden Arbeit höchsten NO_2 -Konzentration ($7,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), ergibt sich eine Reaktionskonstante pseudo-zweiter Ordnung von $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, die zehnmal kleiner ist als die von Chao und Jaffe vorgeschlagene ⁺⁾ .

⁺⁾ Für die Dunkelreaktion von NO_2 mit $\text{cis-2-C}_4\text{H}_8$ wurde von Canosa und Penzhorn ebenfalls beobachtet, daß diese Reaktion nach der Gleichung
$$-d(\text{NO}_2)/dt = k(\text{NO}_2)^2 (\text{c-C}_4\text{H}_8)$$
 verläuft.

Wird eine $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Mischung mit Licht um $\lambda = 366 \text{ nm}$ bestrahlt, ist nur das NO_2 imstande dieses zu absorbieren, da Äthylen keine nennenswerte Lichtabsorption über $\lambda = 200 \text{ nm}$ zeigt (s. z.B. Calvert, Pitts (1967)). Somit sind nach Zugabe von Äthylen als erstes folgende Reaktionen zu berücksichtigen:



Aufgrund des von Cvetanović vorgeschlagenen Mechanismus für die $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomreaktion mit Äthylen, der auch von Jaffe, Keith (1963) und Eusuf, Wagner (1972) diskutiert worden ist, läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Durch Addition des O-Atoms an das Äthylen entsteht wahrscheinlich, wegen des Spinerhaltungssatzes, ein angeregtes Biradikal im Triplettzustand. Da die Untersuchungen dieser Arbeit bei konstanten Gesamtdruck durchge-

führt worden sind, ist es nicht möglich, eine eindeutige Aussage über den Zersetzungsweg des Adduktes zu machen. Es ist nicht klar, ob dieser Zwischenradikal direkt zu Produkten führt. Diese Möglichkeit wurde aus experimentellen Erwägungen von Cvetanović vorgeschlagen. Durch Umlagerung und Zersetzung des Biradikals können Methyl- und Formylradikale gebildet werden. Der niedrigste angeregte Elektronenzustand von Acetaldehyd ist ein Triplett, der etwa 350 kJ/mol über dem Grundzustand liegt und der erste angeregte Singulettzustand dürfte energetisch ähnlich liegen (Eusuf, Wagner (1972)). Durch Stoßstabilisierung bzw. stoßinduzierte "Intersystemcrossing" kann Acetaldehyd gebildet werden. Da der erste angeregte Zustand vom Äthylenoxid etwa 209 kJ/mol höher als der Ausgangszustand von $O + C_2H_4$ liegt, entsteht Äthylenoxid wahrscheinlich durch stoßinduzierte Stabilisierung des $^1(H_2C-\overset{O\cdot}{CH_2})$. Aus der Tabelle 19 ist ersichtlich, daß in der vorliegenden Arbeit einige Produkte gefunden wurden, wie Äthylenoxid und Acetaldehyd, die durch Stabilisierung des Adduktes entstanden und anderen, die durch Reaktionen von CHO- und CH_3 -Radikalen gebildet wurden. Sie stehen mit dem oberen Primärschritt ($O + C_2H_4$) im Einklang. Die Produkte geben keinen Hinweis dafür, daß Radikal/Radikal- mit Radikal/ NO_2 -Reaktionen konkurrieren. Der Anteil an CH_3 - bzw. CHO-Radikalreaktionen ist bei den C_2H_4/NO_2 Durchverhältnissen dieser Arbeit vom NO_2 -Partialdruck unabhängig und beträgt in etwa 96 %.

Ein hoher Anteil aus Radikalreaktionen wurde auch von Cvetanović (1955) in seiner Untersuchung von $O(^3P)$ mit C_2H_4 und von Jaffe und Keith (1968) in ihrer photochemischen Arbeit über NO_2/C_2H_4 (ca. 90 %) gefunden. Dies ist für ein relativ kleines Molekül wie das Äthylen, wegen der verhältnismäßig geringen Anzahl der Freiheitsgrade des Adduktes, nicht unerwartet.

Cvetanović (1963) berechnete für die Lebensdauer des angeregten $(CH_2)_2O$ 10^{-10} s und für die des angeregten CH_3CHO $3 \cdot 10^{-10}$ s. Der hohe Radikalreaktionenanteil, der in dieser Arbeit selbst bei einem Gesamtdruck von 1 bar festgestellt wurde, spricht auch für die sehr kurze Lebensdauer dieser Spezies.

Cvetanović (1955), der N_2O als O-Atomherzeuger verwendete, fand Produkte, wie z.B. CH_4 , CH_3CH_2CHO , H_2 u.a., die sich wesentlich von denen dieser Arbeit unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß NO_2 (im Gegensatz zu N_2O) ein sehr guter Radikalfänger ist. Ferner sind Hg^*/C_2H_4 -Reaktionen nicht auszuschließen, da die $Hg^*(^3P_1)$ -Löschkonstante des N_2O nur in etwa halb so groß

ist wie die des Äthylens (Calvert, Pitts (1967)).

Erhebliche Abweichungen der relativen Ausbeute an CH_3CHO und $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ sind zwischen dieser Arbeit und denen von Eusuf, Wagner (1972) und Jaffe, Keith (1968) festzustellen. Während Eusuf und Wagner allerdings bei sehr hohem Gesamtdruck nur Acetaldehyd beobachteten, fanden Jaffe und Keith nur Äthylenoxid. In der vorliegenden Arbeit wurden beide Produkte gefunden, obgleich die Acetaldehydausbeute 3- bis 5-mal größer ist als die des Äthylenoxids. Der Unterschied zwischen dieser Arbeit und der von Jaffe und Keith ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß diese Substanzen auf den meisten gaschromatographischen Säulen nicht oder nur sehr schlecht trennbar sind und sie daher eine falsche Identifizierung machten.

Eine thermodynamisch erlaubte weitere Zersetzungsmöglichkeit des $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Adduktes ist die Reaktion (8f), die zur Bildung von CH_2O und CH_2 führt. Während dieser Schritt als der wesentlichste von Avramenko, Kolesnikova (1955) und Westenberg, De Haas (1968) vorgeschlagen wurde, konnten Cvetanović (1955) Niki et al, (1968) und Herron, Penzhorn (1969) keine ähnliche Aussage machen. Allerdings kann CH_2O während der $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse, wie später bei der Diskussion der CH_3 -Reaktionen nochmals erläutert werden wird, auch auf anderem Weg gebildet werden. Es ist daher bezüglich des Mechanismus kein aussagekräftiges Produktmolekül. Andererseits sollte die Reaktion (8f) wichtig sein, dann müßte auch das durch Reaktion von CH_2 mit C_2H_4 entstandene C-Propan - insbesondere wegen des hohen C_2H_4 -Überschusses - zu finden sein. Die für diese Substanz durchgeführte Analysen blieben jedoch erfolglos. Dieser Reaktionsweg scheint daher nicht wahrscheinlich.

4.3.2. Die Sauerstoffquantenausbeute und Ermittlung von k_2 und k_5

Die aus der Photolyse von reinem NO_2 erhaltene O_2 -Ausbeute konnte, wie schon in 4.2.0. erwähnt, mit dem bekannten Reaktionsschema erklärt werden. Da O-Atome vom Äthylen verbraucht werden, ist durch Zugabe von diesem Molekül eine Abnahme der O_2 -Ausbeute zu erwarten. In keiner der aus der Literatur bekannten Arbeiten über die $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse ist eine O_2 -Bestimmung durchgeführt worden. Sie sollte durch Anwendung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und der bekannten Geschwindigkeitskonstanten abschätzbar sein und Schlüsse über die Zwischenreaktionen zulassen. Für die Sauerstoffquantenausbeute läßt sich aus dem gesamten Mechanismus (Reaktionen (0) - (7)) und unter der Annahme des quasistationären Zustandes

folgende Gleichung ableiten:

$$\phi(O_2) = \frac{1}{(k_1+k_2)(NO_2) + k_7(C_2H_4) - \frac{k_3 k_2 (NO_2) / k_4}{(k_3/k_4) + (NO_2) + (k_5(M)/k_4)}}$$

$$(k_1(NO_2) + \frac{k_2(NO_2)^2}{(k_3/k_4) + (NO_2) + (k_5(M)/k_4)}) \quad 4.3.1. (1)$$

Unter den Bedingungen $(C_2H_4) = 0$ und $k_5 M \ll k_3$ ist selbstverständlich

$$\phi(O_2) = 1.$$

In einer Versuchsreihe wurde experimentell die $\phi(O_2)$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bestimmt. Diese Ergebnisse, die in der Tabelle 18 zusammengestellt wurden, sind in Abhängigkeit vom NO_2 -Partialdruck nochmals auf Abbildung 26 aufgetragen ⁺).

In dieser Abbildung sind auch die mit der Gleichung 4.3.1. (1) errechneten $\phi(O_2)$ -Kurven für die entsprechenden NO_2 -Konzentrationen unter Verwendung verschiedener Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dargestellt ⁺⁺). Wie aus den Anhang 1 hervorgeht sind für k_2 unterschiedliche Werte in der Literatur angegeben. Kurven I und II wurden mit $k_2 = 5 \cdot 10^9$ 1/mol·s ausgerechnet. Zur Ermittlung der Kurve I wurde $k_5(M) \ll k_3$ angenommen. Das ist der Fall, wenn Reaktion (5) nur als physikalischer Löschprozeß betrachtet wird, d.h. $k_5(C_2H_4) \approx k_5(N_2, CO_2)$. Für Kurve II wurde $k_5(M) \gg k_3$ angenommen. Diese Bedingung verlangt allerdings, daß in Reaktion (5) ein chemischer Prozeß stattfindet.

Kurve III stellt die $\phi(O_2)$ -Funktion für $k_2 = 1 \cdot 10^{10}$ 1/mol·s und $k_5(M) \gg k_3$ dar.

Offensichtlich lassen sich mit diesen beiden k_2 -Werten, ganz gleich ob $k_5(M) \gg k_3$ oder $k_5(M) \ll k_3$ ist, die experimentellen Ergebnisse nicht erklären.

⁺) Außerdem wurde O_2 in zwölf Experimenten direkt, d.h. ohne vorherige Abtrennung des NO , gaschromatographisch bestimmt. In diesen Messungen, die leider keine zuverlässigen quantitativen Angaben erlauben (s. 2.3.6.b), konnte für die experimentellen Bedingungen A kein O_2 und für die von B und C nur sehr geringe Mengen festgestellt werden. Dies ist als ein zusätzlicher Hinweis dafür zu nehmen, daß die O_2 -Ausbeute sehr gering sein muß.

⁺⁺) Für alle in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnungen sind $k_1 = 5,5 \cdot 10^9$ 1/mol·s, $k_3 = 5 \cdot 10^7$ s⁻¹ und $k_7 = 4,9 \cdot 10^8$ 1/mol·s.

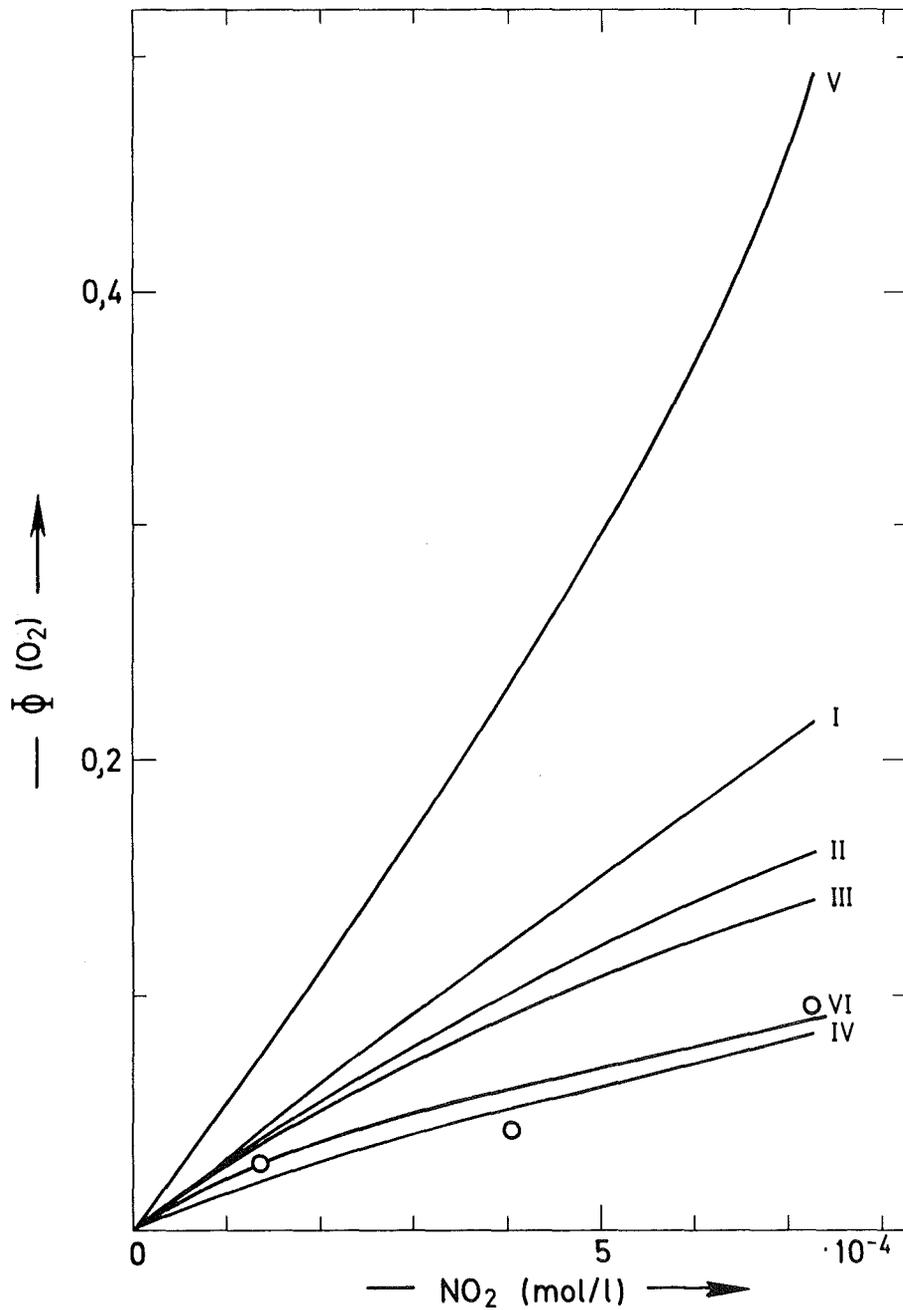


Abbildung 26: Experimentelle und errechnete O₂-Quantenausbeute in Abhängigkeit von der NO₂-Anfangskonzentration

o Experimentelle Mittelwerte

I, II, III, IV, V und VI: Errechnete Kurven

I: $k_2 = 5 \cdot 10^9$ 1/mol·s; $k_5(M) \ll k_3$

II: $k_2 = 5 \cdot 10^9$ 1/mol·s; $k_5(M) \gg k_3$

III: $k_2 = 1 \cdot 10^{10}$ 1/mol·s; $k_5(M) \gg k_3$

IV: $k_2 = 5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s; $k_5 = 1,3 \cdot 10^9$ 1/mol·s

V: $k_2 = 5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s; $k_5/k_4 = 0,013$

VI: $k_2 = 1 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s; $k_5 = 8 \cdot 10^9$ 1/mol·s

Mit $k_2 = 5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s (Ford (1960)) hingegen können $\phi(O_2)$ -Werte errechnet werden, die über oder unter den experimentellen $\phi(O_2)$ -Werten liegen. Setzt man in Gleichung 4.3.1. (1) $k_3/k_4 = 0,01$ mol/l und die experimentellen $\phi(O_2)$ ein, läßt sich $k_5/k_4 = 0,26$ und $k_5 = (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^9$ 1/mol·s errechnen. Die mit diesem k_5 -Wert errechnete $\phi(O_2)$ -Kurve (IV) ist nun in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den gemessenen $\phi(O_2)$ -Punkten. Demzufolge lassen sich die O_2 -Ergebnisse dieser Arbeit mit dem höheren k_2 -Wert der Literatur ($5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s) erklären. Das bedeutet einerseits, daß $k_2 \gg k_1$ und daher die Sauerstoffbildung über Reaktion (4) erfolgen muß, andererseits, daß nur höchstens 15 % der O-Atome durch das Äthylen abgefangen werden können (s. 4.3.3.).

Da wie aus der vorherigen Diskussion hervorgeht, Reaktion (1) kaum einen Einfluß auf die Sauerstoffquantenausbeute hat, ist die $\phi(O_2)$ -Abnahme - abgesehen von der Reaktion (7) - von dem Verhältnis k_5/k_4 abhängig. Blacet et al. (1962) haben dieses Verhältnis für CO_2 , CF_2Cl_2 , C_2H_6 ⁺, C_3H_8 und $i-C_4H_9$ bei $\lambda = 313$ nm gemessen. Nimmt man an, daß das Löschvermögen für C_2H_4 und C_2H_6 vergleichbar ist und setzt man den Blacet'schen Wert $k_5/k_4 = 0,013$ in Gleichung 4.3.1. (1) ein (unter Beibehaltung der anderen Konstanten wie bei Kurve IV), so erhält man $\phi(O_2)$ -Werte, die durch Kurve V wiedergegeben sind. Diese $\phi(O_2)$ -Werte liegen sehr viel höher als die experimentell gemessenen. Eine sinnvolle Erklärung für dieses Verhalten wäre ein verhältnismäßig schneller chemischer Löschprozeß des NO_3^* durch das C_2H_4 , d.h. daß im Gegensatz zur früheren Annahme $k_5(C_2H_4) \gg k_5(C_2H_6)$ bzw. $k_5(N_2, CO_2)$ ist. In der Tat ist $k_5(C_2H_4)/k_5(N_2, CO_2) = 340$ zu ermitteln.

Die bisher diskutierten Ergebnisse erbringen einen sehr starken Hinweis dafür, daß das NO_3^* im wesentlichen mit C_2H_4 zu Produkten reagiert, die nicht zur Bildung von O_2 beitragen.

Auch Blacet et al. (1962) beobachteten, daß der Wirkungsgrad dieses Löschprozesses mit der zunehmenden Reaktivität des Stoßpartners zunimmt. Sie fanden z.B., daß Äthan wirkungsvoller ist als CO_2 . Zieht man in Betracht, daß NO_3^* wahrscheinlich mit einem ungesättigten Kohlenwasserstoff beträchtlich schneller reagieren wird als mit einem gesättigten, so ist auch - im Falle des Äthylens ein höherer Wert für k_5 zu erwarten.

⁺) Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Leighton ist in der Arbeit "The Photochemistry of NO_2 at 3130 Å und 4050 Å von Blacet, Hall und Leighton. J.Am.Chem.Soc. 84, 4011 (1962) in Tabelle II und auf Seite 4014 C_2H_4 anstatt von C_2H_6 angegeben.

Die Reaktion von thermalisiertem NO_3 mit Äthylen ist vor kurzen von Japar und Niki (1975) gemessen worden. Sie verläuft wesentlich langsamer ($k = 5,6 \cdot 10^5 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) als die des NO_3^* .

4.3.3. Quantenausbeuten der aus dem $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Addukt entstandenen Produkte

Aus den Erwägungen des vorhergehenden Abschnittes ergab sich $k_2 = 5 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ und $k_5 = 1,3 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$. Aufgrund der Quantenausbeute der Produkte, die aus der Zersetzung bzw. Folgereaktion des $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Adduktes entstehen, soll hier geprüft werden, ob diese k-Werte mit diesen experimentellen Ergebnissen zu vereinbaren sind.

Da die Quantenausbeute des primären Prozesses ungefähr eins beträgt, ist die Lichtabsorptionsrate mit der O-Bildungsrate identisch und durch die Annahme des quasi-stationären Zustandes auch gleich dem Verbrauch an O-Atomen. Nur die Reaktionen (1), (2) und (7) tragen zu einem O-Atomverbrauch bei. Es ist daher möglich mit den experimentellen Bedingungen A, B und C und mit $k_1 = 5,5 \cdot 10^9$, $k_2 = 5 \cdot 10^{11}$ und $k_7 = 4,9 \cdot 10^8 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, den Anteil jeder dieser Reaktionen zu errechnen und als Quantenausbeute der entsprechenden Reaktion auszudrücken ⁺⁾ .

	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(1)$	0,01	0,01	0,01
$\phi(2)$	0,78	0,91	0,94
$\phi(7)$	0,21	0,08	0,05

Die Summe der experimentellen Produktquantenausbeuten, die aus dem $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Addukt entsteht, wird als $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ bezeichnet und mit der Gleichung:

$$\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*) = \phi(\text{CH}_3\text{CHO}) + \phi((\text{CH}_2)_2\text{O}) + \phi(\text{CH}_3^{\cdot}) \text{ (bzw. } \phi\text{CHO) errechnet, wobei}$$

$$\phi(\text{CH}_3^{\cdot}) = \phi(\text{CH}_3\text{ONO}) + \phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2) + \phi(\text{CH}_3\text{NO}_2) + \phi(\text{CH}_2\text{O}) \text{ und}$$

$$\phi(\text{CHO}^{\cdot}) = \phi(\text{CO}) + \phi(\text{CO}_2)$$

sind.

⁺⁾ Zum Beispiel:

$$\phi(2) = k_2(\text{NO}_2) / (k_1(\text{NO}_2) + k_2(\text{NO}_2) + k_7(\text{C}_2\text{H}_4))$$

Mit den ϕ -Werten aus Tabelle 19 erhält man:

	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$	0,78	0,68	0,58

Diese experimentelle Quantenausbeute ist beträchtlich höher als die, die für Reaktion (7) errechnet wurde. Offensichtlich muß es noch eine zusätzliche Quelle für das $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Addukt geben. Wie aus Paragraph 4.3.1. hervorgeht, könnte die $\text{NO}_3^* + \text{C}_2\text{H}_4$ -Reaktion für diese Quelle in Frage kommen. Das in Reaktion (2) gebildete NO_3^* kann nach Reaktion (3), (4) und (5) abgebaut werden. Unter Anwendung der Geschwindigkeitskonstanten $k_3 = 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_3/k_4 = 0,01 \text{ mol/l}$ und dem abgeschätzten Wert für $k_5 = 1,3 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ lassen sich - unter Einbeziehung von ϕ (2) - folgende Quantenausbeuten für die Reaktionen (3), (4) und (5) errechnen ⁺).

	EB-A	EB-B	EB-C
ϕ (3)	0,40	0,46	0,46
ϕ (4)	0,008	0,02	0,03
ϕ (5)	0,37	0,44	0,45

Offensichtlich ist ϕ (3) = ϕ (5) und, im Gegensatz zu ϕ (4), vom NO_2^- -Partialdruck relativ unabhängig. Von den drei NO_3^* -Abbaureaktionen ist Reaktion (4) am unbedeutendsten.

Aus der Summe von ϕ (7) plus ϕ (5) ist die $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ zu errechnen.

	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$	0,58	0,52	0,50

Die so ermittelten $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ -Werte liegen immer noch unter den experimentellen. Um diese theoretischen mit den experimentellen Werten in Übereinstimmung bringen zu können, sind zwei Möglichkeiten gegeben:

⁺) Zum Beispiel:

$$\phi(5) = \frac{k_5(\text{C}_2\text{H}_4)}{k_3 + k_4(\text{NO}_2) + k_5(\text{C}_2\text{H}_4)} \cdot \phi(2)$$

1. k_2 ist kleiner als $5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s. Wie schon erwähnt, schwanken die Literaturangaben über k_2 sehr stark.
2. k_5 ist größer als $1,3 \cdot 10^9$ 1/mol·s. Dieser k_5 -Wert ist errechnet und hängt von k_2 ab. In der Tat bringt eine Abnahme von k_2 eine Zunahme von k_5 mit sich. Die Grenze ist auf jeden Fall durch die experimentelle $\phi(O_2)$ gegeben.

4.3.4. Neue Berechnung von k_2 und k_5

Bei der Wahl eines kleineren k_2 kann nicht von dem experimentellen $\phi(O_2)$ -Wert abgesehen werden. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die untere Grenze von k_2 bei etwa $1 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s liegt. Mit einem kleineren k_2 erhält man entweder k_5 -Werte, die keine physikalische Bedeutung haben, oder $\phi(O_2)$ -Werte, die über den experimentellen liegen. Eine Analyse der für $\phi(O_2)$ von Blacet et al. (1962) gegebenen Gleichung zeigt, daß k_2 und das Verhältnis k_3/k_4 nicht unabhängig betrachtet werden dürfen. Setzt man in dieser Gleichung kleinere Werte für k_2 ein, nimmt k_3/k_4 schnell ab. Eine ähnliche Beobachtung bezüglich der Verflechtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der NO_2 -Photolyse und bei Beachtung der Notwendigkeit, einen in sich einheitlichen Satz von Konstanten zu verwenden, wurde schon früher von Ford (1960) gemacht. Nach sorgfältigen Berechnungen und einem Vergleich dieser beiden Arbeiten mit der von Ford und Jaffe (1963) stellte sich heraus, daß im Falle von $k_2 < 5 \cdot 10^{11}$ 1/mol·s mit $k_3/k_4 = 0,002$ mol/l eine bessere interne Kohärenz des Mechanismus erreicht wird.

Mit $k_1 = 5,5 \cdot 10^9$, $k_2 = 1 \cdot 10^{11}$, $k_7 = 4,9 \cdot 10^8$ 1/mol·s, $k_3/k_4 = 0,002$ mol/l und den experimentellen $\phi(O_2)$ läßt sich aus der Gleichung 4.3.1. (1) ein Mittelwert für k_5 von $(8 \pm 0,8) 10^9$ 1/mol·s abschätzen. Die mit diesem Wert errechnete $\phi(O_2)$ -Kurve (VI) ist auf Abbildung 26 zu sehen.

Mit diesem neuen k_2 -Wert erhält man für die Quantenausbeute der Reaktionen (1), (2) und (7):

	EB-A	EB-B	EB-C
ϕ (1)	0,02	0,04	0,04
ϕ (2)	0,42	0,66	0,77
ϕ (7)	0,56	0,30	0,19

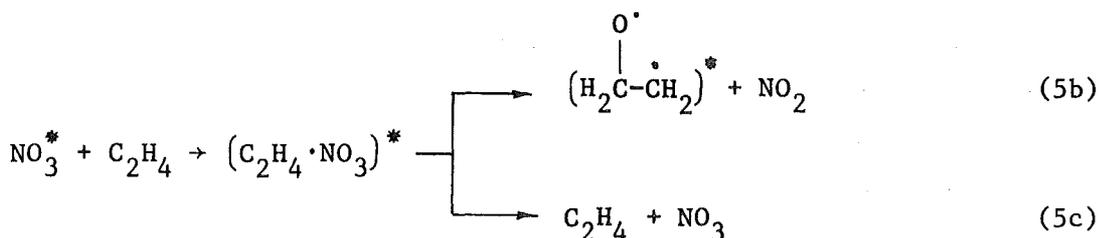
und mit $k_5 = 8 \cdot 10^9$ l/mol·s, $k_3/k_4 = 0,002$ für die Reaktionen, die zu dem NO_3^* -Abbau beitragen:

	EB-A	EB-B	EB-C
ϕ (3)	0,06	0,09	0,11
ϕ (4)	0,004	0,02	0,04
ϕ (5)	0,36	0,55	0,62

Nach dieser Berechnung würde NO_3^* im wesentlichen mit Äthylen reagieren. Nun kann nochmals $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ errechnet werden

	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$	0,92	0,85	0,81

Diese Werte sind größer als die experimentellen. Dies kann möglicherweise durch die Reaktionen ^{+) erklärt werden, da (5c) nicht zum $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Addukt führt.}



Wie früher erwähnt (s. S. 90) nimmt die experimentelle $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ mit zunehmender NO_2 -Konzentration ab. Das obige Reaktionsschema fordert, daß k_{5b}/k_{5c} konstant bleibt. Es soll geprüft werden, ob die errechnete $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*)$ mit zunehmender NO_2 -Konzentration abnimmt. Aufgrund der durchgeführten Berechnungen kann $k_{5b}/(k_{5b} + k_{5c}) = 0,7$ angenommen werden. Damit ergibt sich:

	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*)$	0,8	0,7	0,6

^{+) Wie schon erwähnt, ist der physikalische Löschprozeß (Reaktion (5a) sehr langsam.}

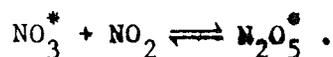
Diese Werte zeigen eine Abnahme mit zunehmender NO_2 -Konzentration, die durchaus mit der experimentellen vergleichbar ist.

Es wurde auch geprüft, ob mit einem k_2 -Wert zwischen $1 \cdot 10^{11}$ und $5 \cdot 10^{11}$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$ eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielbar ist. Wird $k_2 = 2,5 \cdot 10^{11}$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$ eingesetzt, dann sind:

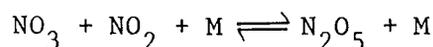
	EB-A	EB-B	EB-C
$\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$	0,9	0,8	0,8
$\phi(\text{O}_2)$	0,016	0,045	0,065

Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, daß die $\phi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*)$ größer und die $\phi(\text{O}_2)$ kleiner als die gemessenen sind. Ferner kann durch die Annahme der Reaktion (5c) und $k_2 = 2,5 \cdot 10^{11}$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$ die Abnahme der experimentellen $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*)$ mit der NO_2 -Konzentration nicht mehr wiedergegeben werden.

Nicht auszuschließen ist ein Verbrauch des NO_3^* durch einen Reaktionsverlauf wie



Obwohl bekannterweise mit thematisiertem NO_3 das Gleichgewicht



nach rechts verschoben ist (Harker, Johnstone (1973)), wird im Falle des NO_3^* ein angeregtes N_2O_5 gebildet werden, das wesentlich instabiler sein sollte. Aufgrund von meßanalytischen Schwierigkeiten war es nicht möglich in der vorliegenden Arbeit die Bildung von N_2O_5 zu prüfen.

Zusammenfassend ergibt sich aus der vorherigen Diskussion (Abschnitte 4.3.2., 4.3.3. und 4.3.4.), daß das Verhalten der Produktbildung mit dem NO_2 -Partialdruck durch Anwendung des vorgeschlagenen Mechanismus und folgender Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: $k_1 = 5,5 \cdot 10^9$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$, $k_2 = 1,10^{11}$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$, $k_3 = 5 \cdot 10^7$ s^{-1} , $k_3/k_4 = 0,002$ $\text{mol}/1$, $k_5 = 8 \cdot 10^9$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$ und $k_7 = 4,9 \cdot 10^8$ $1/\text{mol} \cdot \text{s}$ erklärt werden kann.

4.3.5. Die Reaktionen des CH_3 -Radikals

Das durch Zersetzung des $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Adduktes entstandene CH_3 -Radikal kann von NO_2 abgefangen werden und zu weiteren Reaktionen führen:

		ΔH_{298} (kJ/mol)
(10)	$\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$	-242
(11)	$\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	-230
(12)	$\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{NO}$	- 79,1
(13)	$\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	-180
(14)	$\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	-325
(15)	$\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	-151
(16)	$\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	-227
(17)	$\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$	-155
(18)	$\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	-121

Die beobachteten Produkte: Methylnitrit und-nitrat, Nitromethan und Formaldehyd sind eindeutig mit diesem Reaktionsschema zu vereinbaren. Zusätzlich wäre auch eine Reaktion von CH_3^\cdot mit C_2H_4 denkbar. Ihre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante liegt bei etwa 10^4 l/mol·s (Kochi (1973)). Dieser k-Wert ist so klein, daß selbst bei den günstigsten Bedingungen in dieser Arbeit, d.h. $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{NO}_2) = 680$ (EB-D), diese Additionsreaktion vernachlässigbar ist, da $k_{(\text{CH}_3^\cdot + \text{NO}_2)}$ ein Wert von $5 \cdot 10^9$ l/mol·s hat. Diese Annahme wird ferner dadurch gestützt, daß keine Propylnitroverbindungen gefunden wurden ⁺⁾ . Auch die Reaktionen sowohl von CH_3^\cdot als auch von CHO^\cdot mit O-Atomen sind vernachlässigbar, da nach einer Arbeit von Kurylo und Huie (1973) diese Reaktion schon bei $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{O}) > 1000$ nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Aufgrund der Produktausbeuten und durch Anwendung der Annahme des quasi-stationären Zustandes ist es möglich, den Reaktionsmechanismus zu überprüfen und einige Reaktionskonstanten bzw. -verhältnisse zu ermitteln. Im folgenden werden eine Reihe von Gleichungen für die Verhältnisse je-

⁺⁾ Hierfür wurden Propylnitrat und Propylnitrit auf eine Porapak Q-Säule eingespritzt und die Retentionszeiten mit denen der Produkte von der $\text{NO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -Photolyse verglichen.

weils zweier ausgewählter Produkte abgeleitet.

$$a) \quad \phi(\text{CH}_2\text{O})/\phi(\text{CH}_3\text{NO}_2) = \frac{k_{13}}{k_{10}} + \frac{k_{12}}{k_{10}} \frac{k_{16}(\text{NO}_2)}{(k_{15}+k_{16})(\text{NO}_2) + k_{17}(\text{NO})}$$

Wenn $(\text{NO}_2) \gg (\text{NO})$ (die Quantenausbeuten wurden auf $t = 0$ extrapoliert) muß dieses Verhältnis unabhängig von der NO_2 -Konzentration sein. In der Tat zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß $\phi(\text{CH}_2\text{O})/\phi(\text{CH}_3\text{NO}_2)$ (s. Tab. 19) bei etwa 0,6 konstant bleibt und unabhängig von der NO_2 -Konzentration ist. Das heißt:

$$0,6 = k_{13}/k_{10} + k_{12}k_{16}/k_{10}(k_{15}+k_{16}) .$$

b) Ähnlicherweise, wenn $(\text{NO}_2) \gg (\text{NO})$ ist, kann gezeigt werden, daß

$$\phi(\text{CH}_2\text{O})/\phi(\text{CH}_3\text{ONO}) = (k_{13}/k_{11}) + k_{16}k_{12}/(k_{15}+k_{16})k_{11} .$$

Aus den experimentellen Ergebnissen (Tab. 19) ist zu ersehen, daß $\phi(\text{CH}_2\text{O})/\phi(\text{CH}_3\text{ONO}) = 12,3$ und nicht vom NO_2 -Partialdruck abhängig ist. Daher gilt:

$$(k_{13}/k_{11}) + k_{16}k_{12}/k_{11}(k_{15}+k_{16}) = 12 .$$

$$c) \quad \phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)/\phi(\text{CH}_3\text{NO}_2) = \frac{k_{12}}{k_{10}} \left(\frac{k_{15}(\text{NO}_2)}{(k_{15}+k_{16})(\text{NO}_2) + k_{17}(\text{NO})} \right) .$$

Mit den experimentellen Quantenausbeuten (Tab. 19) und wenn $(\text{NO}_2) \gg (\text{NO})$ ergibt sich:

$$k_{12} k_{15}/k_{10}(k_{15}+k_{16}) = 1,83 .$$

$$d) \quad \frac{\phi(\text{CH}_3\text{ONO})}{\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)} = \frac{k_{11}(k_{15}+k_{16})}{k_{12}k_{15}} + \frac{k_{17}}{k_{15}} \left(1 + \frac{k_{11}}{k_{12}} \right) \frac{(\text{NO})}{(\text{NO}_2)} .$$

Wird das experimentelle Verhältnis $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})/\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)$ mit den in der Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Quantenausbeuten für jede Photolysezeit (1,5, 3,0 und 5,0 min) errechnet und in Abhängigkeit von dem $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$ -Verhältnis ^{+) aufgetragen, erhält man für die experimentelle}

^{+) Dieses Verhältnis ist aus den in Tabelle 15 aufgetragenen Ergebnissen berechnet worden.}

Bedingungen A, B und C eine Gerade, die durch die Gleichung:

$$\phi(\text{CH}_3\text{ONO})/\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2) = 0,029 + 0,41 (\text{NO}/\text{NO}_2)$$

gegeben ist. Ein Vergleich dieser Beziehung mit der obigen, die aus dem Mechanismus abgeleitet wurde, ergibt:

$$k_{11}(k_{15} + k_{16})/k_{12}k_{15} = 0,029$$

$$(k_{17}/k_{15}) (1 + k_{11}/k_{12}) = 0,41 .$$

Mit den in a), b), c) und d) erhaltenen Gleichungen lassen sich einige Konstantenverhältnisse errechnen, die in folgende Tabelle einschließlich Literaturangaben zusammengestellt sind.

Tabelle 24: Konstantenverhältnisse für die CH_3 -Reaktionen

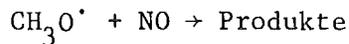
Verhältnis	Diese Arbeit	Literaturangaben	
k_{10}/k_{11}	19,1		
k_{12}/k_{10}	2,43	2,8	Chao, Jaffe (1972)
		1,9	Phillips, Shaw (1965)
k_{12}/k_{11}	46,5		
k_{13}/k_{10}	~ 0		
k_{13}/k_{11}	~ 0		
k_{15}/k_{16}	2,87	2,17	Chao, Jaffe (1972)
k_{17}/k_{15}	0,40	0,91	Wiebe et al. (1973)
		0,56	(bei 90°C) Phillips, Shaw (1965)

Der Vergleich der hier ermittelten Konstantenverhältnisse mit denen der Literatur ist zufriedenstellend. Außerdem kann mit $k_{12}/k_{11} = 46,5$ und $k_{12} = 3,3 \cdot 10^9$ l/mol·s (Phillips, Shaw (1965)) $k_{11} = 7,1 \cdot 10^7$ l/mol·s errechnet werden. Nach den hier durchgeführten Berechnungen ist die Reaktion (13) unbedeutend und das Formaldehyd muß daher in einer anderen Reaktion gebildet werden.

In den zitierten Arbeiten von Chao, Jaffe und Phillips, Shaw wurde diese Reaktion nicht erwähnt. Nach Wiebe et al. (1973) ist das Verhältnis $k_{18}/(k_{17}+k_{18}) = 0,145$, ein Zeichen dafür, daß Reaktion (18) gegenüber (17) von geringer Bedeutung ist. Da in dieser Arbeit die experimentelle $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$

sehr gering ist und außerdem CH_3ONO auch durch Reaktion (11) entsteht, ist es klar, daß CH_2O nicht über Reaktion (18) gebildet wird. Daher wird mit großer Wahrscheinlichkeit CH_2O durch die Reaktion von $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ mit NO_2 erzeugt.

Mit dem in dieser Arbeit ermittelten Verhältnis $k_{17}/k_{15} = 0,4$ und der Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion:



von $3,4 \cdot 10^7$ l/mol·s (Wiebe et al. (1973)) bzw. $5 \cdot 10^7$ l/mol·s (Arden et al. (1964)) läßt sich nun $k_{15} \sim 1 \cdot 10^8$ l/mol·s abschätzen.

Abbildung 27 zeigt die $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$ in Abhängigkeit von der Photolysezeit bei verschiedenen experimentellen Bedingungen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Produkten, deren Quantenausbeuten unabhängig von der Photolysezeit sind, nimmt die $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$ linear mit der Belichtungszeit zu. Dieses deutet darauf hin, daß CH_3ONO nicht nur durch Reaktion (11), sondern wahrscheinlich auch über einen weiteren sekundären Prozeß wie z.B. Reaktion (17) gebildet wird. Phillips, Shaw (1965) konnten eine ähnliche Feststellung machen. Mit zunehmender Photolysezeit wächst das Verhältnis $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$. Ferner ist diese Zunahme um so größer, desto geringer die NO_2 -Ausgangskonzentration. Das bedeutet, wie auch aus Abbildung 27 deutlich zu erkennen ist, daß mit den experimentellen Bedingungen D ($(\text{NO}_2) = 0,54 \cdot 10^{-4}$ mol/l) der größte Effekt auf $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$ zu erwarten ist. Dies verlangt allerdings, daß k_{17} zumindestens von der gleichen Größenordnung wie k_{15} ist. Sowohl das in dieser Arbeit ermittelte $k_{17}/k_{15} = 0,4$ als auch die Literaturangaben von 0,91 und 0,56 sind in Übereinstimmung damit.

Im Gegensatz zum Falle des CH_3ONO nimmt die $\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)$ mit zunehmender Photolysezeit ab (Tab. 7 bis 10). Die Abnahme ist unter den experimentellen Bedingungen A, B und C nur gering und unter den D stark (von etwa 0,44 bei $t = 0$ bis 0,22 bei $t = 6$ min). Um diesen Effekt zu erklären, muß bei zunehmender Photolysezeit eine Reaktion, die zu CH_3ONO_2 führt, außer Konkurrenz gebracht werden. Eine mögliche Reaktion, die vorgeschlagen werden könnte, ist die Reaktion (14). Nimmt man an, daß das thermalisierte NO_3 im wesentlichen durch Reaktion (6) abgebaut wird, so ist verständlich, daß nach längerer Belichtungszeit bzw. bei höherer NO -Konzentration eine Abnahme der $\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2)$ stattfinden muß. Allerdings wird der Sachverhalt durch eine mögliche Reaktion des thermalisierten NO_3 mit NO_2 kompliziert.

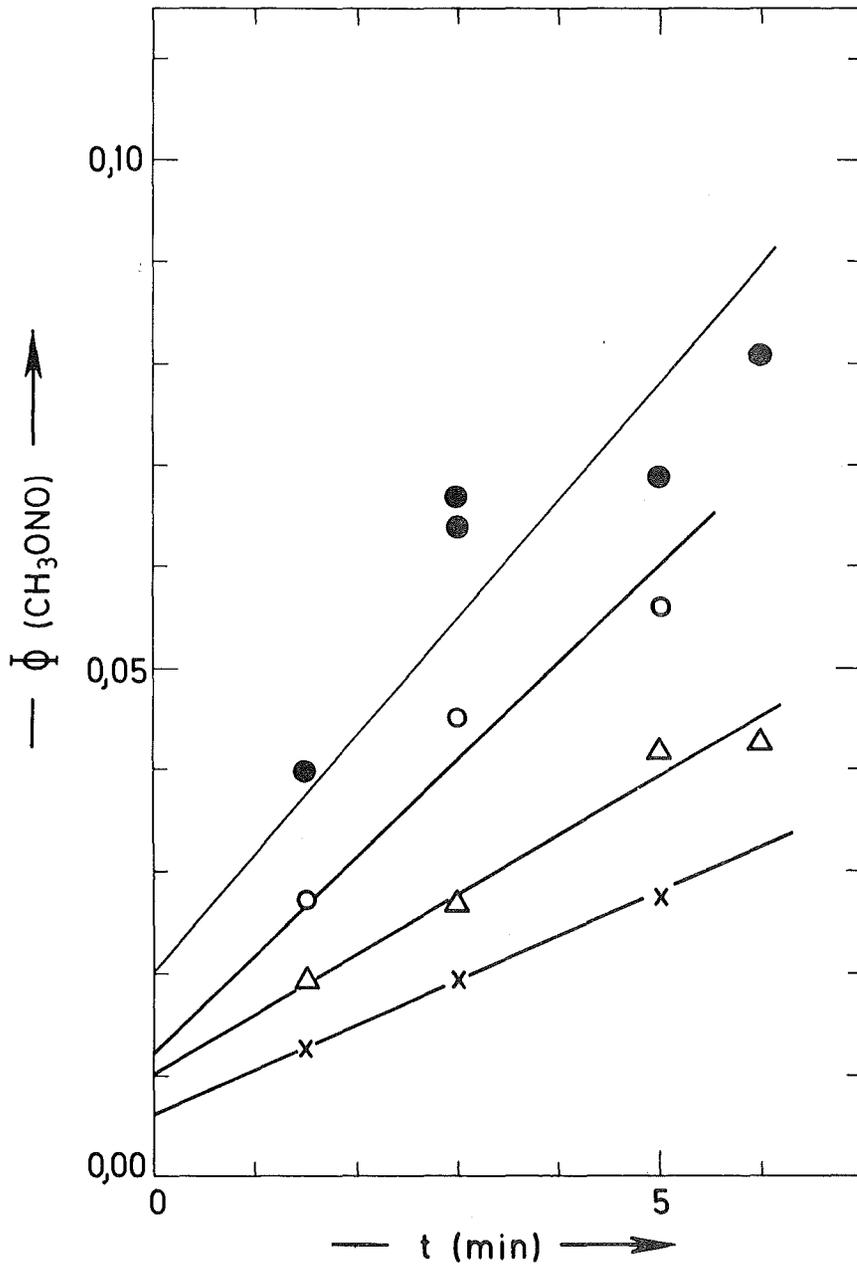
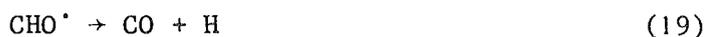


Abbildung 27: CH_3ONO -Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Photolysezeit

- EB-D
- EB-A
- △ EB-B
- x EB-C

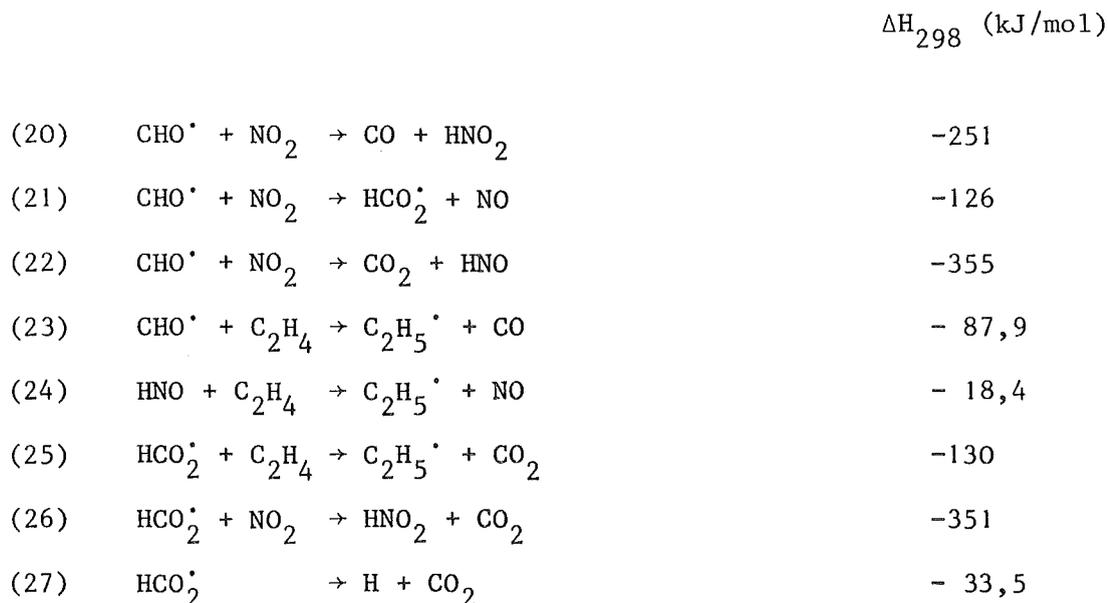
4.3.6. Die Reaktionen des CHO-Radikals

Von den beiden in Reaktion (8) entstandenen Radikalen könnte sich das Formylradikal unimolekular zersetzen. Dieser Prozeß scheint nicht wahrscheinlich zu sein, da die Reaktion



mit 23,4 kJ/mol endotherm ist. Zur Berechnung dieses Wertes wurde einerseits berücksichtigt, daß die Überschußenergie des durch NO₂-Photolyse bei λ = 366 nm entstandenen O-Atoms ungefähr 17 kJ/mol beträgt, und andererseits, daß das Formylradikal, das durch die Reaktion des so angeregten O-Atoms mit Äthylen entsteht mit einer Überschußenergie von 50 kJ/mol gebildet wird. Auch die Massenverhältnisse der entstandenen Spezies wurden in Betracht gezogen. Es ist bekannt, daß das CHO[•]-Radikal bei Raumtemperatur, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei hoher Temperatur (Klein et al. (1959), McNesby et al. (1960)) bezüglich seiner Zersetzung verhältnismäßig stabil ist (Brennen et al. (1965) und Reed (1956)). Für die stoßinduzierte Zersetzung hat Calvert (1957) und Calvert (1958) eine Aktivierungsenergie von 63 kJ/mol vorgeschlagen und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von nur 0,41 l/mol·s bei Raumtemperatur abgeschätzt. Aus den vorhergehenden Argumenten ist zu schließen, daß das CHO-Radikal durch Reaktion mit NO₂, Äthylen oder eventuell einem anderen Produkt abgebaut wird.

Thermodynamisch sind folgende Reaktionen möglich:



Aus diesem Reaktionsmechanismus sind NO, CO und CO₂ - die in beträchtliche Mengen experimentell festgestellt wurden - und HNO₂ als stabile Produkte zu

erwarten. Da es nicht denkbar ist, daß CO und CO₂ durch Oxidation des CH₃-Radikals gebildet werden können, stellen sie eine "Markierung" des CHO-Radikals dar ⁺⁾ , die für Bilanzierungszwecke sehr nützlich ist.

Durch die Annahme des quasistationären Zustandes läßt sich zeigen, daß das $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ -Verhältnis durch die Gleichung:

$$\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2) = \frac{k_{20}}{k_{21}+k_{22}} + \frac{k_{23}}{k_{21}+k_{22}} \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)}{(\text{NO}_2)} .$$

gegeben ist.

Mit den Ergebnissen aus Tabelle 19 lassen sich folgende Verhältnisse zusammenstellen.

$\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$	$(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{NO}_2)$	EB
1,95	272	A
1,85	91	B
1,25	50	C

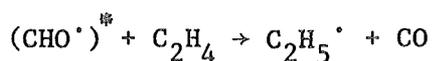
Es ist ersichtlich, daß eine Änderung des $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{NO}_2)$ -Verhältnisses keinen signifikanten Einfluß auf das $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ -Verhältnis hat. Folglich muß

$$(k_{21}+k_{22}) \gg k_{23} \quad \text{und}$$

$$\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2) \simeq k_{20}/(k_{21}+k_{22}) \simeq 1,7$$

sein. Da Reaktion (22) eine beträchtliche Umlagerung bedarf, ist vermutlich $k_{21} \gg k_{22}$. Der Wert $k_{20}/k_{21} = 1,1$, der von Pollard, Wyatt (1949) erhalten wurde, ist ein weiterer Hinweis dafür, daß Reaktion (22) nicht wichtig ist. Demzufolge werden nur wenige CHO-Radikale von C₂H₄ abgefangen und die C₂H₅[•]-Bildung muß über andere Reaktionen erfolgen.

Obwohl voraussichtlich die Reaktion von thermisch angeregtem CHO^{*} mit C₂H₄:



⁺⁾ Zwei Annahmen sind allerdings notwendig:
 1. daß alles CO und CO₂ nur aus CHO^{*} entsteht und
 2. daß im Endeffekt CHO^{*} nur zu CO und CO₂ führt.

schneller als Reaktion (23) ist, kann auch sie mit Reaktion (21) nicht konkurrieren, da sonst eine Abhängigkeit des $\phi(\text{CO})/\phi(\text{CO}_2)$ von $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{NO}_2)$ deutlich werden müßte.

Die bisher diskutierten Reaktionen (1) - (27) sind nicht ausreichend, um alle gefundenen Produkte zu erklären. Zusätzlich können noch folgende exothermische Reaktionen (mit Ausnahme von Reaktion (29)) in Betracht gezogen werden.

		ΔH_{298} (kJ/mol)
(28)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\cdot$	-160
(29)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3^\cdot$	+ 18,4
(30)	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{NO}$	-122
(31)	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}$	-124
(32)	$\text{HNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^\cdot$	- 68,6
(33)	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-365
(34)	$\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$	- 2,1
(35)	$\text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-243
(36)	$\text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	-247
(37)	$\text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{NO}$	- 88,3
(38)	$\text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HNO}$	-205
(39)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	-152
(40)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HNO}_2$	-259
(41)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	-182

H-Atome könnten aus der Zersetzung von HCO_2 -Radikalen gebildet werden. Über diesen unimolekularen Prozeß war keine Literaturangabe zu finden. Die H-Atome können einerseits von NO_2 und andererseits vom Äthylen abgefangen werden. Die Reaktion (30) ist sehr schnell ($k_{30} = 2,9 \cdot 10^{10}$ l/mol·s) und wird öfters in Strömungsexperimenten zur Erzeugung von OH-Radikalen verwendet. Auch die H-Addition an Äthylen ist gut bekannt. Sie verläuft mit einem $k_{28} = 8 \cdot 10^8$ l/mol·s (s. auch Anhang 4). Aufgrund ihrer sehr hohen Aktivierungsenergie kann die H-Abstraktion (Reaktion (29)) außer acht

gelassen werden. Berücksichtigt man die NO_2 - und C_2H_4 -Konzentrationen, läßt sich errechnen, daß mindestens 57 % der H-Atome vom Äthylen abgefangen werden.

Die Bildung bzw. der Abbau von HNO ist durch eine Reihe von möglichen Reaktionen bestimmt (Reaktionen (13, 18, 22, 24, 38, 31, 32 und 33)). Nach Clyne (1965) sind k_{32} und k_{33} größer als 10^4 l/mol·s. Eine Aussage bezüglich der relativen Bedeutung dieser beiden Reaktionen kann demzufolge nicht gemacht werden. Die vorherige Überlegungen bezüglich der Quantenausbeuten einiger Produkte brachten einen Hinweis dafür, daß unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit die Reaktionen, die zur HNO-Bildung führen, von zweitrangiger Bedeutung sind. Von den drei stabilen Endprodukten, die durch Reaktionen des HNO entstehen können, ist nur das N_2O aussagekräftig, da die anderen, nämlich NO und HNO_2 , auch an anderen Prozessen beteiligt sind. In Übereinstimmung mit diesen Erwägungen ist das experimentelle Verhältnis $\phi(\text{N}_2\text{O})/\phi(-\text{NO}_2)$ sehr gering (kleiner als 0,01).

Über Reaktion (34) konnte in der Literatur keine quantitative Angabe gefunden werden. Sie führt zur Bildung von Salpetersäure einer Substanz, die in der Gasphase - besonders in Anwesenheit von NO und NO_2 - schwierig zu bestimmen ist.

Die Reaktion (40) ist im Vergleich zur (39) in diesem System ohne Bedeutung, da $\phi(\text{CH}_3\text{CHO})/\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2) \sim 0,2$ und das CH_3CHO hauptsächlich durch Reaktion (8) gebildet wird. Ein weiterer Beweis dafür ist aus Tabelle 11 zu entnehmen: Anstatt einer Abnahme des Verhältnisses $\{(\text{CH}_2)_2\text{O}\}/\{\text{CH}_3\text{CHO}\}$ mit zunehmendem NO_2 -Partialdruck ist das Gegenteil zu beobachten. Aus ähnlichen Gründen muß auch Reaktion (38) vernachlässigbar sein.

Mit den Reaktionen (35) bis (41) lassen sich unter Annahme des quasi-stationären Zustandes folgende Gleichungen aufstellen:

$$\text{a) } \phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO})/\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2) = \frac{k_{36}}{k_{37}} + \frac{k_{41}}{k_{39}} \cdot \frac{(k_{36}+k_{37})}{k_{37}} \quad (\text{NO})/(\text{NO}_2) \quad .$$

Mit den in Tabellen 8-10 angegebenen Quantenausbeuten für die experimentelle Bedingungen A, B und C (Photolysezeit 1,5, 3,0 und 5,0 min) ist es möglich, die Abhängigkeit des Verhältnisses $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO})/\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2)$ von $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$ zu untersuchen. Den Daten kann nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade angepaßt werden, die der Gleichung

$$\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO})/\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2) = 0,32 + 0,13 (\text{NO}/\text{NO}_2) \text{ folgt.}$$

Daraus sind

$$k_{36}/k_{37} = 0,32 \quad \text{und}$$

$$k_{41}/k_{39} = 0,098$$

abzuleiten.

$$b) \quad \phi(C_2H_5ONO)/\phi(C_2H_5NO_2) = \frac{k_{36}}{k_{35}} + \frac{k_{41}k_{37}(\text{NO})}{k_{35}((\text{NO}_2)(k_{39}+k_{40}) + k_{41}(\text{NO}))}$$

Trägt man die experimentellen Quantenausbeuteverhältnisse in Abhängigkeit von $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$ auf, dann ergibt sich, daß bei den experimentellen Bedingungen A, B und C ($t = 1,5, 3,0$ und $5,0$ min).

$$\phi(C_2H_5ONO)/\phi(C_2H_5NO_2) = 0,27 \pm 0,02$$

unabhängig vom $(\text{NO})/(\text{NO}_2)$ -Verhältnis ist. Somit muß $k_{35}(k_{39}+k_{40})(\text{NO}_2) \gg k_{41}k_{37}(\text{NO})$ sein, da $k_{39}(\text{NO}_2) \gg k_{41}(\text{NO})$ ist. Folglich ist:

$$k_{36}/k_{35} = 0,27 \quad .$$

Weiterhin mit $k_{36}/k_{37} = 0,32$ (Abschnitt a)) ergibt sich:

$$k_{37}/k_{35} = 0,84 \quad .$$

Äthylnitrit kann in Reaktionen (36) und (41) gebildet werden. Die Tatsache, daß die $\phi(C_2H_5ONO)$ kaum eine Änderung mit der Photolysezeit aufweist (s. Tab. 7-10) deutet darauf hin, daß dieses Produkt hauptsächlich durch die Reaktion des $C_2H_5\cdot$ mit NO_2 gebildet wird. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur zeitlichen Abhängigkeit der $\phi(\text{CH}_3\text{ONO})$ (s. Abb. 27). Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß einerseits die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Methyl- und Äthylradikale mit NO_2 und andererseits die der entsprechenden Alkoxy-Radikale mit NO und NO_2 unterschiedlich sind. Diese Erwägung konnte aufgrund des zeitlichen Verhaltens der Alkylnitritquantenausbeuten und der Betrachtung der Konstantenverhältnisse, die in dieser Arbeit erhalten wurden, gemacht werden. Für die Reaktionen (10), (11) und (12) läßt sich zeigen, daß

$$k_{11}/(k_{10}+k_{11}+k_{12}) = 0,015$$

ist. Das bedeutet, daß nur 1,5 % der vorhandenen $\text{CH}_3\cdot$ -Radikalen direkt zu

CH₃ONO führen. Ähnlich ist für die C₂H₅[•] + NO₂ Reaktionen

$$k_{36}/(k_{35}+k_{36}+k_{37}) = 0,13$$

gültig. Die direkte C₂H₅ONO-Bildung beträgt also 13 %, d.h. ca. 9 mal so viel.

Im Falle der Alkoxy-Radikale ist ebenfalls ein unterschiedlicher Reaktionswirkungsgrad festzustellen.

Während für Methoxyradikale das Verhältnis

$$k_{17}(\text{NO})/(k_{15}+k_{16})(\text{NO}_2) = 0,3 (\text{NO})/(\text{NO}_2)$$

ist, beträgt es für die Äthoxyradikale

$$k_{41}(\text{NO})/k_{39}(\text{NO}_2) = 0,1 (\text{NO})/(\text{NO}_2) .$$

4.3.7. Die Bilanz der Methyl- und Formylradikale

Die CH₃[•]/CHO[•]-Bilanz bietet eine Möglichkeit den bisher diskutierten Reaktionsmechanismus zu überprüfen. Wie schon erwähnt, tragen die CHO-Radikale nur zur Bildung von CO und CO₂ einerseits und andererseits zur Bildung von C₂H₅[•], HNO₂ und NO bei. Es wird aufgrund der Produktanalyse vorausgesetzt, daß keine Additionsreaktionen des CHO[•] mit dem Reaktanden bzw. keine Rekombination der Radikale stattfindet. Unter diesen Voraussetzungen ist (CHO[•]) ≡ (CO) + (CO₂). Die Methylradikale ihrerseits sind entweder als Methylverbindungen oder aber nach einer Oxidation (Reaktion (12)) als CH₃ONO₂ bzw. CH₂O unter den Produkten zu finden. Da davon ausgegangen werden kann, daß alle kohlenstoffhaltigen Produkte quantitativ erfaßt wurden, ist eine gute Bilanz zu erwarten. Die aufgrund der prozentualen Produktbildung (Tab. 20-22) durchgeführte Bilanz ist in Tabelle 25 angegeben.

Die Übereinstimmung der Werte ist zufriedenstellend und unterstützt die oben erwähnten Voraussetzungen.

Tabelle 25: $\text{CH}_3\dot{\text{C}}/\text{CHO}\dot{\text{C}}$ -Bilanz

Experimentelle Bedingungen	t (min)	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ (% ΔNO_2)	$\text{CHO}\dot{\text{C}}$ (% ΔNO_2)
EB-A	1,5	23,6	22,6
	3,0	23,3	18,3
	5,0	21,6	19,1
EB-B	1,5	20,5	19
	3,0	17,5	19,5
	5,0	18,3	18,7
EB-C	1,5	21,3	17,4
	3,0	21,5	18,9
	5,0	20,9	17,4

4.3.8. Die NO_2 -Bilanz

Wie schon von Jaffe, Keith (1968) und Jaffe (1971) bemerkt wurde, nimmt $\phi(-\text{NO}_2)$ durch Zugabe von Äthylen - entgegen den Erwartungen - zu. Dieses Geschehen kann folglich nicht nur mit dem Verbrauch von O-Atomen durch Äthylen erklärt werden, sondern die im System auftretenden Radikalreaktionen müssen den wegen der $\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ -Reaktion nicht stattfindenden NO_2 -Verbrauch wettmachen.

Aus diesem Grund ist es aufschlußreich, die photometrisch gemessene experimentelle $\phi(-\text{NO}_2)$ mit der, die aufgrund der gebildeten Produkte und des Reaktionsmechanismus zu errechnen ist, zu vergleichen. Für die Berechnung der Letzteren wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\begin{aligned} \text{Errechnete } \phi(-\text{NO}_2) = & \phi(\text{CH}_3\text{CHO}) + \phi((\text{CH}_2)_2\text{O}) + \phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}) + \phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) + \phi(\text{CO}) + \\ & + 2(\phi(\text{CH}_3\text{ONO}) + \phi(\text{CH}_3\text{NO}_2) + \phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2) + \phi(\text{CO}_2) + \phi(\text{O}_2)) + \\ & + 3(\phi(\text{CH}_3\text{ONO}_2) + \phi(\text{CH}_2\text{O})). \end{aligned}$$

Es werden nun die Überlegungen erläutert, die zu dieser Gleichung führen. Da ein durch Photodissoziation des NO_2 entstandenes O-Atom mit C_2H_4 reagiert und ein $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ bildet, das durch Stöße stabilisiert wird oder sich zersetzt,

muß pro entstandenem $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3CHO oder CH_3^\cdot (bzw. (CHO^\cdot)) ein NO_2 verbraucht werden. Noch zwei NO_2 -Moleküle müssen pro gebildetem O_2 abgebaut werden.

Zur Berechnung der NO_2 -Abnahme, die durch CH_3^\cdot bzw. CHO^\cdot -Reaktionen verursacht wird, wurde weiterhin angenommen:

1. daß für die Bildung von CH_3ONO und CH_3NO_2 ein und für die Bildung von CH_3ONO_2 und CH_2O zwei zusätzliche NO_2 -Moleküle verbraucht werden (Reaktionen (10)-(17)).
2. daß für die Bildung von CO (Reaktion (20)) ein zusätzliches NO_2 -Molekül verbraucht wird. Hierfür muß allerdings davon ausgegangen werden, daß Reaktion (23) gegenüber (20) vernachlässigbar ist.
3. daß Reaktionen (22), (25) und (27) gegenüber (21) und (26) unbedeutend sind und folglich für die CO_2 -Bildung noch zwei NO_2 -Moleküle verbraucht werden. In einem früheren Abschnitt (4.3.6.) wurde $k_{21} \gg k_{22}$ abgeschätzt. Die Annahme $k_{26}(\text{NO}_2) \gg k_{27} + k_{25}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ist willkürlich und wurde zur Vereinfachung eingeführt. Sollte $k_{27} + k_{25}(\text{C}_2\text{H}_4) > k_{26}(\text{NO}_2)$ sein, würde dieses nur einen maximalen Fehler von ca. 6 % in der gesamten $\phi(-\text{NO}_2)$ ausmachen.
4. daß für die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ein und für die $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ -Bildung zwei zusätzliche NO_2 -Moleküle verbraucht werden.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß eine Bestimmung der HNO_2 -Ausbeute für diese Berechnung nicht notwendig war, da sie indirekt mit einbezogen wurde.

Ein Vergleich der gemessenen und der errechneten $\phi(-\text{NO}_2)$ bei verschiedenen Versuchsbedingungen ist in der nächsten Tabelle zu sehen.

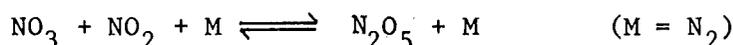
Tabelle 26: NO_2 -Bilanz

Experimentelle Bedingungen	A	B	C
gemessene $\phi(-\text{NO}_2)$	3,42	3,08	2,79
errechnete $\phi(-\text{NO}_2)$	3,31	2,91	2,61
Differenz	0,11	0,17	0,18

Diese Bilanzierung, die sehr gut ist, wenn man die Standardabweichungen der experimentellen $\phi(-\text{NO}_2)$ (s. Tab. 19) berücksichtigt, unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus.

In der bisherigen Diskussion wurde zur Vereinfachung angenommen, daß NO_3 nur durch Reaktion mit NO abgebaut wird. Eine Reaktion des NO_3 mit NO_2 ist jedoch auch möglich.

Während Reaktion (6) mit der Rückbildung von zwei NO_2 -Molekülen verbunden ist, werden durch die NO_2/NO_3 -Reaktion insgesamt drei NO_2 -Moleküle verbraucht. Nach den Reaktionskonstanten, die von Harken, Johnston (1973) ermittelt wurden, ist das Gleichgewicht:



stark nach rechts verlagert. Bei $(\text{NO}_2) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ist $(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{NO}_3) = 3 \cdot 10^7$.

Es müßten also, je nach stattfindender Reaktion, entweder drei $\phi(\text{NO}_3)$ addiert (Reaktion $\text{NO}_3 + \text{NO}_2$ mit $k = 7,77 \cdot 10^8 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$, $(\text{M}) = (\text{N}_2) = 0,04 \text{ mol/l}$) oder gar nicht einbezogen (Reaktion (6) mit $k_6 = 5,24 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) werden. Aufgrund der $(\text{NO}) / (\text{NO}_2)$ -Verhältnisse leisten wahrscheinlich beide Reaktionen einen Beitrag, so daß eine Korrektur gleich $f \cdot \phi(\text{NO}_3)$ - mit $0 < f < 3$ - der errechneten $\phi(-\text{NO}_2)$ zuzuzählen ist.

In Abschnitt 4.3.4. wurde $\phi(\text{NO}_3^*)$ abgeschätzt. Wahrscheinlich führt nur ein Teil des NO_3^* durch Reaktion mit C_2H_4 zu Produkten. Ein anderer Bruchteil führt zur Bildung von NO_3 . Die $\phi(\text{NO}_3)$ läßt sich abschätzen und für die experimentelle Bedingungen A, B und C beträgt sie 0,11, 0,17 und 0,19.

Da $k_{(\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M})}$ nur für N_2 als Stoßpartner bekannt ist, ist der relative Beitrag der Reaktionen von NO_3 mit NO_2 und NO schwer zu ermitteln. Hinzu kommt noch, daß Alkylradikale auch etwas NO_3 abbauen könnten.

4.3.9. Die NO-Bilanz

Zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus wurde auch versucht, die experimentell gemessene NO-Quantenausbeute, mit der NO-Ausbeute jener Reaktionen zu vereinbaren, in welchen NO direkt oder indirekt erzeugt bzw. verbraucht wird. Betrachtet man den gesamten Reaktionsmechanismus, so entstehen offensichtlich für jedes O_2 zwei NO. Für die Reaktion von Methylradikalen mit NO_2 , in denen ein Methoxyradikal entsteht, müssen ebenfalls für jedes

gebildete Methylnitrat und Formaldehyd zwei NO-Moleküle gezählt werden. Obwohl im Falle des Äthylnitrats auch zwei NO-Moleküle pro gebildetem $C_2H_5ONO_2$ -Molekül entstehen, darf nur ein NO-Molekül gezählt werden, weil durch Zersetzung des Biradikals zwei Radikale (nämlich $CH_3\dot{C}$ und $CHO\dot{C}$) entstehen. Pro gebildetem Methylnitrit und Nitromethan wird ein NO-Molekül berechnet. Weiterhin ist klar, daß pro gebildetem Acetaldehyd- bzw. Äthylenoxid - ein NO-Molekül entsteht. Nimmt man an, daß alles HNO , das in Reaktionen (13), (18), (22) und (38) gebildet wird, entweder über Reaktion (24) oder über Reaktion (31) zum NO führt, dann muß man pro gebildetem CO_2 auch ein NO-Molekül addieren. Dies allerdings mit der Einschränkung, das etwas des HNO durch Reaktion (33) ohne Erzeugung von NO verlorenght. Die Ergebnisse einer so durchgeführten NO-Bilanz sind folgende:

Tabelle 27: NO-Bilanz

Experimentelle Bedingungen	gemessene $\phi(NO)$	errechnete $\phi(NO)$
A	2,10	1,78
B	2,00	1,49
C	1,87	1,42

Offensichtlich sind die errechneten im Vergleich mit den experimentellen Werten zu niedrig. Die fehlende $\phi(NO)$ könnte durch:

- a) die Photolyse von HNO_2 , die bekannterweise bei dieser Wellenlänge (366 nm) stattfindet und
- b) die Reaktion (34) in der NO und HNO_3 entstehen, erklärt werden.

Die Möglichkeit a) ist sehr unwahrscheinlich, da einerseits keine experimentellen Hinweise für das Vorhandensein von OH-Radikalen zu finden waren und andererseits das NO_2 , bezüglich der HNO_2 , ein sehr guter interner Filter ist. Mit den Absorptionskoeffizienten von HNO_2 und NO_2 von Johnston, Graham (1974) konnte abgeschätzt werden, daß für die experimentelle Bedingungen A und bei 3 min Photolysezeit nur 0,5 % des einfallenden Lichtes von HNO_2 absorbiert wird.

Ähnlich wie im Falle der NO_2 -Bilanz ist die NO-Bilanz zu verbessern, wenn

NO₃ wenigstens zum Teil mit NO₂ anstatt mit NO reagiert (s. NO₂-Bilanz). Sollte alles NO₃ mit NO₂ reagieren, dann muß $\phi(\text{NO}_3)$ der errechneten $\phi(\text{NO})$ zugezählt werden, da pro gebildetem NO₃-Radikal ein O-Atom verbraucht wird. Die so korrigierten $\phi(\text{NO})$ -Werte betragen für die experimentellen Bedingungen A, B und C 1,9, 1,7 und 1,6. Somit ist die Bilanz besser als 85 %. Es muß aber festgehalten werden, daß diese Korrektur maximal ist, da die Reaktion NO₃ + NO sicherlich auch beteiligt ist.

4.3.10. Die Bildung von HNO₂

Sollte jedes H-Atom des Formylradikals im Endeffekt von Äthylen abgefangen werden, dann müßte das Verhältnis $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)/\phi(\text{CO}) + \phi\text{CO}_2$ gleich eins sein. Mit den Quantenausbeuten aus der Tabelle 19 stellt sich heraus, daß dieses Verhältnis 0,56, 0,45 und 0,42 für die experimentelle Bedingungen A, B und C ist.

Dieses C₂H₅·-Defizit ist einerseits auf die Bildung von HNO₂ zurückzuführen. Ein weiterer Verbrauch von H-Atomen kann über die Bildung von HNO erklärt werden. Dieses HNO führt entweder zu HNO₂ oder zu N₂O.

Die HNO₂-Bildung wurde daher nach der Gleichung

$$\phi(\text{HNO}_2) = \phi(\text{CH}_2\text{O}) + (\phi(\text{CO}) + \phi(\text{CO}_2) - \phi(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) - \phi(\text{N}_2\text{O}))$$

abgeschätzt und in der folgenden Tabelle mit den Abaschätzungen aus der N- und H-Bilanz verglichen.

Tabelle 28: Abschätzung von $\phi(\text{HNO}_2)$ ⁺⁾

Experimentelle Bedingungen	$\phi(\text{HNO}_2)$	$\phi(\text{HNO}_2)$ aus N-Bilanz	$\phi(\text{HNO}_2)$ aus H-Bilanz
A	0,34	0,28	0,27
B	0,40	0,25	0,33
C	0,34	0,24	0,25

⁺⁾ Alle ϕ -Werte für diese Abschätzungen sind aus Tabelle 19 entnommen worden.

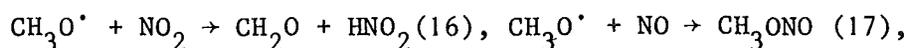
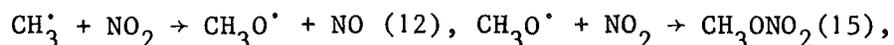
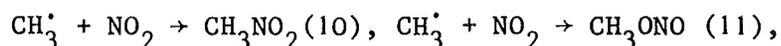
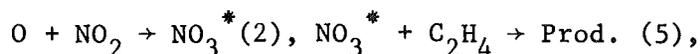
Angesichts der Vielzahl der Fehlerquellen, die in diesen Abschätzungen beinhaltet sind, ist der Vergleich erstaunlich gut. Ein qualitativer Hinweis für die Anwesenheit von HNO_2 wurde auch in zahlreichen Versuchen, die kurz im Anhang 7 beschrieben sind, erhalten. In Gegenwart von hohen Partialdrücken von NO_2 und NO ist die Messung von HNO_2 schwierig. Das photolytische Verhalten der HNO_2 wurde in 4.3.9. diskutiert.

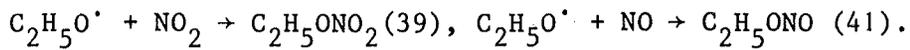
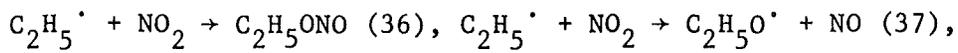
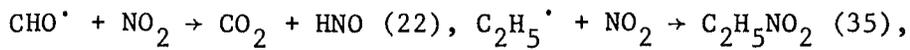
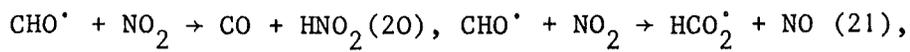
5.0.0. Zusammenfassung

In einem statischen Reaktor wurde NO_2 ($1,3 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-4}$ und $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von C_2H_4 (0,037 mol/l) durch Licht der Wellenlänge von 366 nm photolysiert. Besonderen Wert wurde darauf gelegt, die Produkte möglichst vollständig sowohl qualitativ als auch quantitativ zu erfassen. Insgesamt wurden die Quantenausbeuten von 14 Produkten bestimmt. Es sind dies die Produkte: Stickstoffmonoxid, Distickstoffoxid, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Formaldehyd, Äthylenoxid, Acetaldehyd, Methylnitrit, Methylnitrat, Nitromethan, Äthylnitrit, Äthylnitrat und Nitroäthan.

Es gelang nicht, Methoden zu entwickeln, die es erlaubt hätten, unter den experimentellen Bedingungen auch salpetrige Säure zu bestimmen. Zur Bestimmung von Quantenausbeuten wurde die Photolyse von reinem NO_2 als Aktinometer verwendet. Hierbei stimmte die photometrisch gemessene NO_2 -Abnahme mit der theoretisch zu erwartenden NO - und O_2 -Bildung überein. Die Ergebnisse zeigen, daß die Quantenausbeute der NO_2 -Abnahme, im Gegensatz zu Ford und Jaffe (1963), nicht vom NO_2 -Partialdruck abhängt.

Es wurden befriedigende (Mechanismus-unabhängige) Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanzen erhalten, die darauf hinweisen, daß die Produkterfassung nahezu vollständig war. Die überraschend geringe O_2 -Quantenausbeute weist darauf hin, daß das durch O-Addition an NO_2 gebildete NO_3^* im wesentlichen chemisch mit Äthylen reagiert (Reaktion (5)) und nicht durch Stöße thermalisiert wird. Wahrscheinlich wird sowohl durch diese Reaktion als auch durch die direkte O-Addition an Äthylen ein angeregtes $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*$ -Addukt gebildet. Im weiteren Verlauf läßt sich der Reaktionsmechanismus durch Folgereaktionen der durch unimolekulare Zersetzung dieses Adduktes gebildeten CH_3 - und CHO -Radikale erklären. Durch Stöße wird es zu Acetaldehyd bzw. Äthylenoxid stabilisiert. Die N- und H-Bilanzen weisen darauf hin, daß HNO_2 mit einer Quantenausbeute von etwa 0,3 gebildet werden könnte. Unter anderen wurden folgende Reaktionen in den Reaktionsmechanismus mit einbezogen:





Aus den Produktquantenausbeuten wurden folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. -verhältnisse abgeschätzt:

$$k_2 = 1 \cdot 10^{11} \text{ l/mol}\cdot\text{s}, k_5 = 8 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}, k_{10}/k_{11} = 19, k_{12}/k_{10} = 2,4,$$

$$k_{12}/k_{11} = 46, k_{15}/k_{16} = 2,9, k_{17}/k_{15} = 0,4, k_{11} = 7 \cdot 10^7 \text{ l/mol}\cdot\text{s},$$

$$k_{15} = 10^8 \text{ l/mol}\cdot\text{s}, k_{20}/(k_{21}+k_{22}) = 1,6, k_{36}/k_{35} = 0,27, k_{36}/k_{37} = 0,32,$$

$$k_{37}/k_{35} = 0,84, k_{41}/k_{39} = 0,1.$$

6.0.0. Literaturverzeichnis

- ALTSHULLER, A.P., MILLER, D., SLEVA, S., An.Chem. 33 621 (1961)
- ARDEN, E.A., PHILLIPS, L., SHAW, R., J.Chem.Soc. 5126 (1964)
- ATKINS, D.H.F., COX, R.A., "The 365 nm photolysis of nitrous acid vapour in air" Atomic Energy Research Establishment AERE-R 7615 Harwell (1973)
- AVRAMENKO, L.I., KOLESNIKOVA, R.V., "Voprosy Khimicheskoi Kinetiki Kataliza i Reaktsionnoi Sposobnosti," Akad.Nauk. SSSR, Moscow, (1955), S. 7-17.
- BAKER, G., SHAW, R., J.Chem.Soc. 6965 (1965)
- BASCO, N., JAMES, D.G.L., STUART, R.D., Int.J.Chem.Kinet. 2 215 (1970)
- BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., HORNE, D.G., LLOYD, A.C., "Critical Evaluation of Rate Data for Homogeneous, Gas Phase Reactions of Interest in High-Temperature Systems" Nr. 5, July (1970), School of Chemistry, The University, Leeds
- BLACET, F.E., HALL, T.C., LEIGHTON, P.A., J.Am.Chem.Soc. 84 4011 (1962)
- BOMBAUGH, K., BULL, W., An.Chem. 34 1237 (1962)
- BRENNEN, W., GAY, I.D., GLASS, G.P., NIKI, H., J.Chem.Phys. 43 2569 (1965)
- CALVERT, J.G., J.Phys.Chem. 61 1207 (1957)
- CALVERT, J.G., J.Chem.Phys. 29 954 (1958)
- CALVERT, J.G., PITTS, J.N. Jr., "Photochemistry", J. Wiley and Sons, Inc. New York (1966)
- CALVERT, J.G., MC QUIGG, R., "The computer simulation of the rates and Mechanisms of photochemical smog formation", Vordruck einer Arbeit, die im "Symposium on chemical kinetics data for the lower and upper atmosphere" Warrenton (1974) vorgetragen wurde
- CANOSA, C.E., PENZHORN, R.D., unveröffentlichte Ergebnisse
- CHAO, S.C., JAFFE, S., J.Chem.Phys. 56 1987 (1972)
- CHRISTIE, M.I., Proc.Roy.Soc., A, 249 248 (1959)
- CLYNE, M.A.A., Tenth Symposium (International) on Combustion, s. 311 The Combustion Institute (1965)
- CORNU, A., MASSOT, R., "Compilation of Mass Spectral Data", Heyden and Son Lim., London (Band I/1966, Band II/1967, Band III/1971)
- COTTREL, T.L., GRAHAM, T.E., J.Chem.Soc. 556 (1953)

- CVETANOVIC, R.J., J.Chem.Phys. 23 1375 (1955)
- CVETANOVIC, R.J., Advances in Photochemistry, Vol. 1, s. 115,
J. Wiley and Sons, New York (1963)
- DAVIS, D.D., HERRON, J.T., HUIE, R.E., J.Chem.Phys. 58 530 (1973)
- EUSUF, M., WAGNER, H.G., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 76 437 (1972)
- FONTIJN, A., SABADELL, A., RONCO, R., An.Chem. 42 575 (1970)
- FORD, H.W., Can.J.Chem. 38 1780 (1960)
- FORD, H.W., ENDOW, N., J.Chem.Phys. 27 1156 (1957)
- FORD, H.W., JAFFE, S., J.Chem.Phys. 38 2935 (1963)
- GAEDTKE, H., GLÄNZER, K., HIPPLER, H., LUTHER, K., TROE, J.,
Fourteenth Symposium (International) on Combustion, s. 295
Pennsylvania State University, Pennsylvania (1973)
- GAEDTKE, H., TROE, J., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 79 184 (1975)
- GANGI, R.A., BURNELLE, L., J.Chem.Phys. 55 843 (1971)
- GATTERMANN, L., WIELAND, T., "Die Praxis des organischen Chemikers"
De Gruyter und Co. Berlin (1962)
- GRUBNER, O., LYNCH, J., CARES, J., BURGESS, W., Am.Ind.Hyg.Ass.J. 33 201
(1972)
- HALL, T.C., BLACET, F.E., J.Chem.Phys. 20 1745 (1952)
- HAMPSON, R.F. (Editor), Chemical kinetics data survey VI, NBSIR 73-207
s. 59 (1973)
- HARKER, A.B., JOHNSTON, H.S., J.Phys.Chem. 77 1153 (1973)
- HARRIS, L., CHURNEY, K., J.Chem.Phys. 47 1703 (1967)
- HERRON, J.T., PENZHORN, R.D., J.Phys.Chem. 73 191 (1969)
- HERRON, J.T., HUIE, R.E., J.Phys.Chem.Ref. Data 2 467 (1973)
- HOLMES, H.H., DANIELS, F., J.Am.Chem.Soc. 56 630 (1934)
- HONDA, K., MIKURI, H., TAKAHASI, M., Bull.Chem.Soc. Japan 45 3534 (1972)
- HOULE, M., LONG, D., SMETTE, D., Analytical Letters 3 401 (1970)
- JAFFE, S., KEITH, J., J.Chem.Phys. 48 2805 (1968)
- JAFFE, S., Chemical Reactions in Urban Atmospheres (Ed. C.S. Tuesday)
s. 103, Elsevier Publish. Co. Inc. New York (1971)

- JAPAR, S.M., NIKI, H., J.Phys.Chem. 79 1629 (1975)
- JOHNSTON, H.S., GRAHAM, R., Can.J.Chem. 52 1415 (1974)
- JONES, I.T.N., BAYES, K.D., J.Chem.Phys. 59 4836 (1973)
- KAKAC, Bohumil, VEJDELEK, Zdenek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Band I, s. 255, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- KLEIN, R., MC NESBY, J., SCHEER, M., SCHOEN, L., J.Chem.Phys. 30 58 (1959)
- KLEIN, R., HERRON, J.T., J.Chem.Phys. 27 1141 (1964)
- KOCHI, J.K. (Ed.) "Free Radicals" Vol. I, J. Wiley and Sons, Inc. New York (1973)
- KURYLO, M.J., PETERSON, N.C., BRAUN, W., J.Chem.Phys. 53 2776 (1970)
- KURILO, M.J., HUIE, R.E., J.Chem.Phys. 58 1258 (1973)
- MC NESBY, J., SCHEER, M., KLEIN, R., J.Chem.Phys. 32 1814 (1960)
- MICHAEL, J.V., OSBORNE, D.T., SUESS, G.N., J.Chem.Phys. 58 2800 (1973)
- NASH, T., Atm. Environ. 4 661 (1970)
- NASH, T., Tellus 26 175 (1974)
- NIKI, H., DABY, E.E., WEINSTOCK, B., Twelfth Symposium on Combustion, S. 277, The Combustion Institute, Pittsburg (1968)
- NORRISH, R.G.W., J.Chem.Soc. 1158, 1611 (1929)
- PENZHORN, R.D., DARWENT, J.Chem.Phys. 55 1508 (1971)
- PHILLIPS, L., SHAW, R., Tenth Symposium (International) on Combustion s. 453, The Combustion Institute Pittsburg (1965)
- PITTS, J.N. Jr., SHARP, J.H., CHAN, S.I., J.Chem.Phys. 42 3655 (1964)
- POLLARD, F.H., WYATT, R.M., Trans. Faraday Soc. 45, 760 (1949)
- PRATT, G., VELTMAN, I., J.Chem.Soc. Faraday I 10 1840 (1974)
- REED, R., Trans. Faraday Soc. 52 1195 (1956)
- SATO, S., CVETANOVIC, R.J., Can.J.Chem. 36 1668 (1958)
- SAWICKI, E., HAUSER, T., MC PHERSON, An.Chem. 34 1460 (1962)
- SCHUCK, E.A., STEPHENS, E.R., SCHROCK, R.R., J. Air Poll.Control Assoc. 16 695 (1966)
- SLEPPY, W.C., CALVERT, J.G., J.Am.Chem.Soc. 81 769 (1959)
- STUHL, F., NIKI, H., Scientific Research Staff Report, Ford Motor Co. (March 1970)

- STUHL, F., NIKI, H., J.Chem.Phys. 57 5403 (1972)
- TITARCHUK, T.A., BALLOD, A.P., KULIKOVA, V.A., PROKHORTSEVA, N.G.,
SHTERN, V.Ya., Proc.Acad.Sci. USSR 208 201 (1973)
- TROE, J., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 73 906 (1969)
- TROE, J., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 77 665 (1973)
- TROWELL, J.M., J.Chrom.Sci. 9 253 (1971)
- VERHOEK, F., DANIELS, F., J.Am.Chem.Soc. 53 1250 (1931)
- WESTENBERG, A., DE HAAS, N., Twelfth Symposium on Combustion s. 289
The Combustion Institute, Pittsburg (1968)
- WIEBE, H.A., HEICKLEN, J., J.Am.Chem.Soc. 95 1 (1973)
- WIEBE, H.A., VILLA, A., HELLMAN, T.M., HEICKLEN, J., J.Am.Chem.Soc.
95 7 (1973)

Anhang 1: Zusammenstellung einiger Reaktionskonstanten für die NO₂ Photolyse

Reaktion	M	ΔH KJ/mol	ΔH kcal/mol	k l/mol sec	Literatur
O + NO ₂ → O ₂ + NO	N ₂ , Ar Ar, N ₂ O ₂ , CO ₂	-191	-45,7	3,68 · 10 ⁹ 5,5 · 10 ⁹ 5,54 · 10 ⁹ 5,5 · 10 ⁹	Baulch, Drysdale, Horn, Lloyd (1970) Hampson (1973) Harker, Johnstone (1973) Davis, Herron, Huie (1973)
O + NO ₂ → NO ₃ [*]	N ₂ N ₂ N ₂ , Ar	-214	-51,1	5,0 · 10 ⁹ 5,0 · 10 ¹¹ 9,5 · 10 ⁹ 5 · 10 ¹¹	Ford (1960) Ford (1960) Klein, Herron (1964) Pitts, Sharp, Chan (1964)
NO ₃ [*] + NO ₂ → NO ₂ + O ₂ + NO	N ₂	-191	-45,7	5 · 10 ¹⁰	Ford (1960)
NO ₃ [*] + M → NO ₃ + M	N ₂			3,8 · 10 ⁶	Ford, Jaffe (1963)
NO + NO ₃ → 2NO ₂	N ₂	- 93,7	-22,4	3,4 · 10 ⁹ 5,2 · 10 ⁹	Ford, Jaffe (1963) Harker, Johnstone (1973)

Anhang 2: Zusammenstellung einiger Reaktionskonstantenverhältnisse für die NO₂ Photolyse

Reaktionen	k _a /k _b	M	Literatur
NO ₃ [*] + M → NO ₃ + M (a)	0,0076	N ₂	Ford, Jaffe (1963)
NO ₃ [*] + NO ₂ → NO ₂ + O ₂ + NO (b)	0,0056	CO ₂	Pitts, Sharp, Chan (1964)
	0,003	CO ₂	Blacet, Hall, Leighton (1962)
	0,038	CF ₂ Cl ₂	
	0,013	C ₂ H ₆	
	0,017	C ₃ H ₈	
	0,06	iC ₄ H ₁₀	
NO ₃ [*] → NO ₂ + O (a)	0,002 mol/l	N ₂	Ford, Jaffe (1963)
NO ₃ [*] + NO ₂ → NO ₂ + O ₂ + NO (b)	0,01 mol/l	C ₃ H ₈	Blacet, Hall, Leighton (1962)
NO ₃ [*] + CO ₂ , N ₂ → NO ₃ + CO ₂ , N ₂ (a)	0,21		Ford (1960)
NO ₃ [*] + C ₃ H ₈ → NO ₃ + C ₃ H ₈ (b)			

Reaktionen	k_a/k_b	M	Literatur
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ (a) $\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$ (b)	k_a/k_b M = 5 k_a/k_b M = 3,03 k_a/k_b M = 3,70 k_a/k_b M = 0,53	$\text{N}_2 = 1 \text{ atm}$	Harker, Johnstone (1973) Schuck, Stephens, Schrock (1966) Troe (1969) Ford, Endow (1957)

Anhang 3: Zusammenstellung einiger trimolekularen Reaktionskonstanten für die NO₂ Photolyse

Reaktion	M	ΔH KJ/mol	ΔH kcal/mol	k l ² /mol ² sec	Literatur
O + NO + M → NO ₂ + M	N ₂	-306	-73,2	2,4·10 ¹⁰	Baulch, Drysdale, Horne (1970)
O + NO ₂ + M → NO ₃ + M	C ₃ H ₈	- 54,8	-13,1	1,3·10 ¹¹	Ford (1960)
	N ₂			0,8·10 ¹¹	
	CO ₂			0,8·10 ¹¹	
	N ₂			1,0·10 ¹¹	Ford, Endow (1957)

Anhang 4: Zusammenstellung einiger Reaktionskonstanten für die NO₂-C₂H₄ Photolyse

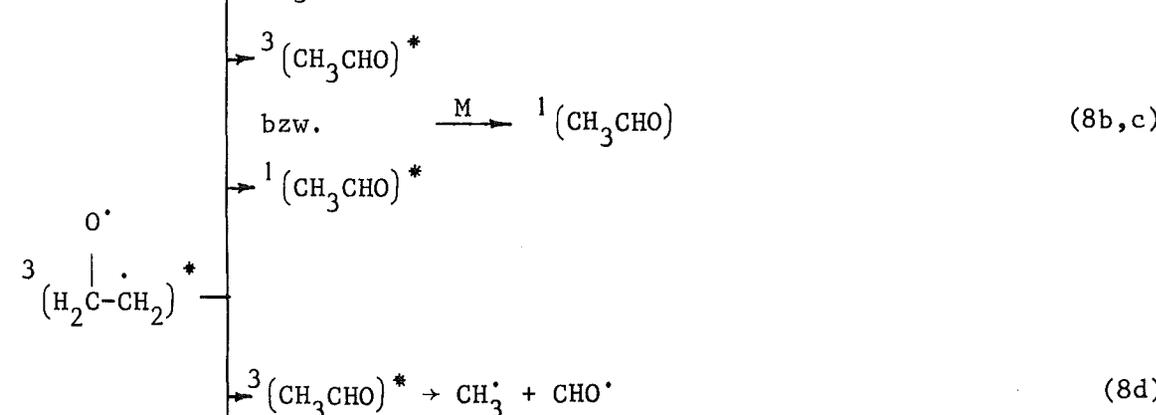
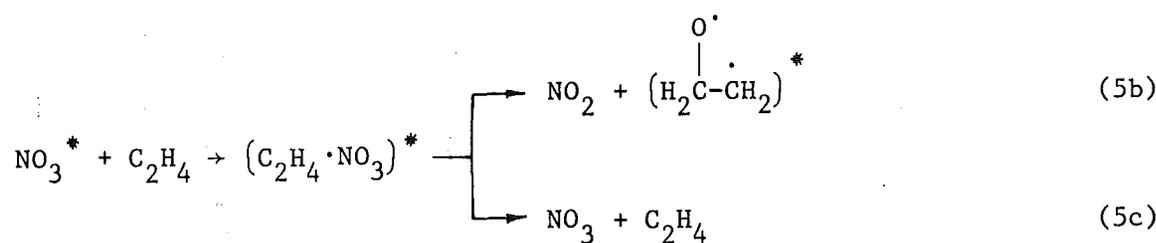
Reaktion	M	ΔH KJ/ml	ΔH kcal/mol	k l/mol sec	Literatur
O + C ₂ H ₄ → Prod.		?		4,9·10 ⁸	Herron, Huie (1973)
				5,1·10 ⁸	Stuhl, Niki (1972)
NO ₃ + C ₂ H ₄ → Prod.	O ₂ , Ar	?		5,6·10 ⁵	Japar, Niki (1975)
NO ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₄ ·NO ₂				7,7·10 ⁻⁴	Chao, Jaffe (1972)
NO ₂ + C ₂ H ₄ → Prod.				1,4·10 ⁻³	Jaffe, Keith (1968)
H + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₅		-160	-38,3	9,7·10 ⁸	Michael, Osborne, Sness (1973)
				8,2·10 ⁸	Kurylo, Peterson, Braun (1970)
				6,9·10 ⁸	Penzhorn, Darwent (1971)
				7,0·10 ⁸	Gaedtke, Glänzer, Hippler, Luther, Troe (1973)
H + NO ₂ → OH + NO		-122	-29,3	2,9·10 ¹⁰	Hampson (1973)
O + CH ₂ O → OH + CHO	Ar, N ₂	-60,7	-14,5	9,0·10 ⁷	Herron, Penzhorn (1969)
NO ₂ + CH ₂ O → Prod.				3,8·10 ⁻² (116°C)	Pollard, Wyatt (1949)
CH ₃ + NO ₂ → CH ₃ O + NO		-79,4	-19	3,3·10 ⁹	Phillips, Shaw (1965)
CH ₃ + NO ₂ → CH ₃ NO ₂				1,7·10 ⁹	Phillips, Shaw (1965)
CH ₃ + NO → CH ₃ NO				1·10 ⁹	Phillips, Shaw (1965)
	N ₂			(2,4±0,2)·10 ⁹	Basco, James, Stuart (1970)
	N ₂ , He			5,1·10 ⁸ (170°C)	Titartzhuk, Ballod, Kulikova et al. (1973)
				7·10 ⁸	Christie (1959)
				6·10 ⁸	Sleppy, Calvert (1959)

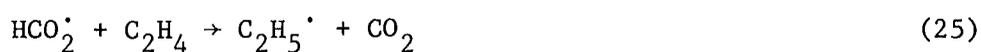
Reaktion	M	ΔH KJ/mol	ΔH kcal/mol	k l/mol sec	Literatur
$C_2H_5 + NO \rightarrow C_2H_5NO$	He			$1,2 \cdot 10^8$	Pratt, Veltman (1974)
$C_2H_5 + NO \rightarrow C_2H_4 + HNO$				sehr langsam	Pratt, Veltman (1974)
$CH_3O + NO \rightarrow \text{Prod.}$	N_2	?		$3,4 \cdot 10^7$	Wiebe, Villa, Hellmann et al. (1973)
		?		$5,0 \cdot 10^7$	Arden, Phillips, Shaw (1964)
$CH_3O + HNO \rightarrow CH_3OH + NO$				$3,0 \cdot 10^{10}$	Wiebe, Heicklen (1973)
$2HNO \rightarrow H_2O + N_2O$		-365	-88,5	$0,5-1,4 \cdot 10^6$	Honda, Mikuri, Takahasi (1972)
				10^8	Wiebe, Heicklen (1973)
				$>3 \cdot 10^7$	Clyne (1965)

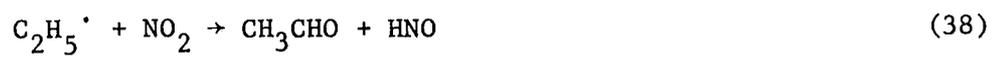
Anhang 5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Verhältnisse zur NO₂-C₂H₄ Photolyse

Reaktionen	k_a/k_b	M	Literatur
CH ₃ O + NO ₂ → CH ₃ O NO ₂ (a)	$\frac{k_a}{k_a+k_b} = 0,91$		Baker, Shaw (1965)
CH ₃ O + NO ₂ → CH ₂ O + HNO ₂ (b)	2,17		Chao, Jaffe (1972)
CH ₃ O + NO → CH ₂ O + HNO (a)	$\frac{k_a}{k_a+k_b} = 0,145$	N ₂	Wiebe, Villa, Hellmann, Heicklen (1973)
CH ₃ O + NO → CH ₃ ONO (b)			
CH ₃ + NO ₂ → CH ₃ O + NO (a)	2,8		Chao, Jaffe (1972)
CH ₃ + NO ₂ → CH ₃ NO ₂ (b)			
2HNO → N ₂ O + H ₂ O (a)	51		Wiebe, Villa, Hellmann, Heicklen (1973)
2HNO → N ₂ + H ₂ O ₂ (b)			
CH ₃ O + NO → CH ₃ ONO (a)	1,1	N ₂	Wiebe, Villa, Hellmann, Heicklen (1973)
CH ₃ O + NO ₂ → CH ₃ ONO ₂ (b)	1,8 (90°C) 2,7 (130°C)		Phillips, Shaw (1965) Baker, Shaw (1965)
CH ₃ O + NO → Prod. (a)	1,2		Wiebe, Villa, Hellmann, Heicklen (1973)
CH ₃ + NO ₂ → Prod. (b)			

Anhang 6: Gesamter Reaktionsmechanismus



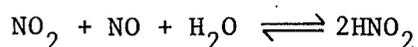




Anhang 7: Über die Bestimmung von HNO_2

In der Literatur sind einige Arbeiten zu finden, die sich mit der Bestimmung von gasförmigem HNO_2 in Gegenwart von Stickstoffoxiden befaßt haben. Diese sind die Untersuchung von Nash (1970 und 1974) und von Atkins, Cox (1973), wobei bemerkt werden muß, daß in der Letzteren die Methode von Nash verwendet wurde. Sie beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit von HNO_2 und NO_2 in schwacher Lauge. Zur Bestimmung des angeblich gut in 0,1 N NaOH löslichen HNO_2 wurde eine von Nash (1974) modifizierte Saltzman-Methode verwendet. Da anscheinend etwas NO_2 in der mit 0,1 N NaOH gefüllten Waschflasche zurückbleibt, wurde außerdem noch das gesamte NO_2 bestimmt ⁺⁾ und mit der vorherigen Messung verglichen. Der Korrekturfaktor war verhältnismäßig gering.

Die erwähnten Autoren arbeiteten mit Konzentrationen im ppm-Bereich. In der vorliegenden Arbeit lagen die Konzentrationen des NO_2 , des NO und möglicherweise auch der HNO_2 um einige Größenordnungen höher. Unter diesen Umständen war nicht nur für das NO_2 sondern auch für das NO eine Korrektur notwendig. Nach einer Gesamtkorrektur, die etwa 60-70 % betrug, wurden sehr hohe HNO_2 -Konzentrationen erhalten. Diese Werte sind nicht glaubwürdig, da sie in etwa der NO_2 -Abnahme entsprechen. Es wurde daher nach weiteren Fehlerquellen gesucht. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Nash und Aitken, Cox konnte festgestellt werden, daß unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit die Reaktion



eine beträchtliche Rolle spielt und die HNO_2 -Messung sehr stört. Es wurde daher das NO (vor der beschriebenen naßchemischen Analyse) bei -130°C abgepumpt. Aber auch in diesen Messungen war eine Korrektur erforderlich (ca. 50 %). Sie ergaben ebenfalls zu hohe HNO_2 -Konzentrationen. Eine andere Erklärung für diese hohen Werte wurde nicht gefunden, allerdings sind nicht erkannte experimentelle Komplikationen nicht auszuschließen.

Zusammenfassend sind diese Ergebnisse nur als qualitativer Hinweis für die Bildung von HNO_2 zu betrachten.

⁺⁾ Diese NO_2 -Bestimmung erfolgte durch spektrophotometrische Messung der Farbe, die durch Reaktion von NO_2 mit alkalischem Gujacol (0,05 %) in einer zweiten Waschflasche gebildet wurde.