

KfK 3009
Oktober 1980

Untersuchungen zur Photochemie des SO₂ in Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe

Patricio Toro Estay
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

KfK 3009

Untersuchungen zur Photochemie des SO_2 in
Anwesenheit gesättigter Kohlenwasserstoffe ⁺⁾

Patricio Toro Estay

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺⁾ Von der Fakultät für Chemie der Universität
Karlsruhe (T.H.) genehmigte Dissertation.

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Kinetik der durch UV-Strahlung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) initiierten Photoreaktion von SO_2 mit C_2H_6 und $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ wurde bei Drücken von 0,02 - 27 bar untersucht. Dabei wurden die Quantenausbeuten der Produkte (vornehmlich Sulfin- und Sulfonsäure) und die SO_2 -Abnahme bestimmt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen den Schluß zu, daß die Reaktionsprodukte über Radikalreaktionen gebildet werden. Der zur Auswertung herangezogene Mechanismus entspricht im wesentlichen dem von Calvert und Mitarbeitern vorgeschlagenen, welcher fast ausschließlich über die lichtemittierenden angeregten Singulett- und Triplett- SO_2 -Zustände verläuft. Anhand der durchgeführten Experimente (z.B. Untersuchung verschiedener Druckbereiche, Zugabe von Inert- sowie Löschgasen), konnte dieser Mechanismus gestützt werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß mit zunehmendem Alkan-Partialdruck sich die Quantenausbeute asymptotisch den Werten 0,85 für C_2H_6 bzw. 0,95 für $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ nähert. Aufgrund dieser Experimente konnten mehrere Geschwindigkeitskonstanten sowie Verhältnisse dieser ermittelt werden. Die Reaktion wird im Bereich niedriger und hoher Drücke durch geringe Partialdrücke an C_6H_6 , NO und C_2H_4 fast völlig unterdrückt. Die nicht quenchbare Quantenausbeute gibt den Beitrag von Singulett-angeregtem SO_2 wieder. Die Geschwindigkeitskonstante von $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$ mit C_6H_6 wurde zu $5,8 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Inertgase (CO_2 , Xe) können unter gewissen Bedingungen die Quantenausbeute erhöhen. Dieser Effekt kann durch Berücksichtigung der stoßinduzierten Desaktivierung von Triplett- SO_2 verstanden werden. Die Zugabe von O_2 zu dem System $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ führte zu einer Änderung der Produktzusammensetzung. Zwei neue Produkte, CH_3CHO und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, konnten in diesem Zusammenhang nachgewiesen werden. Sie entstehen aus der Reaktion von Ethylperoxyl-Radikalen mit SO_2 . Einige qualitative Überlegungen zur Aerosolbildung wurden angestellt.

Studies on the Photochemistry of SO₂ in the Presence of Saturated Hydrocarbons

Summary

The kinetics of the photoreaction of SO₂ with C₂H₆ and i-C₄H₁₀ initiated by UV radiation ($\lambda = 313$ nm) was examined at pressures between 0.02 and 27 bar. The quantum yield of the products (above all sulfinic acid and sulfonic acid) as well as the disappearance of SO₂ were determined. From the results it is concluded that the reaction products are formed via radical reactions. The mechanism used to evaluate the results is essentially that proposed by Calvert and coworkers which goes almost exclusively via the light emitting excited singlet and triplet states of SO₂. Experiments carried out in this work (e.g. effect of total pressure, addition of inert and quenching gases) provide further support for the mechanism. It was shown that with increasing partial pressure of alkane the quantum yield approaches asymptotically the values 0.85 for C₂H₆ and 0.95 for i-C₄H₁₀, respectively. Based on these experiments several rate constants as well as ratios of rate constants were determined. The reaction is almost completely suppressed by low partial pressures of C₆H₆, NO and C₂H₄ within the investigated pressure range. The quantum yield which cannot be quenched constitutes the contribution of singlet excited SO₂. The rate constant of SO₂ (³B₁) with C₆H₆ was determined to be $5.8 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Inert gases (CO₂, Xe) can enhance the quantum yield under certain conditions. This effect can be understood by taking into account the collision induced deactivation of triplet SO₂. Addition of O₂ to the SO₂/C₂H₆ system resulted in a change of product composition. In this context, two new products, CH₃CHO and C₂H₅OH, were detected. They result from the reaction of ethylperoxy radicals with SO₂. Some qualitative considerations were made on the generation of aerosols.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Das UV-Absorptionsspektrum des SO ₂	2
1.1.1 Das Spektrum im Bereich 240-340 nm	3
1.1.2 Das Spektrum in der 340-400 nm Bande	4
1.2 Photochemische Reaktion von SO ₂ mit Kohlen- wasserstoffen	4
1.3 Die Reaktion von Alkoxy- und Alkylperoxy- radikalen mit SO ₂	7
1.4 Ziel der Arbeit	8
2. Experimentelles	9
2.1 Chemikalien	9
2.2 Versuchsanordnungen	10
2.2.1 Hochvakuumapparatur	10
2.2.2 Hochdruckapparatur	12
2.2.3 SO ₃ -Apparatur	13
2.3 Belichtungsanordnung	14
2.4 Analytische Verfahren	17

	Seite
2.4.1 Derivatisierung mit Diazomethan	17
2.4.2 Gaschromatographie	18
2.4.3 Derivativspektrometrie	22
2.4.4 SO ₃ -Bestimmung	24
2.4.5 Wasserstoff-Bestimmung	25
3. Ergebnisse	26
3.1 Die Bestimmung der Quantenausbeuten	26
3.2 Das SO ₂ -Ethan System	29
3.2.1 Niederdruckbereich (\leq 130 mbar)	31
3.2.2 Hochdruckbereich ($>$ 130 mbar)	33
3.2.3 Reaktion von SO ₃ mit C ₂ H ₆	37
3.3 Das SO ₂ /i-Butan System	38
3.4 Einfluß von Fremdgasen	38
3.4.1 Löschgase: C ₆ H ₆ , C ₂ H ₄ und NO	38
3.4.2 Inertgase: Xe und CO ₂	42
3.5 Das SO ₂ /C ₂ H ₆ /O ₂ -System	42
3.6 Aerosolbildung	46
4. Diskussion	49
4.1 Die photochemische Reaktion von SO ₂ mit C ₂ H ₆	49

4.1.1	Bestrahlung mit $\lambda > 200$ nm	52
4.1.2	Bestrahlung mit $\lambda = 313$ nm im Niederdruckbereich (≤ 130 mbar)	55
4.1.3	Bestrahlung mit $\lambda = 313$ nm im Hochdruckbereich (> 130 mbar)	61
4.2	Die photochemische Reaktion von SO_2 mit $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bei $\lambda = 313$ nm im Hochdruckbereich	68
4.3	RO- und RO_2 -Reaktionen	72
4.4	Überlegungen zur photochemischen Entstehung von Aerosolen	77
5.	Literaturverzeichnis	79

1. Einleitung

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit der Spektroskopie und der Photochemie des SO_2 befassen. Dies ist nicht zuletzt auf den erheblichen Beitrag zurückzuführen, den die Chemie des SO_2 durch Entstehung von sauren, gesundheitsschädigenden Aerosolen im Photosmog einer verschmutzten Atmosphäre leistet.

Nach dem heutigen Stand der Kenntnis erfolgt der homogene Abbau von SO_2 in der Atmosphäre primär durch Reaktion mit OH-Radikalen. Da diese Radikale über photochemische Prozesse gebildet werden, zeigen sie einen Tagesgang mit Höchstwerten um die Mittagszeit (Wagner u. Zellner, 1979; Derwent u. Hov, 1979). Das führt dazu, daß an sonnenreichen Tagen um die Mittagszeit Spitzenkonzentrationen an Schwefelsäure, dem atmosphärischen Oxidationsprodukt des SO_2 beobachtet werden (Penzhorn u. Panter, 1979). Hinsichtlich des Beitrags, den die direkte Photooxidation durch Sonnenlicht zum SO_2 -Abbau leistet, ist man zu der Ansicht gekommen, daß er von untergeordneter Bedeutung ist (Eggleton u. Cox, 1978; Calvert et al., 1978). Obwohl die Existenz der Radikale HO_2 und RO_2 in der Atmosphäre bereits mit einer EPR-Technik von Mihelcic et al. (1978) nachgewiesen worden ist, ist nur wenig über ihre Rolle in Zusammenhang mit der Aerochemie des SO_2 bekannt. Johnson und Dev Jain (1960) konnten in Laborversuchen zeigen, daß die Bestrahlung mit Sonnenlicht von SO_2 /n-Butan-Gemischen in Luft zur Bildung von oxidierten, schwefelhaltigen, starken Säuren führt (wahrscheinlich H_2SO_4 , Alkylhydrogensulfate und Sulfonsäure). Die gleiche Reaktion kann in der Atmosphäre nicht stattfinden, da hierzu die Konzentrationen an SO_2 und Kohlenwasserstoffen viel zu gering sind. Andererseits ist jedoch bekannt, daß SO_2 in einer verschmutzten Atmosphäre,

die Kohlenwasserstoffe und Stickoxide enthält, bei Sonnenlicht die Bildung von sichtmindernden Aerosolen fördert. Der hierfür verantwortliche Reaktionsmechanismus wird unzulänglich verstanden (Groblicki u. Nebel, 1969; Cox u. Penkett, 1972; Bufalini, 1971). Man vermutet, daß nicht nur OH-Radikale, sondern auch HO_2 - und RO_2 -Radikale zum Abbau von SO_2 führen. Dabei werden neben der Schwefelsäure zu einem geringeren Anteil andere organische Verbindungen gebildet, die ebenfalls zu Aerosolteilchen heranwachsen oder sich auf bereits bestehenden Teilchen anlagern. Die vor kurzem in der Flugasche von fossil befeuerten Kraftwerken sowie am atmosphärischen Aerosol, im näheren Umkreis dieser Kraftwerke, in hohen Konzentrationen gefundenen Dimethylsulfate und Monoethylsulfate zeigen, daß diese Verbindungen in der Atmosphäre eine lange Lebensdauer haben (Lee et al., 1980). In jüngster Zeit wurde auch Sulfonsäure im atmosphärischen Aerosol festgestellt. Da Sulfonsäure eine C-S-Bindung hat, entsteht diese Verbindung jedoch wahrscheinlich aus der Photooxidation von Sulfiden, Disulfiden und Merkaptanen und nicht über RO- oder RO_2 -Reaktionen mit SO_2 (Panter u. Penzhorn, 1980).

1.1 Das UV-Absorptionsspektrum des SO_2

Oberhalb 165 nm kann man im Absorptionsspektrum des SO_2 drei Bereiche unterscheiden. Es werden Singulett/Singulett-Übergänge in den Bereichen 165 - 240 nm und 240 - 340 nm beobachtet. Ferner ist eine sehr viel schwächere Absorptionsbande bei 340 - 400 nm spektroskopisch erfaßbar. Diese Bande ist einem Singulett/Triplett-Übergang zuzuordnen. Im folgenden wird auf die beiden langwelligeren

Banden im Detail eingegangen, da im wesentlichen diese Wellenlängenbereiche für die photochemischen Untersuchungen, die in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, von Relevanz sind.

1.1.1 Das Spektrum im Bereich 240 - 340 nm

In älteren Arbeiten wurde davon ausgegangen, daß SO_2 im $^1\text{A}_1$ -Grundzustand durch Absorption von Licht im Bereich 240 - 340 nm in den $^1\text{B}_1$ -Zustand gelangt, da formal nur dieser Übergang erlaubt ist (Herzberg, 1966). Anhand einer Analyse der Rotations-Niveaus in dieser Zone des Absorptionsspektrums führten Hamada und Merer (1974) diesen Übergang hingegen auf den $^1\text{A}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ zurück. Die Anregung in den $^1\text{B}_1$ -Zustand konnte jedoch von diesen Autoren nicht ausgeschlossen werden. In einer zweiten Arbeit mit markiertem SO_2 kamen Hamada und Merer (1975) zu dem Schluß, daß im Bereich der ersten erlaubten Bande zwei elektronische Übergänge stattfinden: Der verbotene starke $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang $^1\text{A}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ und ein schwächerer $n\text{-}\pi^*$ Übergang $^1\text{B}_1 \leftarrow ^1\text{A}_1$, der in der 310 - 316 nm Zone liegt.

Caton u. Gangadharan (1974) sowie Shaw et al. (1976) schlossen daraus, daß nur der $^1\text{B}_1$ -Zustand im Stande ist zu fluoreszieren. Sie machten weiterhin darauf aufmerksam, daß zwischen einem kurzlebigen und einem langlebigen angeregten Singulett-Zustand unterschieden werden muß.

1.1.2 Das Spektrum in der 340 - 400 nm Bande

Douglas (1958) identifizierte zum ersten Mal den angeregten Zustand, 3B_1 , der durch die sehr schwache Absorption in der verbotenen 340 - 400 nm Bande erreicht wird. Merer (1963) und Brand et al. (1970, 1971) bestätigten diesen Befund aufgrund einer Analyse der Feinstruktur der Bande. Für das SO_2 sind auch weitere elektronische Zustände von Hillier und Saunders (1971) sowie Walsh (1953) vorausgesagt worden: 3B_2 und 3A_2 . Da aber nur der 3B_1 phosphoresziert, ist über die beiden anderen elektronischen angeregten Zustände wenig bekannt, z.B. ist noch nicht klar, in welcher energetischen Lage diese zueinander stehen (Hochstrasser u. Marchetti, (1970).

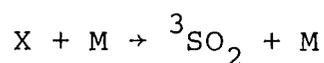
1.2 Photochemische Reaktion von SO_2 mit Kohlenwasserstoffen

Die erste Untersuchung über die Photoreaktion von SO_2 mit gesättigten bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase wurde im Temperaturbereich 15 - 100°C von Dainton und Ivin im Jahre 1950 vorgenommen. Sie stellten fest, daß dabei ölige Aerosole gebildet werden, die vornehmlich aus Sulfinsäure (RSO_2H) bestehen. Ferner beobachteten sie, daß in 1:1 Kohlenwasserstoff/ SO_2 -Gemischen die Produktquantenausbeute von Methan bis Pentan zunimmt, und daß gesättigte Kohlenwasserstoffe schneller zu Produkten reagieren als ungesättigte. Die eingehende Untersuchung des SO_2 /Butan-Systems ergab, daß die Quantenausbeute weitgehend unabhängig vom SO_2 -Partialdruck ist. Bei einem Butandruck von ca. 530 mbar wird eine Quantenausbeute für die Druckabnahme

von 0,35 gefunden. Timmons (1970) fand für ein ähnliches System erheblich niedrigere Quantenausbeuten (z.B. 0,086 für SO_2 /i-Butan, ein Wert, der bei i-Butandrücken über 264 mbar konstant bleibt), die mit zunehmender Temperatur geringfügig abnehmen und auf die Sauerstoff nur wenig Einfluß hat. Während Dainton und Ivin mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Lampe photolysierten, hat Timmons das effektive Licht auf Wellenlängen um 313 nm beschränkt. Zur Ermittlung der Kinetik bzw. Quantenausbeuten wurde jedoch in beiden Arbeiten die Abnahme des Gesamtdruckes, der bedingt durch die Bildung von Produkten mit sehr geringem Dampfdruck aussagekräftig ist, ermittelt. Der für eine solche Messung erforderliche hohe Umsatz führt jedoch zu einer erheblichen Lichtstreuung durch die sich an dem Zellenfenster niederschlagenden bzw. gleich hinter dem Fenster in Form einer Wolke bildenden Aerosole. Die Folge ist, daß die Bestimmung des absorbierten Lichtes sehr schwierig wird und erklärt möglicherweise die z.T. erheblichen Unterschiede, die beide Autoren für die Quantenausbeuten von äquimolaren Mischungen aus SO_2 mit CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , n- C_4H_{10} und i- C_4H_{10} finden.

Bei einer genaueren Analyse der Produkte des Systems SO_2 /n-Butan stellten Penzhorn et al. (1973, 1975) fest, daß neben dem Hauptprodukt Sulfinsäure, noch Sulfonsäure (RSO_3H), Thiosulfonat (RSSO_2R) sowie geringe Mengen an Disulfon ($\text{RSO}_2\text{SO}_2\text{R}$), Disulfid (RSSR), Merkaptan (RSH), Sulfid (RSR) u.a. gebildet werden. Als Primärschritt wurde die H-Abstraktion vom Alkan durch angeregtes SO_2 postuliert. Jordan u. Penzhorn (1975) zeigten weiterhin, daß die weitgehend monodispersen Aerosole sich hauptsächlich durch Sedimentation abscheiden und nicht durch Diffusion an die Wand. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus, insbesondere im Hinblick auf die die Reaktion initiiierenden angeregten SO_2 -Zustände, wurden von Calvert

und Heicklen sowie deren Mitarbeitern zahlreiche photochemische Arbeiten durchgeführt, die im wesentlichen auf einer Bestimmung der Phosphoreszenz und Fluoreszenz als Funktion diverser Parameter beruhen. Dabei wurde SO_2 sowohl in den Singulett- als auch in den Triplett-Übergang eingestrahlt. Zur Interpretation der Ergebnisse wurde im allgemeinen davon ausgegangen, daß die Produkte maßgebend über Reaktionen von Triplett- SO_2 gebildet werden, die ihrerseits entweder durch direkte Anregung mit UV-Licht oder stoßinduziert aus Singulett- SO_2 erzeugt werden. In diesen Experimenten wurden Konstanten für die Löschung des SO_2 -Triplett für eine Vielzahl von gesättigten (Badcock et al., 1971) bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Sidebotton et al., 1971; Kelly et al., 1976, 1976/1977) bestimmt. Werte für Moleküle, die in der Atmosphäre eine Rolle spielen können (z.B. O_2 , N_2 , CO_2 usw.) sind ebenfalls gemessen worden (Horowitz et al., 1973; Stockburger et al., 1973/1974). Aus meßtechnischen Gründen waren diese Messungen auf niedrige Drücke beschränkt (≤ 13 mbar). Bei höheren Drücken (> 40 mbar) konstatierten jedoch mehrere Autoren, daß die Produktquantenausbeuten höher ausfallen als der stoßinduzierte Singulett-Triplett-Übergang erwarten läßt (Cehelnik et al., 1971; Wampler et al., 1972; Penzhorn und Filby, 1975; Demerjian u. Calvert, 1975). Während Heicklen und Mitarbeiter einen Reaktionsmechanismus mit drei verschiedenen angeregten Triplett- SO_2 -Zuständen und einem angeregten Singulett- SO_2 -Zustand postulierten, führten Calvert und Mitarbeiter die bei höheren Drücken beobachtete erhöhte Quantenausbeute auf einen nicht strahlenden Zwischenzustand X zurück, der stoßinduziert gemäß



zum phosphoreszierenden reaktiven Triplett führt. In jüngeren Arbeiten (Su u. Calvert, 1978) wurde noch der von Strickler und Rudolph im gleichen Jahr zum ersten Mal beobachtete Drucksättigungseffekt der $\text{SO}_2(^3\text{B}_1)$ -Löschung zur Deutung der Resultate herangezogen.

Ein nicht zu vernachlässigender Beitrag zur Produktquantenausbeute von SO_2 , angeregt im Singulett-Zustand, wurde erstmals von Cehelnik et al. (1971) und von Wampler et al. (1972) beobachtet und neuerdings von Su u. Calvert (1978) bestätigt. Es konnte bisher aber nicht einwandfrei geklärt werden, ob die Reaktion über den $^1\text{B}_1$ -, den $^1\text{A}_2$ -Zustand oder über beide abläuft.

1.3 Die Reaktion von Alkoxy- und Alkylperoxy-Radikalen mit SO_2

Über die Reaktion von Alkoxy- und Alkylperoxy-Radikalen mit SO_2 liegen nur sehr wenige Arbeiten vor. Der Grund für diese Kenntnislücke ist wahrscheinlich experimenteller Natur. Während nämlich beispielsweise OH-Radikale oder O-Atome relativ problemlos in einer Gasströmungsapparatur erzeugt werden können und ihr chemischer Abbau z.B. durch ESR, Massenspektrometrie oder Resonanzfluoreszenz verfolgt werden kann, ist ähnliches mit mehratomigen Radikalen wesentlich schwieriger. Bislang ist nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion



gemessen worden. Für sie fanden Kan et al. (1979) $6,4 \cdot 10^6$ und Sanhueza et al. (1979) $4,9 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In keiner dieser Arbeiten wurden jedoch die Produkte aufgeklärt. Erste Untersuchungen über die Chemie der RO- und RO₂-Radikale mit SO₂ wurden von Filby u. Penzhorn (1974) am System SO₂/n-C₄H₁₀/O₂ durchgeführt. Sie stellten fest, daß mit zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck das Hauptprodukt - die Sulfinsäure - rasch verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Sulfonsäurekonzentration zu (sec- und n-Butylsulfonsäure) und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Außerdem treten neue Produkte auf: sec- und n-Butylsulfat, Schwefelsäure sowie Butanon.

1.4 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Photochemie des SO₂ in Gegenwart von gesättigten Kohlenwasserstoffen. Dabei sollen schwerpunktmäßig die Quantenausbeuten der SO₂-Abnahme sowie der Produkte im Bereich von niedrigen bis zu sehr hohen Drücken bestimmt werden. Durch Zugabe von Inertgasen und solchen die bekanntlich im Triplet-Zustand angeregte Moleküle löschen, soll der relative Beitrag stoß-induzierter Singulett und Triplet angeregter Zustände zum Reaktionsgeschehen ermittelt werden. Die während der SO₂/C₂H₆-Photolyse gebildeten Ethylradikale können mit O₂ zu Alkylperoxyl-Radikalen reagieren. Es soll versucht werden, durch Photolyse von SO₂/C₂H₆/O₂-Gasgemischen die Reaktion von RO₂-Radikalen mit SO₂ zu untersuchen.

2. Experimentelles

2.1 Chemikalien

Die Gase SO_2 (99,99 %), O_2 (99,988 %), He (99,996 %), CO_2 (99,998 %), CH_4 (99,995 %), C_2H_4 (99,95 %), C_2H_6 (99,95 %), $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (99,95 %) wurden von Messer/Griesheim, Xe (99,996%) sowie NO (99,9 %) von Deutsche L'Air Liquide Edelgas GmbH, SO_3 von Allied Chemical und NO_2 (99,9 %) von Matheson bezogen. Da von diesen Gasen NO_2 sehr lichtempfindlich ist und SO_2 ebenfalls durch Sonnenlichteinstrahlung zerlegt werden kann, wurden beide Gase in schwarz angestrichenen Kolben aufbewahrt. SO_2 wurde zusätzlich des öfteren, unter Zurückhaltung der Mittelfraktion, im Temperaturbereich -90 bis -137°C destilliert sowie vor jedem Versuch ausgefroren und die in fl. N_2 nicht kondensierbaren Gase abgepumpt. Da NO_2 Restmengen an NO enthielt, wurde dieses Gas des öfteren mit einem O_2 -Überschuß für 15 - 20 h behandelt und anschließend durch "freeze / pump" zurückgewonnen. Das so gereinigte NO_2 fror in Form weißer Kristalle aus. Die Reinheit der Kohlenwasserstoffe wurde gaschromatographisch (FID) überprüft:

Ethansulfonsäure (Eastman Kodak Produkt) und Dimethylsulfat (Fluka A.G.) wurden durch Destillation unter Vakuum gereinigt. die gaschromatographische Analyse ergab eine Reinheit von 98 % für Ethansulfonsäure und von 99 % für Dimethylsulfat. Acetaldehyd (99,5 %), Ethanol (99,8 %), Benzol (99,7 %) und Thoron (99,4 %) wurden von der Fa. Merck/Darmstadt bezogen. Dabei wurden die Flüssigkeiten mehrmals ausgefroren und Restmengen nicht kondensierbarer Gase im Hochvakuum abgepumpt.

Zur Darstellung des Diazomethans wurde einer vorgelegten $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Diethylenglykolmonoethylether}/\text{Ether}$ -Lösung eine Lösung von N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid und

Ether unter Rühren zugetropft (de Boer u. Backer, 1956). Die hergestellte etherische Diazomethanlösung wurde über KOH im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Synthese der Ethansulfinsäure erfolgte durch Reduktion von Ethansulfonylchlorid (Eastman Kodak) mit Zn-Metall nach der Vorschrift von Quaedvliegt (1955) bzw. Truce u. Murphy (1951). Nach Methylierung der Säure mit Diazomethan wurde die Reinheit gaschromatographisch mit einem Schwefel-spezifischen flammenphotometrischen Detektor bestimmt. Sie betrug 96 %.

Die Herstellung von Ethanthiosulfonat wurde nach der Methode von Allen u. Reich (1960) und Bere und Smiles (1924) durchgeführt. Dabei wird Ethansulfinsäure mit Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure zu Ethanthiosulfonat und Ethansulfonsäure disproportioniert. Die Lösung wird mit Carbonat neutralisiert und das Ethanthiosulfonat mit Ether extrahiert.

Die Herstellung des Diethyldisulfons beruht auf der Oxidation einer angesäuerten Ethansulfinsäurelösung mit Co(III) (Denzer et al. 1960). Das Produkt wurde aus Hexan mit einer Ausbeute von 20 % umkristallisiert (Schmelzpunkt: 169°C). Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit betrug 98 % (Schwefel-Detektor).

2.2 Versuchsanordnungen

2.2.1 Hochvakuumapparatur

Zur Herstellung von Gasgemischen bzw. Reinigung der in dieser Arbeit verwendeten Gase diente eine konventionelle Hochvakuumapparatur (s. Abb. 1). Das Vakuum wurde mit einer Kombination einer rotierenden Drehschieberpumpe (Typ D6A)

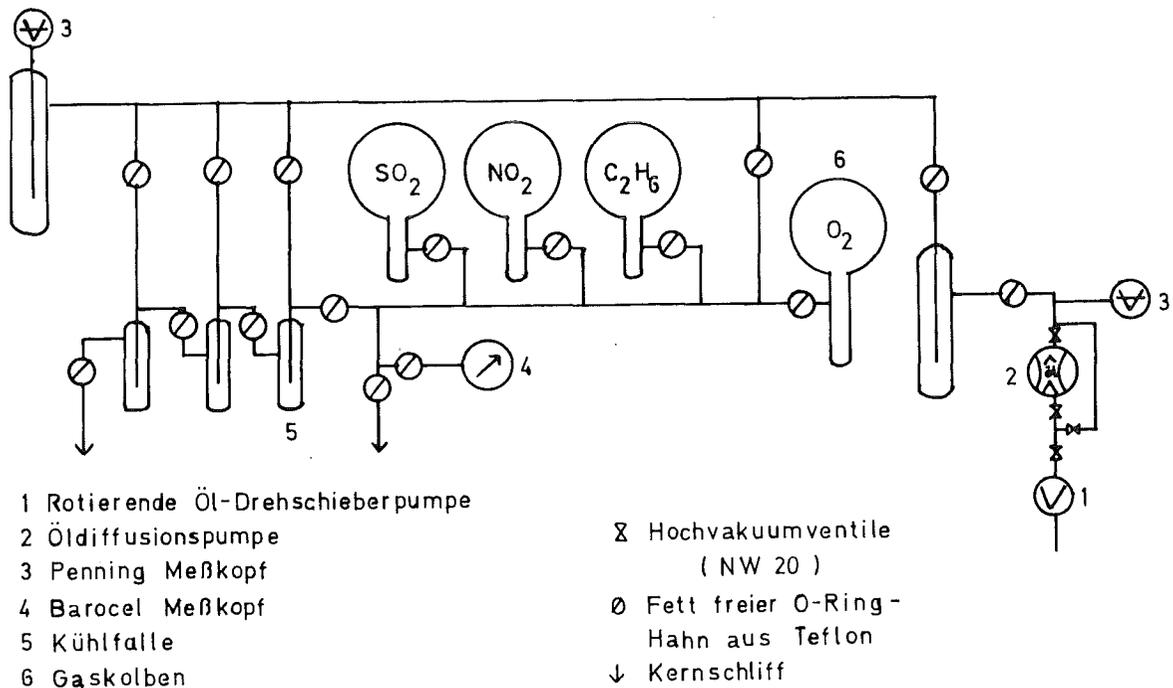


Abbildung 1: Hochvakuumapparatur

als Vorvakuumpumpe und einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe (Typ 30L) von der Fa. Leybold erzeugt. Die korrosiven Gase NO_2 und SO_2 durften nicht in die Pumpen gelangen. Sie wurden durch vorgeschaltete, mit flüssigem N_2 gekühlte, Fallen zurückgehalten. In dem Hochvakuumteil der Apparatur wurden ausschließlich Teflon-Ventile mit Viton A O-Ringen eingesetzt. Das Vakuum wurde mit zwei Leybold PE 40 Meßgeräten, deren Meßköpfe sich am Pumpenkopf bzw. im Gas-Reinigungsbereich der Apparatur befanden, überwacht. Im allgemeinen war das Vakuum besser als 10^{-5} mbar.

Die Reinigung der Gase erfolgte in drei Kühlfallen durch Destillation, wobei die jeweilige Mittelfraktion in die nächste Falle übernommen wurde. Die gereinigten Gase wurden in Glaskolben von 2 bzw. 4 l Inhalt aufbewahrt.

Drucke wurden mit einem Barocel Datametric 573A Gerät, das mit einem ausheizbaren, korrosionsbeständigen Meßkopf ausgestattet war, gemessen. Der Meßbereich des Meßkopfes betrug 0-1000 mbar, die Empfindlichkeit über den gesamten Druckmeßbereich 0,05 %.

Um die Bildung schwer zu entfernender Produkte in der Vakuumapparatur zu vermeiden, wurde für die Experimente mit Benzol eine gesonderte, kleine Apparatur aufgebaut. Sie bestand aus einem Leybold-Pumpenstand, einer Kühlfalle, einem Glaskolben sowie zwei Druckmeßgeräten (Wallace und Tiermann 0-10 bzw. 0-100 mbar).

2.2.2 Hochdruckapparatur

Zur Handhabung hoher Drücke wurde eine Metallapparatur verwendet. Die Druckmessung erfolgte mit einem Überdruckanzeiger (Wika 0-10 bar, Skalengenauigkeit 0,05 bar). Die Edelstahl-Meßzelle, deren Maße in Tab. 1 unter M3 zu finden sind, war für einen Druck von 120 bar ausgelegt. Die beiden optischen Hochdruckfenster waren aus Quarz und wurden mit Indiumdraht abgedichtet. Nach jedem Versuch wurde die Zelle mit Diazomethan/Ether bzw. Ether mehrmals gespült, um die photochemisch entstandenen Aerosole zu entfernen. Nach Abpumpen des Lösungsmittels bis auf 10^{-4} mbar wurde die Zelle erneut verwendet.

Tabelle I: Verwendete Zellen

Zelle	Durchmesser des Glasfensters (cm)	Länge (cm)	Werkstoff der Zelle	
			Körper	Fenster
G1	4,8	18,7	Glas	Duran 50
G2	4,7	18,7	Glas	Duran 50
G3	1,9	9,9	Glas	Duran 50
M1	3,9	21,5	Metall	Duran 50
M2	3,9	18,8	Metall	Duran 50
M3	1,8	8,1	Metall	Quarz

2.2.3 SO₃-Apparatur

Wegen der mit Wasser sehr rasch zur Bildung von Schwefelsäure führenden Reaktion, konnte SO₃ nur in einer vorher sorgfältig, über mehrere Tage bei 400°C ausgeheizten Glasapparatur aufbewahrt werden. Nach Erprobung mehrerer Ventile wurden Viton-A Membran-Ventile (Electronic Space Products, Inc.) ausgewählt. Das bei Zimmertemperatur feste SO₃ hat einen Dampfdruck von etwa 9 mbar (Gillespie u. Robinson, 1961 und Stull, 1947). Der Druck wurde mit einem Glasspiral-Manometer (Electronic Space Products, Inc.) gemessen. Dabei wird ein Lichtstrahl an dem am unteren Ende der Spirale angebrachten platinbeschichteten Spiegel reflektiert. Der reflektierte Strahl wurde auf ein fest installiertes Lineal gerichtet. Das auch bei kleinen Druckdifferenzen sehr reproduzierbar und empfindlich reagierende Instrument (3×10^{-2} mbar können noch gemessen werden), mußte zuvor mit einem inerten Gas über ein

anderes Meßinstrument geeicht werden. Große Druckdifferenzen wurden wegen der Hysterese der Glasspirale vermieden; sie liefern fehlerhafte Anzeigen. Die Reaktion von SO_3 mit Ethan wurde in einer Reihe von fünf 0,25 l Kolben untersucht, die vorher über mehrere Stunden bei 400°C in einem Ofen gelegen hatten. Das SO_3 wurde in die Kolben eingelassen (9 mbar) und anschließend mit Ethan, aus einem separaten 50 l Kolben, der mit einem Wallace & Tiernan 0-800 mbar Manometer bestückt war, auf den gewünschten Druck aufgefüllt.

2.3 Belichtungsanordnung

Die Photolyse der Gasgemische wurde in Glas- bzw. Metallzellen vorgenommen, deren Dimensionen in Tab. I zusammengefaßt sind. Als Lichtquelle diente eine Osram H80 500 Quecksilber-Höchstdrucklampe. Das Gehäuse (Schoeffel) war mit einem Gebläse zur Kühlung der Lampe, mit einem Konkavspiegel, einer Kondensatorlinse und einem Wasserfilter (Abschwächung der Infrarot-Komponente der Lichtemission) ausgestattet. An die stabilisierte Stromversorgung der Lampe (IL/STR500, Industrie Elektronik und Automation) wurde ein Photowiderstand (RCA 4403) angeschlossen. Zur Regelung der Lichtintensität wurde ein Teil des Lichtstroms der Lampe über eine schräg positionierte Quarzplatte auf den Photowiderstand geleitet. Nach einer Einbrennzeit von einer Stunde brachte die Lampe eine konstante Strahlungsleistung.

Vor der Reaktionszelle befand sich eine Filter-Kombination bestehend aus den Filtergläsern Jena UG11 und Jena GG19 (je 2 mm Glasdicke), die in einen Wasserfilter getaucht waren. Die spektrale Durchlässigkeit der verwendeten Filter-Kombination wurde mit einem registrierenden UV-

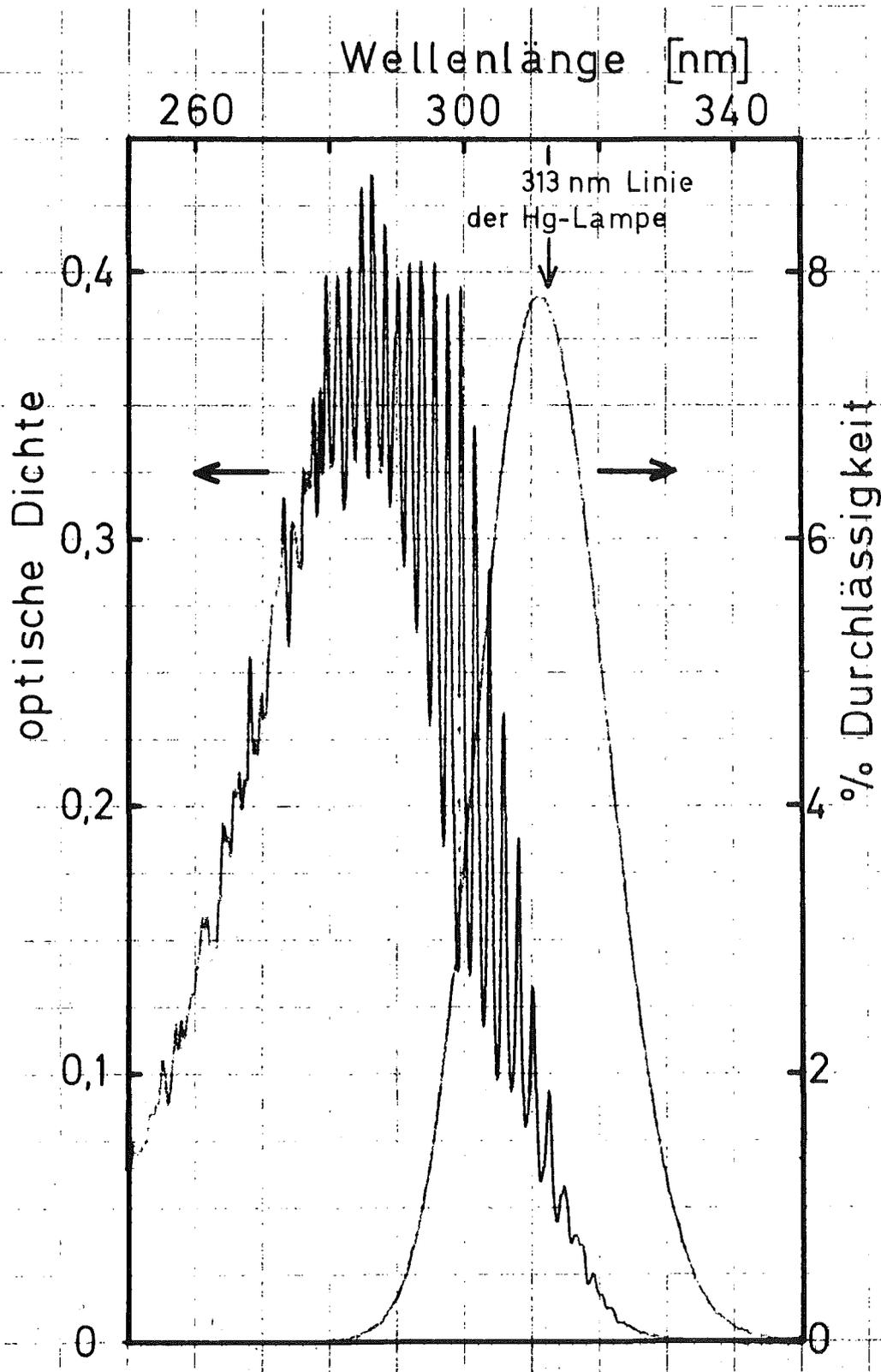


Abbildung 2: Absorptionsspektrum des SO₂ und Durchlässigkeit der verwendeten Filterkombination

Spektrometer (Cary 15) bestimmt. Sie betrug 7,8 % im Maximum (313 nm), die Halbwertsbreite war 22 nm (s. Abb. 2). Die intensive 313 nm Linie der Hg-Lampe befand sich im Bereich der maximalen Durchlässigkeit der Filterkombination. Um Schwankungen der Lichtintensität zu verringern, die durch kleine Gasblasen im Wasserfilter verursacht werden, wurden beide Wasserfilter an ein thermostatisches Bad angeschlossen. Das Kühlwasser konnte somit langsam und blasenfrei durch die Wasserfilter zirkulieren. Die Lichtintensität wurde mit einem Photodetektor (Typ 935, RCA, spannungsstabilisiert durch eine Stromversorgung Typ TN 300-120 der Fa. Heinzinger) über einen Schreiber registriert (s. Abb. 3).

Alle Teile wurden fest auf einer optischen Bank montiert. Die Anordnung wurde größtenteils von großflächigen, schwarzen Blendschirmen umgeben.

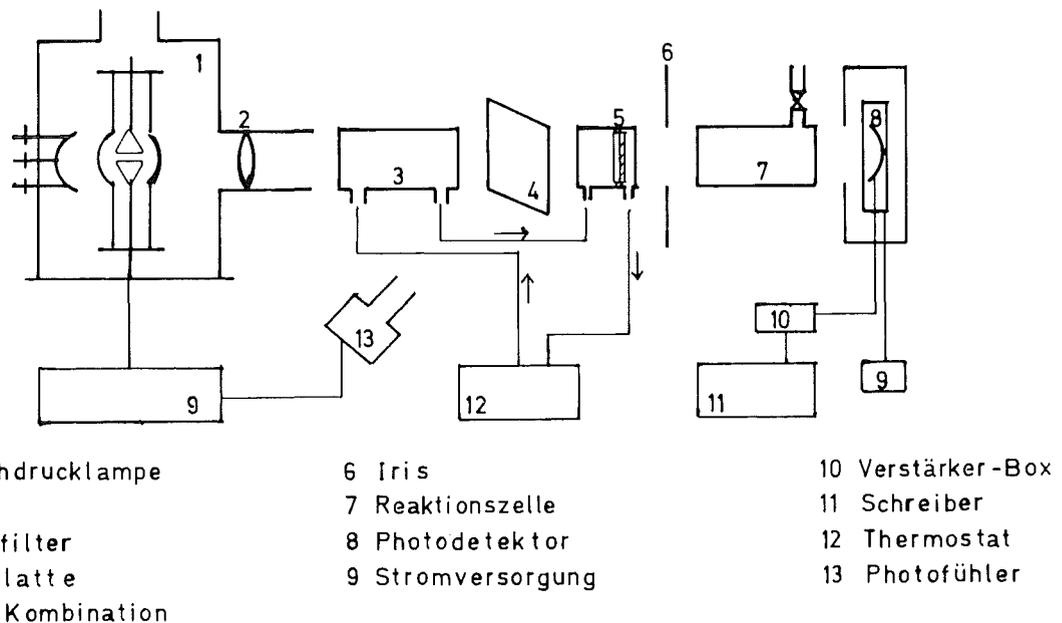


Abbildung 3: Belichtungsanordnung

2.4 Analytische Verfahren

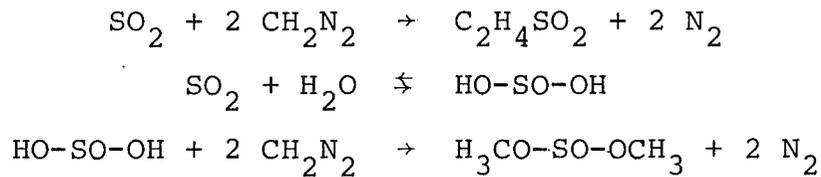
Vor jedem Versuch wurde zunächst die jeweilige Zelle bis auf 10^{-5} mbar evakuiert. Anschließend wurden die Gase in der Reihenfolge ihrer Partialdrücke in die Zelle eingelassen. Die Photolyse des Gasgemisches erfolgte erst nach ausreichender Mischungszeit von normalerweise einer Stunde, bei einigen Hochdruckexperimenten von etwa drei Stunden. Die SO_2 -Partialdrücke und der Mischungszustand der Probe wurde mit einem UV-Derivativspektrometer (siehe 2.4.3) überprüft. Nach Abschluß der Photolyse wurden die Produkte gaschromatographisch analysiert. Dies geschah entweder direkt über ein Gaseinlaßventil oder, nach Derivatisierung mit Diazomethan/Ether, durch Einspritzen der etherischen Lösung.

Während der Photolyse wurde der SO_2 -Verbrauch derivativ-photospektrometrisch, die Aerosolbildung durch 90° -Lichtstreuung verfolgt.

2.4.1 Derivatisierung mit Diazomethan

Da Sulfin-, Sulfon- und Schwefelsäure als freie Säuren nicht gaschromatographierbar sind, wurden sie mit Diazomethan in die entsprechenden Methylester übergeführt. Bei Versuchen mit Gesamtdruck unter einem bar wurde nach der Photolyse die Zelle mit Stickstoff bis auf Normaldruck gebracht, die Reaktionsprodukte mit einer Diazomethan-Ether-Lösung in einen Meßkolben herausgewaschen und durch Nachspülen mit Ether bis zum Volumen des Meßkolbens aufgefüllt. Bei Versuchen mit Überdruck wurde das Gas bis Abfall auf Normaldruck langsam durch eine Diazomethan-Ether-Lösung geblubbert. Anschließend wurde die Zelle wie oben behandelt und die Lösungen vereinigt.

Da SO₂ mit Diazomethan zu Ethylensulfon, bzw., wenn Feuchtigkeit anwesend ist, zu Dimethylsulfit reagiert (Hesse et al., 1957)



wurde in einer Versuchsreihe nach der Photolyse das SO₂ von den entstandenen Produkten durch Abpumpen bei -90°C entfernt. Obwohl dadurch die Bildung des Ethylensulfons unterbunden werden konnte, wurde gleichzeitig eine Abnahme der Produktausbeuten festgestellt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß während des Abpumpens des festen SO₂ auch Reaktionsprodukte mitgerissen wurden. Im folgenden wurde daher auf diese ohnehin keine wesentlichen analytischen Vorteile bringende Vorbehandlung verzichtet.

2.4.2 Gaschromatographie

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Produkte aus der Photoreaktion zwischen SO₂ und Ethan wurden zwei Gaschromatographen der Fa. Hewlett-Packard (Typ 5710 A und 5700 A) verwendet, die je nach Bedarf mit einem Wärmeleitfähigkeits(WLD)-, Flammenionisations(FID)- oder Flammenphotometrischen(FPD)-Detektor (Schwefel spezifisch) betreiben wurden. Abgesehen von der üblichen Einspritzung von Flüssigkeiten, konnten die Proben auch über eine Vakuumapparatur, die direkt an ein aufheizbares Gaseinlaß-

ventil des Gaschromatographen angeschlossen war, auf die GC-Säule gegeben werden. Je nach Konzentration der zu bestimmenden Produkte, wurde entweder eine 5 oder eine 10 ml Schleife an das Gaseinlaßventil angeschlossen. Die zur Analyse verwendete gaschromatographische Säule sowie die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Zur quantitativen Bestimmung der Produkte waren verschiedene Eichmethoden notwendig. Für Gase wurden Eichfaktoren aus der Abhängigkeit der GC-Peakfläche von dem Partialdruck des Gases in Gemischen mit Helium ermittelt. Die Bestimmung der Eichfaktoren von flüssigen bzw. festen Substanzen geschah durch Einspritzung von mehreren, durch Einwaage hergestellten etherischen Lösungen.

Bei der Bestimmung von aliphatischen Schwefel-Verbindungen mit dem FID-Detektor wurde im Einklang mit der Literatur (Filby et al., 1975) festgestellt, daß die relative molare Empfindlichkeit im wesentlichen vom C-Gehalt und nur geringfügig von dem Gehalt an Schwefel abhängt, wobei dessen Oxidationszustand ebenfalls keine große Rolle spielt. Die mit dem schwefelspezifischen FPD erhaltene Peakfläche ist dem Schwefelgehalt eines Moleküls gemäß Gleichung

$$F = S^n \quad (I)$$

proportional (F = Peakfläche, S = Schwefelgehalt, n = von der Brennergaseinstellung abhängiger Exponent, er schwankt für verschiedene Schwefel-Verbindungen zwischen 1,5 und 2,0 (Eckhardt et al., 1975; Burnett et al., 1978). Durch Auflösung von Gleichung (I) kann der Exponent graphisch oder durch eine Regressionsrechnung bestimmt werden

Tabelle II: Gaschromatographische Bedingungen zur Bestimmung der Produkte

Substanz	Retentionszeit [min] (*)	Säule	Temperaturprogramm	Detektor	Trägergas [ml min ⁻¹]
H ₂	0,65	Molekular- Sieb 5A 1,83 m x 0,3 cm (E)	60°C	WLD	Ne 30
C ₂ H ₄	5,0	Porapak Q 3,66 m x 0,3 cm (E)	40 °C , 8 ⁻¹ min 8 °C min ⁻¹ 140 °C , 8 min	FID	N ₂ 30
C ₂ H ₆	6,0				
C ₄ H ₁₀	15,0				
CH ₄	0,7 (1,0)	Chrom 102 1,83 m x 0,3 cm (E)	40 °C , 2 ⁻¹ min 4 °C min ⁻¹ 100 °C , 30 min (**)	FID	He 30
C ₂ H ₆	2,7				
CH ₃ CHO	15,6 (1,07)				
C ₂ H ₅ OH	20,6 (0,73)				

(*) Molare GC-Faktoren bezogen auf Methan

(**) Gaseinlaßventil bei 150°C

(E) Edelstahl

Tabelle II: Fortsetzung

Substanz	Retentionszeit [min] (+)	Säule	Temperaturprogramm	Detektor	Trägergas [ml min ⁻¹]
(CH ₃) ₂ SO ₃	2,7	10 % Ucon 1,83 m x 0,6 cm (G)	110 °C , 15 min 4 °C min ⁻¹ 145 °C , 45 min	FPD	N ₂
C ₂ H ₅ SO(OCH ₃)	5,4 (1,3)				60
(CH ₃) ₂ SO ₄	8,6 (1,7)				(++)H ₂ : 55
CH ₃ SO ₂ (OCH ₃)	10,8 (1,4)				O ₂ : 20
C ₂ H ₅ SO ₂ (OCH ₃)	14,6				Luft : 55
C ₂ H ₄ SO ₂	22,0				
C ₂ H ₅ SO ₂ SC ₂ H ₅	38,5				
C ₂ H ₅ (SO ₂) ₂ C ₂ H ₅	50,0				

(+) FPD-Exponent

(++) FPD-Brenngasgemisch in ml min⁻¹

(G) Glas

$$\log F = n \log S + \text{Konst.} \quad (\text{II})$$

Dazu wurden mehrere Konzentrationen der zu eichenden Substanz in den GC eingespritzt und $\log F$ in Abhängigkeit von $\log S$ aufgetragen.

Zur Bestimmung von Acetaldehyd und Ethanol wurden dem Ethan $6 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ Methan als Innerer Standard (IS) beigemischt. Methan ist ein günstiger IS, da es mit angeregtem SO_2 sehr viel langsamer als Ethan reagiert. Sowohl für die photochemischen Experimente als auch der Eichung wurde immer die gleiche Ethan/Methan-Mischung verwendet. Sie wurde in einem 50 l Edelstahl-Behälter hergestellt und aufbewahrt. Für die Berechnung des GC-Faktors gilt

$$\text{GC-Faktor} = \frac{\text{Konz. der Substanz/Konz. des Methans}}{\text{Peakfläche der Substanz/Peakfläche des Methans}} \quad (\text{III})$$

2.4.3 Derivativspektrometrie

Bei der photochemischen Reaktion von SO_2 mit Kohlenwasserstoffen werden Produkte gebildet, die einen sehr geringen Dampfdruck haben und Aerosole bilden. Die dadurch verursachte Lichtstreuung hat dazu geführt, daß in bisherigen Arbeiten keine genauen Quantenausbeuten bestimmt werden konnten, weil eine Messung der absorbierten Lichtintensität unter diesen Umständen mit konventionellen Methoden erschwert ist.

Demgegenüber hat die Derivativ-UV-Spektrometrie einige entscheidende Vorteile:

- a) Sie spricht nur auf Absorber an, die in ihrem Absorptionsspektrum steile Bandenflanken aufweisen. Die durch Streuung verursachte Lichtintensitätsabnahme ist einer breitbandigen Absorption äquivalent und wird demzufolge nicht registriert.
- b) Wenn das Produkt $\epsilon cl \ll 1$, z.B. wenn die Konzentration c klein ist, ist die Abnahme der Intensität über eine vernünftige Weglänge oft sehr klein und außerordentlich schwer zu messen. Leichte Intensitätsschwankungen des Analysenlichts können die Änderung der Absorption verdecken.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung des SO_2 das Derivativ Spektrometer SM 400 der Fa. Lear Siegler eingesetzt, das mit einem oszillierenden Eingangsspalt (Wobbler) arbeitet. Mit diesem, nach der zweiten Ableitung arbeitenden, Spektrometer wird das Signal von den Intensitätsschwankungen der Lampe unabhängig, wie im folgenden gezeigt wird.

Nach dem Absorptionsgesetz von Lambert-Beer gilt

$$I = I_0 e^{-\epsilon cl} \quad (\text{IV})$$

wobei I die Strahlungsintensität des Lichtes ist, nachdem es den Weg l durch ein Gas mit der Konzentration c zurückgelegt hat, I_0 ist die einfallende Lichtintensität ($l = 0$) und ϵ der Absorptionskoeffizient. Wenn aus Gleichung (IV) die erste und zweite Ableitung gebildet werden, erhält man

$$\left(\frac{dI}{d\lambda}\right)/I = \frac{1}{I_0} \cdot \frac{dI_0}{d\lambda} - lc \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (V)$$

$$\left(\frac{d^2I}{d\lambda^2}\right)/I = \frac{1}{I_0} \cdot \frac{d^2I_0}{d\lambda^2} + (lc)^2 \frac{d\varepsilon^2}{d\lambda^2} - \frac{2}{I_0} \cdot \frac{dI_0}{d\lambda} \cdot \frac{d\varepsilon}{d\lambda} lc - lc \frac{d^2\varepsilon}{d\lambda^2} \quad (VI)$$

Da das erste Glied der Gleichung (VI) eine Konstante der Lichtquelle ist und das zweite und dritte Glied bei einer gegebenen Wellenlänge null sind, erhält man

$$S \sim \left(\frac{d^2I}{d\lambda^2}\right)/I \approx - lc \frac{d\varepsilon^2}{d\lambda^2} \quad (VII)$$

Mit dem Derivativ-Spektrometer erhält man demgemäß ein Signal, welches der Konzentration proportional jedoch von der Analysenlicht-Intensität, I_0 , unabhängig ist (Stauffer u. Sakai, 1968; Hager u. Anderson, 1970 u. Hager, 1973).

2.4.4 SO_3 -Bestimmung

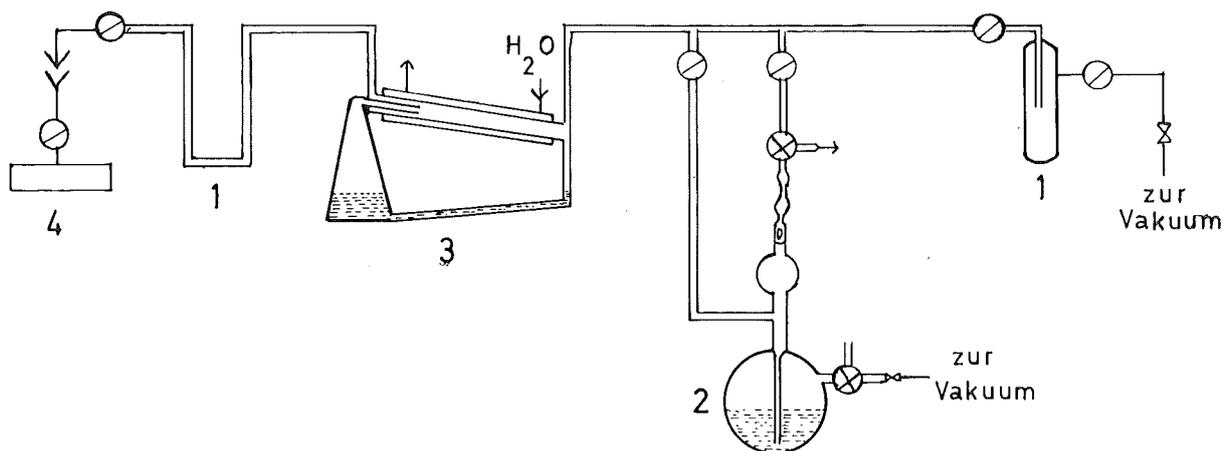
SO_3 wurde nach Fielder und Morgan (1960) bestimmt. Hierzu wird das SO_3 enthaltende Gas durch Isopropanol/Wasser (1:4) geleitet und das absorbierte SO_3 mit einer Barium-Perchlorat-Lösung, in Anwesenheit von Thoron als Indikator bis zum Erreichen einer charakteristischen rosa Farbe titriert. Zur Eichung wird Schwefelsäure verwendet. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei einigen ppm.

2.4.5 Wasserstoff-Bestimmung

Um zu prüfen, ob Wasserstoff aus der photochemischen $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Reaktion gebildet wird, wurde eine einfache Versuchsanordnung verwendet, die in Abbildung 4 skizziert ist.

Sie besteht im wesentlichen aus einer Töplerpumpe und einer wassergekühlten Quecksilber-Diffusionspumpe.

Zur Wasserstoff-Bestimmung wurden die Gase nach Abschluß der Photolyse in eine mit Stickstoff gekühlte U-förmige Falle kondensiert und anschließend die bei dieser Temperatur nicht kondensierbaren Gase, z.B. Wasserstoff, mit Hilfe einer Quecksilber-Diffusionspumpe in der Töplerpumpe gesammelt. Die Gaszusammensetzung wurde gaschromatographisch analysiert (s. Tabelle II). Die Nachweisgrenze für Wasserstoff betrug 0,07 mbar.



1 Falle
2 Töplerpumpe

3 Wassergekühlte
Hg-Diffusionspumpe
4 Zelle

Abbildung 4: Glasapparatur zur Abtrennung von Gasen, die in flüssigem N_2 nicht kondensierbar sind

3. Ergebnisse

3.1 Die Bestimmung von Quantenausbeuten

Die Bestimmung der Quantenausbeute eines Produkts einer photochemischen Reaktion beruht u.a. auf der Kenntnis der Lichtintensität des einfallenden Lichtes. Da SO_2 bei Wellenlängen um 313 nm mit einer nur sehr geringen Quantenausbeute zerfällt, kam dieses Gas als Aktinometer nicht in Frage. Die Wahl fiel auf die Photolyse des NO_2 , da dieses Gas im Wellenlängen-Bereich 300-320 nm mit einer von der Wellenlänge nicht abhängigen hohen Quantenausbeute, $\phi\text{-NO}_2 = 1,95$, zerfällt (Hampson u. Garvin, 1975) und die Produkte, NO und O_2 , das einfallende Licht nicht absorbieren. Die Zahl der einfallenden Lichtquanten I_0 (Quanten s^{-1}) kann unter Zugrundelegung der NO_2 -Photolyse gemäß Gleichung

$$I_0 = \frac{n_b}{\phi_b \cdot t \cdot (1 - 10^{-\epsilon c l})} \quad (\text{VIII})$$

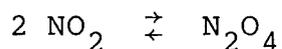
bestimmt werden. Dabei sind n_b die nach Zeit t (s) verbrauchten NO_2 -Moleküle, ϕ_b die Quantenausbeute des zerfallenden NO_2 , ϵ der Extinktionskoeffizient ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) des NO_2 , c die NO_2 -Ausgangskonzentration (mol l^{-1}) und l der Lichtweg in der Zelle (cm).

Durch Umformen von Gleichung (VIII) erhält man die Lichtintensität aus der Beziehung

$$I_0 = \frac{(\text{OD}_0 - \text{OD}_t)}{\epsilon_{\text{NO}_2} \cdot l \cdot \phi_{\text{NO}_2} \cdot t \cdot (1 - 10^{-\text{OD}_0})} \quad (\text{mbar min}^{-1}) \quad (\text{IX})$$

(OD_0 = optische Dichte bei NO_2 -Anfangskonzentration, OD_t = optische Dichte nach Zeit t).

In der Gasphase befindet sich NO_2 im Gleichgewicht mit N_2O_4 gemäß Reaktion



($K = 7,013 \text{ atm}^{-1}$ bei 298 K; Hall u. Blacet, 1952), da N_2O_4 auch Licht absorbiert, kann durch die Gleichgewichtsverschiebung die Messung der optischen Dichte verfälscht werden. Bei Drücken $< 8 \text{ mbar}$ ist der Fehler jedoch vernachlässigbar (Canosa et al., 1979). Aufgrund der großen Bedeutung, die der Bestimmung der Quantenausbeute beigemessen wurde, ist das NO_2 -aktinometrische Ergebnis auch noch mit der Parker-Hatchard-Methode (wässrige Eisenoxalat-Lösung) verglichen worden (Calvert u. Pitts, 1966). Beispielhaft wurde mit der NO_2 -Aktinometrie ein Wert von $(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{15}$ und mit der Parker-Hatchard-Aktinometrie ein Wert von $(9,3 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ Quanten s^{-1} erhalten. Da die Übereinstimmung zufriedenstellend war, wurde im folgenden auf die experimentell aufwendige Aktinometrie verzichtet.

Für die Aktinometrie wurde der NO_2 -Druck möglichst so gewählt, daß die NO_2 -Lichtabsorption in etwa der des SO_2 im SO_2 /Alkan-System, für das die Quantenausbeute bestimmt werden sollte, vergleichbar war. Dadurch konnten zellenspezifische Fehlerquellen (Reflektion, Lichtstreuung usw.) klein gehalten werden. Der NO_2 -Umsatz betrug im allgemeinen 20 %.

Aus Abb. 5 geht hervor, daß SO_2 dem Lambert-Beer-Gesetz nur dann folgt, wenn das einfallende Licht monochromatisch ist. In der Tat ist die optische Dichte in einer 20 mm Zelle bei drei willkürlich gewählten Wellenlängen (305, 315 und 320 nm) dem SO_2 -Druck direkt proportional.

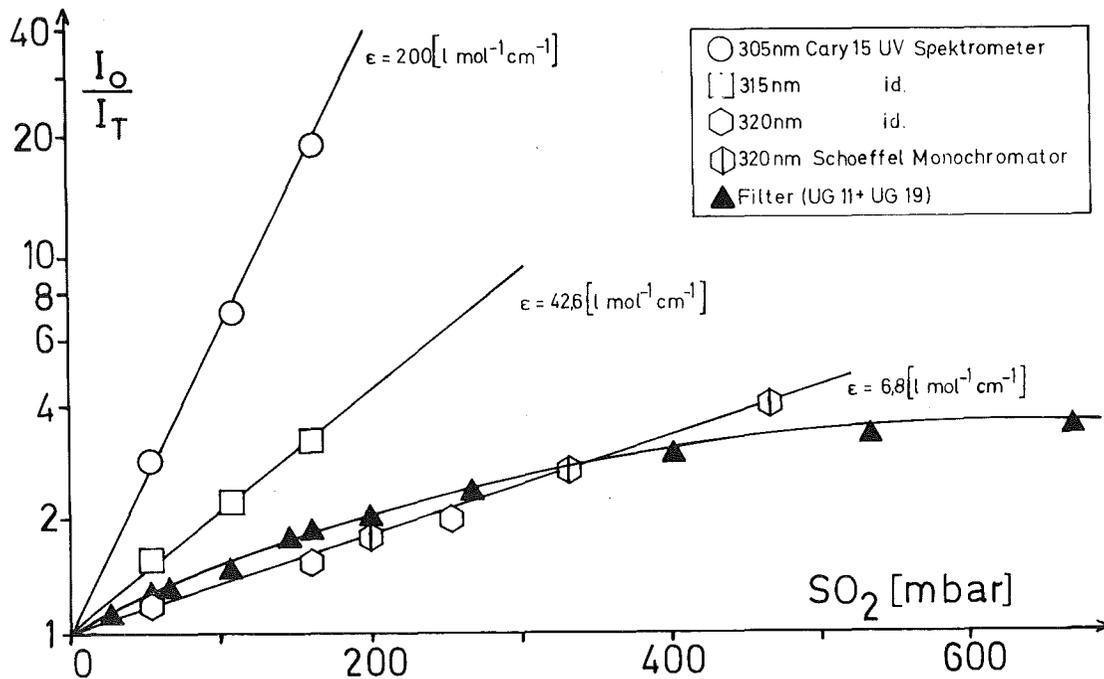


Abbildung 5: Optische Dichte des SO₂

Das gleiche gilt auch für die verwendete Belichtungsanordnung wenn anstelle der Filter-Kombination ein Monochromator (Fa. Schoeffel) verwendet wird. Wird dagegen Licht mit einer Bandbreite von 22 nm (Filter-Kombination) verwendet, so ist eine Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetzes festzustellen, die in einer 20 mm Zelle bei 100 mbar und in einer 100 mm Zelle bereits bei 10 mbar deutlich wird. Dieser Effekt, der auch von anderen Autoren beobachtet wurde (Allen et al., 1972; Demerjian u. Calvert, 1975 und Cox 1973/74), ist ohne Zweifel auf die Bandenstruktur des SO₂-UV-Spektrums in dieser Zone zurückzuführen. Im wesentlichen wurde

daher auf SO_2 -Drücke über 8 mbar verzichtet.

Die Quantenausbeute eines Produktes P z.B. die der SO_2 -Abnahme (ΔSO_2) konnte somit anhand der Gleichung

$$\phi_p = \frac{n_p}{I_o \cdot t \cdot (1 - 10^{-OD})} \quad (X)$$

ermittelt werden, wobei I_o die durch NO_2 -Aktinometrie bestimmte Lichtquantenzahl ist und OD die optische Dichte des jeweiligen SO_2 -Partialdrucks darstellt.

3.2 Das SO_2 -Ethan System

Die ersten Vorversuche wurden ohne Filter, d.h. mit der gesamten Emission der Hg-Lampe durchgeführt. Dabei ging es zunächst einmal darum, Produkte in hoher Ausbeute zu erzeugen, um die verwendeten analytischen Methoden zu prüfen. Hierzu wurden Gasmischungen in einer 160 mm langen Gaszelle hergestellt und bei Zimmertemperatur photolysiert. Es wurde beobachtet, daß direkt hinter dem Fenster eine Aerosolwolke entstand, die sich nur sehr langsam ausbreitete - wahrscheinlich durch Konvektion - und allmählich die Form einer nach innen gerichteten Acht annahm. In einer Untersuchung über die Abhängigkeit der Produktausbeute von der Photolysezeit, konnte gezeigt werden, daß sowohl die Bildungsrate von Sulfin- und Sulfonsäure, als auch die des Ethylens von der Photolysezeit unabhängig sind (als Beispiel ist RSO_2H in Abb. 6 dargestellt). Wenn ein $\text{SO}_2 = 66,7 \text{ mbar} / \text{C}_2\text{H}_6 = 466,7 \text{ mbar}$ - Gemisch photolysiert wurde, betrug die Aus-

beute an Ethansulfonsäure 2,7 % und an Ethylen 0,002 % der Ethansulfonsäure. Obwohl auch H_2SO_4 nachgewiesen werden konnte, ist diese Substanz kein Photolyseprodukt, da eine Abhängigkeit von der Photolysezeit nicht festgestellt werden konnte. Die ohnehin sehr geringe Menge (unter obigen Bedingungen $2,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) entsteht wahrscheinlich aus der Reaktion zwischen SO_2 und Diazomethan in Anwesenheit von Feuchte im Ether. Abbildung 6 verdeutlicht ferner den be-

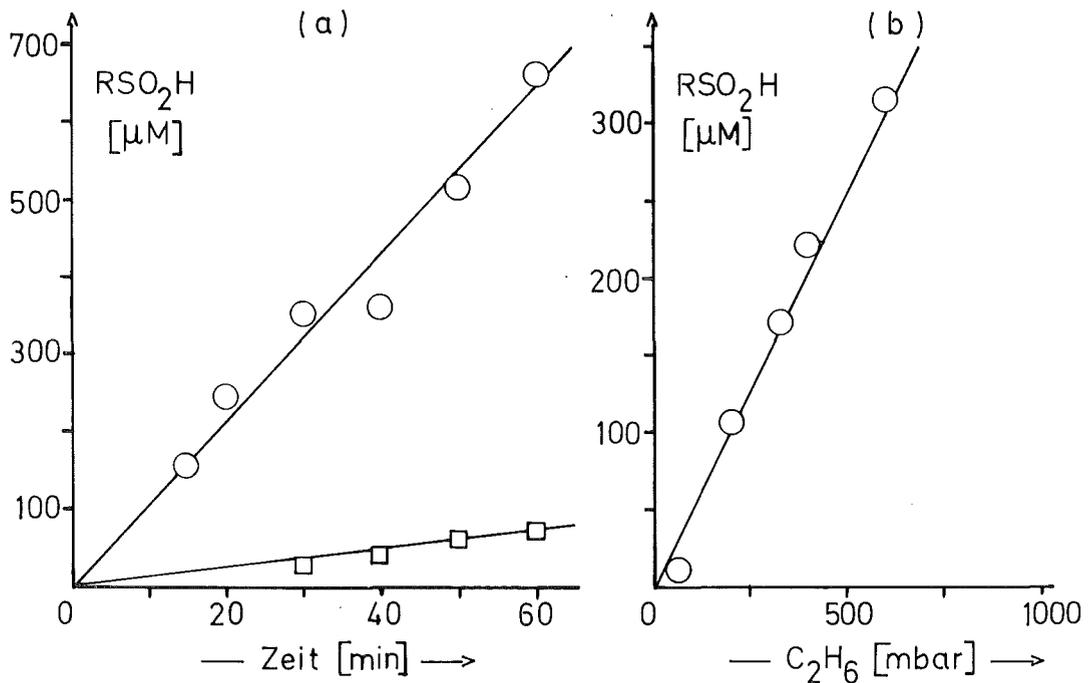


Abbildung 6: Die Photolyse von $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ mit $\lambda > 200 \text{ nm}$

- a) $\text{SO}_2 = 67 \text{ mbar}$;
○ $\text{C}_2\text{H}_6 = 467 \text{ mbar}$;
□ $\text{C}_2\text{H}_6 = 467 \text{ mbar}$ mit 0,37 % C_2H_4
- b) $\text{SO}_2 = 67 \text{ mbar}$; Photolysezeit = 20 min

achtlichen Einfluß, den Ethylen als Verunreinigung im Ethan der Produktausbeute haben kann. Bereits 0,37 % Ethylen, entsprechend der Verunreinigung in einem herkömmlichen Ethan, unterdrücken die Bildung der Sulfinsäure fast vollständig. Aus diesem Grund wurde der Reinheit des Ethans eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Wenn 66,7 mbar SO_2 in Gegenwart von zunehmendem Ethan-Partialdruck mit $\lambda > 200$ nm photolysiert wurde, war festzustellen, daß die Ausbeute an Ethansulfinsäure dem Ethan-Partialdruck proportional ist (vgl. Abb. 6). Die in wesentlich geringerer Ausbeute erzeugte Ethansulfonsäure blieb dagegen nahezu konstant (ca. $3,6 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die gebildete Ethylenmenge war so gering (Größenordnung einige ng), daß eine Interferenz ausgeschlossen werden könnte.

Die nächsten Versuchsreihen, die bei 313 nm durchgeführt wurden, können in zwei Gesamtdruckbereiche aufgliedert werden: Ein Niederdruckbereich bis 0,130 bar und ein Hochdruckbereich bis 27 bar.

3.2.1 Niederdruckbereich (≤ 130 mbar)

Zunächst wurde die Bildungsrate der Hauptprodukte bei Gesamtdrücken ≤ 130 mbar in Abhängigkeit von dem SO_2 - bzw. C_2H_6 -Partialdruck bestimmt. Hierfür wurden mehrere SO_2 (3,3 - 26,7 mbar)/ C_2H_6 (13,3 - 91,3 mbar)-Gemische bei 313 nm über max. 90 min photolysiert und Produktquantenausbeuten ermittelt, deren Gesamtwert immer geringer als 0,1 ist (s. Tab. III).

Tabelle III: SO₂/C₂H₆-Photolyse bei λ = 313 nm und p ≤ 130 mbar

SO ₂ [mbar]	C ₂ H ₆ [mbar]	Photolyse- zeit [min]	I _a * · 10 ⁴ [mbar · min ⁻¹]	C ₂ H ₅ SO ₂ H [μM]	C ₂ H ₅ SO ₃ H [μM]	Φ(RSO ₂ H)	Φ(RSO ₃ H)	ΣΦ(Prod.)
6,7	13,3	80	392	2,5	0,5	0,020	0,004	0,024
6,7	26,7	80	350	2,5	0,9	0,022	0,008	0,030
6,7	66,6	80	433	3,7	0,9	0,027	0,006	0,033
26,7	18,7	65	830	2,8	0,9	0,013	0,004	0,017
26,7	20,0	61	850	3,3	0,9	0,016	0,004	0,020
26,7	26,7	62	910	3,8	1,2	0,017	0,005	0,022
26,7	40,0	61	940	5,0	1,0	0,022	0,004	0,026
26,7	81,3	45	860	3,3	1,2	0,021	0,008	0,029

* s. Gleichung IX

In weiteren Experimenten, die allerdings aus meßtechnischen Gründen bei niedrigem SO_2 -Druck und daher über sehr lange Photolysezeiten durchgeführt werden mußten, wurde UV-derivativspektrometrisch nur die Quantenausbeute der SO_2 -Abnahme bestimmt. Auch in diesem Fall sind Quantenausbeuten zu verzeichnen, die unter 0,1 liegen (s. Tab. IV). Bei diesen Experimenten mit niedrigem Gesamtdruck ließ sich die Aerosolbildung durch die Messung der Änderung der optischen Dichte nicht feststellen.

3.2.2 Hochdruckbereich (> 130 mbar)

In einer Reihe von Versuchen wurde, weit über den bisher in der Literatur üblichen Druckbereich hinaus ($\ll 1$ bar), die photochemische Reaktion von SO_2 mit bis zu 5 bar Ethan untersucht (s. Abb. 7). Dabei wurde durch UV-Derivativspektroskopie die SO_2 -Abnahme verfolgt und, zumindest in einigen Fällen, die Produkte gaschromatographisch bestimmt. Es zeigte sich, daß $\phi(\Delta\text{SO}_2)$ mit zunehmendem Druck sich asymptotisch einem Wert von ca. 0,85 näherte. Die Summe der Quantenausbeuten der Produkte der Photoreaktion, Ethansulfin- und Ethansulfonsäure, entsprach im Rahmen der Meßgenauigkeit den Werten, die für die SO_2 -Abnahme gefunden wurden (s. Tab. V).

Tabelle IV: SO₂/C₂H₆-Photolyse bei λ = 313 nm; Einfluß des Benzols

SO ₂ [mbar]	C ₂ H ₆ [mbar]	C ₆ H ₆ [mbar]	Photolyse- zeit [min]	I _a * · 10 ⁴ [mbar min ⁻¹]	ΔSO ₂ [mbar]	φ(ΔSO ₂)
3,33	81	0	960	158	0,41	0,027
3,33	127	0	960	128	0,48	0,039
6,67	77	0	960	228	0,59	0,027
5,87	78	11	960	690	1,27	0,019
6,67	87	37	965	710	0,84	0,012
6,40	80	60	960	650	0,97	0,016

* s. Gleichung IX

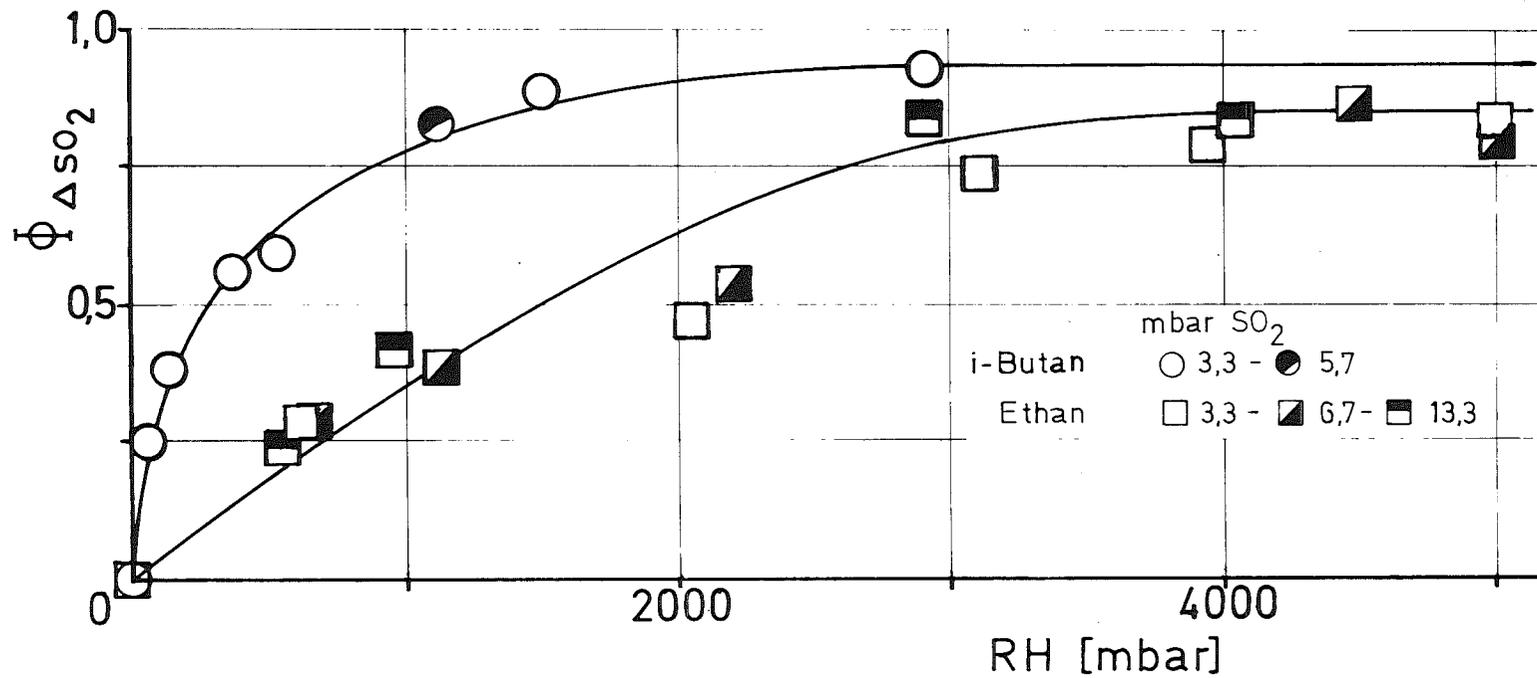


Abbildung 7: Photolyse von SO_2 /Alkan-Gemischen bei 313 nm:
 Abhängigkeit der $\Phi(\Delta SO_2)$ vom Alkandruck

Tabelle V: Photolyse von SO₂ in Gegenwart von C₂H₆ (RH) im Bereich hoher Drücke,
bei λ = 313 nm und Zimmertemperatur

SO ₂ [mbar]	RH [mbar]	Photolyse- zeit [min]	I _a *·10 ⁴ [mbar min ⁻¹]	RSO ₂ H [μM]	RSO ₃ H [μM]	ΔSO ₂ [mbar]	Φ (RSO ₂ H)	Φ (RSO ₃ H)	Φ (ΔSO ₂)	Φ (ΔSO ₂) ΣΦ (Prod.)
3,33	2046	240	82	28,6	8,1	0,93	0,36	0,10	0,47	1,02
3,33	3097	180	70	29,5	8,6	0,93	0,58	0,17	0,74	0,99
3,33	3943	120	73	24,0	4,8	0,69	0,70	0,14	0,79	0,94
3,33	5997	240	64	40,5	10,2	1,27	0,65	0,16	0,83	1,02
6,67	600	210	132	19,0	6,7	0,80	0,17	0,06	0,29	1,26
6,67	653	180	137	13,4	5,4	0,69	0,14	0,06	0,28	1,40
6,67	1127	150	108	21,5	5,9	0,63	0,33	0,09	0,39	0,93
6,67	2193	240	138	56,5	14,5	1,79	0,42	0,11	0,54	1,02
6,67	4493	240	120	69,7	24,4	2,48	0,60	0,21	0,86	1,06
6,67	4993	240	115	74,5	17,0	2,20	0,67	0,16	0,80	0,96
13,33	547	180	200	16,7	8,6	0,89	0,12	0,06	0,24	1,33
13,33	947	120	180	15,7	4,3	0,89	0,18	0,05	0,42	1,83
13,33	1107	120	195	23,6	9,4	0,91	0,25	0,10	0,39	1,11
13,33	2887	90	250	63,4	27,9	1,89	0,67	0,29	0,84	0,87
13,33	4027	120	235	56,5	24,7	2,37	0,49	0,22	0,84	1,18

*s. Gleichung IX

3.2.3 Reaktion von SO_3 mit C_2H_6

Die Reaktion zwischen elektronisch angeregtem SO_2 und SO_2 führt zur Bildung von SO_3 (Cox, 1972; Okuda et al., 1969; Chung et al., 1975). Es wurde daher in drei Versuchen die thermische Reaktion von SO_3 mit Ethan gemessen. Die Ergebnisse, die in Tabelle VI aufgeführt sind, zeigen trotz der schlechten Reproduzierbarkeit, daß die Reaktion langsam abläuft und durch eine hohe Aktivierungsenergie gekennzeichnet sein dürfte.

Tabelle VI: Die thermische Reaktion von SO_3 mit C_2H_6

SO_3 $t = 0$ [μmol]	C_2H_6 [μmol]	Temperatur [K]	Zeit [h]	SO_3 $t = t$ [μmol]
500	0	298	48	530
500	500	298	48	475
774	774	373	48	711

3.3 Das SO₂/i-Butan-System

$\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ wurde ebenfalls für die Photoreaktion von SO₂ mit i-Butan durch UV-Spektrometrie nach der zweiten Ableitung gemessen. Dabei war es wichtig, die SO₂-Drücke gering zu halten, um eine ausreichend hohe Abnahme zu erzielen. Der i-Butan-Druck wurde hingegen von 0,03 bis 3 bar variiert. Die in Abb. 7 aufgezeichneten Ergebnisse machen deutlich, daß bei Drücken über 3 bar eine Quantenausbeute erreicht wird, die zwischen 0,9 und 1,0 liegt. Ein Meßwert zeigt, daß im gemessenen Druckbereich, wie auch im Falle des Ethans, der SO₂-Partialdruck kaum einen Einfluß auf $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ zu haben scheint.

3.4 Einfluß von Fremdgasen

3.4.1 Löschgase: C₆H₆, C₂H₄ und NO

In einer Reihe von Experimenten bei konstantem Gesamtdruck von 5 bar und einem Alkan/SO₂-Verhältnis von ca. $1.5 \cdot 10^3$ wurde der Einfluß von C₆H₆, C₂H₄ und NO auf $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ untersucht. In Einzelfällen wurde zusätzlich noch die Quantenausbeute der Ethansulfin- und Ethansulfonsäure bestimmt. Die Experimente mit Benzol und Ethylen ergaben, daß bereits nach einer Zugabe von 5,3 mbar Benzol bzw. 7,2 mbar Ethylen die Ausbeuten der Säuren die Nachweisgrenze der gaschromatographischen Methode unterschritten (s. Tab. VII und VIII). In Versuchen mit NO als Löschgas (s. Tab. IX) wurde auf eine Produktanalyse verzichtet, da neben Ethansulfin- und Ethansulfonsäure eine Vielzahl nicht identifizierbarer schwefelhaltiger Produkte mit ähnlicher Ausbeute gebildet wurden.

Tabelle VII: Einfluß von Benzol auf die $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Photolyse bei $\lambda = 313 \text{ nm}$,
 $\text{SO}_2 = 3,33 \text{ mbar}$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 5 \text{ bar}$

C_6H_6 [mbar]	Photolyse- zeit [min]	$I_a^* \cdot 10^4$ [mbar min ⁻¹]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$ [μM]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ [μM]	ΔSO_2 [mbar]	$\Phi(\text{RSO}_2\text{H})$	$\Phi(\text{RSO}_3\text{H})$	$\Phi(\Delta\text{SO}_2)$
0	123	80	27,4	8,3	0,90	0,69	0,21	0,92
0,6	180	61	26,6	7,9	0,93	0,60	0,18	0,85
1,3	180	57	13,7	4,5	0,61	0,33	0,11	0,59
5,3	137	91	3,8	1,2	0,51	0,08	0,02	0,41
6,9	60	90			0,21			0,39
8,9	180	83			0,45			0,30
14,6	180	58			0,24			0,23
23,9	180	61			0,20			0,18
37,3	180	85			0,20			0,13
56,7	180	66			0,13			0,11
109,0	183	79			0,13			0,09

* s. Gleichung IX

Tabelle VIII: Einfluß von Ethylen auf die $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Photolyse bei $\lambda = 313 \text{ nm}$,
 $\text{SO}_2 = 3,33 \text{ mbar}$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 5 \text{ bar}$

C_2H_4 [mbar]	Photolyse- zeit [min]	$I_a^* \cdot 10^4$ [mbar min ⁻¹]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$ [μM]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ [μM]	ΔSO_2 [mbar]	$\Phi(\text{RSO}_2\text{H})$	$\Phi(\text{RSO}_3\text{H})$	$\Sigma\Phi(\text{Prod.})$	$\Phi(\Delta\text{SO}_2)$
0	180	77	39,1	11,7	1,32	0,70	0,21	0,91	0,95
1,3	180	78	33,4	13,0	1,31	0,59	0,23	0,82	0,93
2,7	180	75	26,7	9,9	1,13	0,49	0,18	0,67	0,84
4,0	189	67	21,4	8,2	1,00	0,42	0,16	0,58	0,79
5,3	183	70	17,0	6,2	0,98	0,33	0,12	0,45	0,77
7,2	180	74	8,0	2,1	0,93	0,15	0,04	0,19	0,70
14,6	180	74			0,80				0,60
33,3	180	82			0,72				0,49
169,0	183	81			0,55				0,37
316,0	186	84			0,53				0,34

* s. Gleichung IX

Tabelle IX: Einfluß von NO auf die SO₂/C₂H₆-Photolyse
bei λ = 313 nm

SO₂ = 3,33 mbar

C₂H₆ = 5 bar

NO [mbar]	Photolyse- zeit [min]	I _a *.10 ⁴ [mbar min ⁻¹]	ΔSO ₂ [mbar]	Φ(ΔSO ₂)
0	123	80	0,90	0,92
0,5	120	97	0,87	0,75
0,7	120	104	0,80	0,64
1,3	120	111	0,28	0,21
2,1	240	189	1,00	0,22
2,7	120	99	0,32	0,27
3,3	185	83	0,20	0,13
4,1	180	83	0,21	0,14
76,0	120	108	0,13	0,10
164,0	120	100	0,12	0,10

* s. Gleichung IX

3.4.2 Inertgase: Xe und CO₂

In einer Meßreihe wurde der Effekt von Xe und CO auf die $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ verschiedener SO₂/i-C₄H₁₀-Gemische untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle X zeigen, daß im SO₂/i-C₄H₁₀-System ein zunehmender CO₂-Partialdruck $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ beträchtlich erhöht, wenn Xe oder CO₂ hinzugefügt werden. Ein geringer Benzol-Partialdruck genügt, um die photochemische Reaktion stark zu unterdrücken.

3.5 Das SO₂/C₂H₆/O₂-System

Sauerstoff unterdrückt die Bildung von Aerosolen und hat einen erheblichen Einfluß auf die Zusammensetzung bzw. Ausbeute der Produkte, die entstehen, wenn ein SO₂/C₂H₆-Gemisch bei 313 nm photolysiert wird. Zwei neue Produkte konnten im Gesamtdruckbereich < 1 bar nachgewiesen werden: CH₃CHO und C₂H₅OH. Am Gemisch SO₂ = 3,33, C₂H₆ = 532 und O₂ = 67,8 mbar wurde festgestellt, daß die Produktausbeute bis 60 min weitgehend linear der Photolysezeit verläuft. Es wurde daher eine Photolysezeit eingehalten, die 60 min nicht überschritt. Die Versuchsbedingungen und Produktquantenausbeuten der Experimente bei $p \leq 1$ bar sind in Tabelle XI zusammengefaßt.

In Versuchen mit höherem C₂H₆-Partialdruck ($p \approx 4$ bar) scheint $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$, mit zunehmendem O₂-Partialdruck, auf einen konstanten Wert hinauszulaufen (s. Tab. XII). Obwohl auch in diesen Experimenten CH₃CHO und C₂H₅OH nachgewiesen werden konnten, wurde auf ihre quantitative Bestimmung verzichtet, da die Konzentrationen zu dicht an der Nachweisgrenze lagen.

Tabelle X: Einfluß von Inertgasen auf die Photoreaktion von $\text{SO}_2/\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ bei $\lambda = 313 \text{ nm}$
 $\text{SO}_2 = 3,33 \text{ mbar}$

$\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ [mbar]	M	P_M [mbar]	Photolyse- zeit [min]	$I_a^* \cdot 10^4$ [mbar min ⁻¹]	ΔSO_2 [mbar]	$\Phi(\Delta\text{SO}_2)$
69	CO ₂	95	160	100	0,48	0,30
97		159	120	100	0,47	0,39
79		1967	90	101	0,43	0,47
79		2413	60	111	0,33	0,50
79		2707	120	82	0,53	0,54
79		3117	60	109	0,43	0,65
79		3413	60	108	0,47	0,72
79		5320	60	101	0,41	0,68
79		8613	60	100	0,43	0,71
79		10920	60	99	0,44	0,74
83		[CO ₂ C ₆ H ₆	10827	60	83	0,04
	87					
2000	CO ₂	20000	120	69	0,75	0,90
3000		8000	61	80	0,44	0,90
3000		20000	60	51	0,27	0,88
25	Xe	10973	60	93	0,13	0,24
79		10920	60	90	0,36	0,67
2000		27000	120	88	0,95	0,90

* s. Gleichung IX

Tabelle XI: Photolyse von SO₂/C₂H₆/O₂-Gemischen bei λ = 313 nm
und 60 min Photolysezeit

SO ₂	C ₂ H ₆ [mbar]	O ₂	I _a *·10 ³ [mbar min ⁻¹]	CH ₃ CHO		C ₂ H ₅ OH		Φ (Prod.)	Φ (ΔSO ₂)
				[μM]	Φ	[μM]	Φ		
3,33	925	72	14	2,34	0,069	1,15	0,034	0,103	0,20 ± 0,15
	901	95	12	2,00	0,069	0,90	0,031	0,100	
	880	116	13	1,90	0,062	0,70	0,022	0,084	
	793	202	10	1,60	0,066	0,50	0,019	0,085	
6,7	983	11	21	3,40	0,068	2,10	0,042	0,110	0,08 ± 0,02
	** 973	20	42	nb		nb			
	500	11	22	4,20	0,079	2,40	0,045	0,124	
	976	17	21	3,10	0,061	2,20	0,044	0,105	
	463	31	22	3,60	0,068	1,30	0,024	0,092	

* s. Gleichung IX;

** Photolysezeit 120 min; nb = nicht bestimmt

Tabelle XII: Photolyse von SO_2 bei 313 nm in Gegenwart von C_2H_6 und O_2

SO_2	C_2H_6 [mbar]	O_2	Photolyse- zeit [min]	$I_a^* \cdot 10^4$ [mbar min ⁻¹]	ΔSO_2 [mbar]	$\Phi(\Delta\text{SO}_2)$
3,33	4000	0	120	73	0,69	0,79
3,15	4000	3,5	62	54	0,28	0,84
3,50	4000	4,0	61	79	0,43	0,89
3,20	4000	6,1	120	58	0,52	0,75
3,20	4000	8,1	60	56	0,27	0,81
3,50	3760	316	60	68	0,23	0,56

* s. Gleichung IX

3.6 Aerosolbildung

Wird SO_2 in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffes (KWS) photolytisiert, ist aufgrund des geringen chemischen SO_2 -Verbrauchs mit einer kleinen Abnahme der optischen Dichte (OD) zu rechnen. Im Gegensatz hierzu wurde in Versuchen mit mehr als 130 mbar KWS eine Zunahme der OD beobachtet, die von der Photolysezeit und dem KWS-Partialdruck abhing (vgl. Abb. 8). Nach einer sehr kurzen Induktionsperiode stieg OD sehr steil an, um nach Erreichen eines Maximums etwa exponentiell abzunehmen. In einigen Experimenten, in denen 3,3 mbar SO_2 in Gegenwart von 79 mbar i-Butan photolytisiert wurden, war eine zusätzliche Erhöhung vom OD durch Zugabe eines Inertgases (z.B. CO_2) festzustellen.

Wurde die Photolyse nach einer gewissen Zeit unterbrochen und anschließend wieder aufgenommen, konnte man feststellen, daß das OD-Maximum umso höher ausfällt bzw. dem ersten Maximum umso ähnlicher ist, desto länger die Wartezeit bis zu nächsten Photolyse ist (s. Abb. 9).

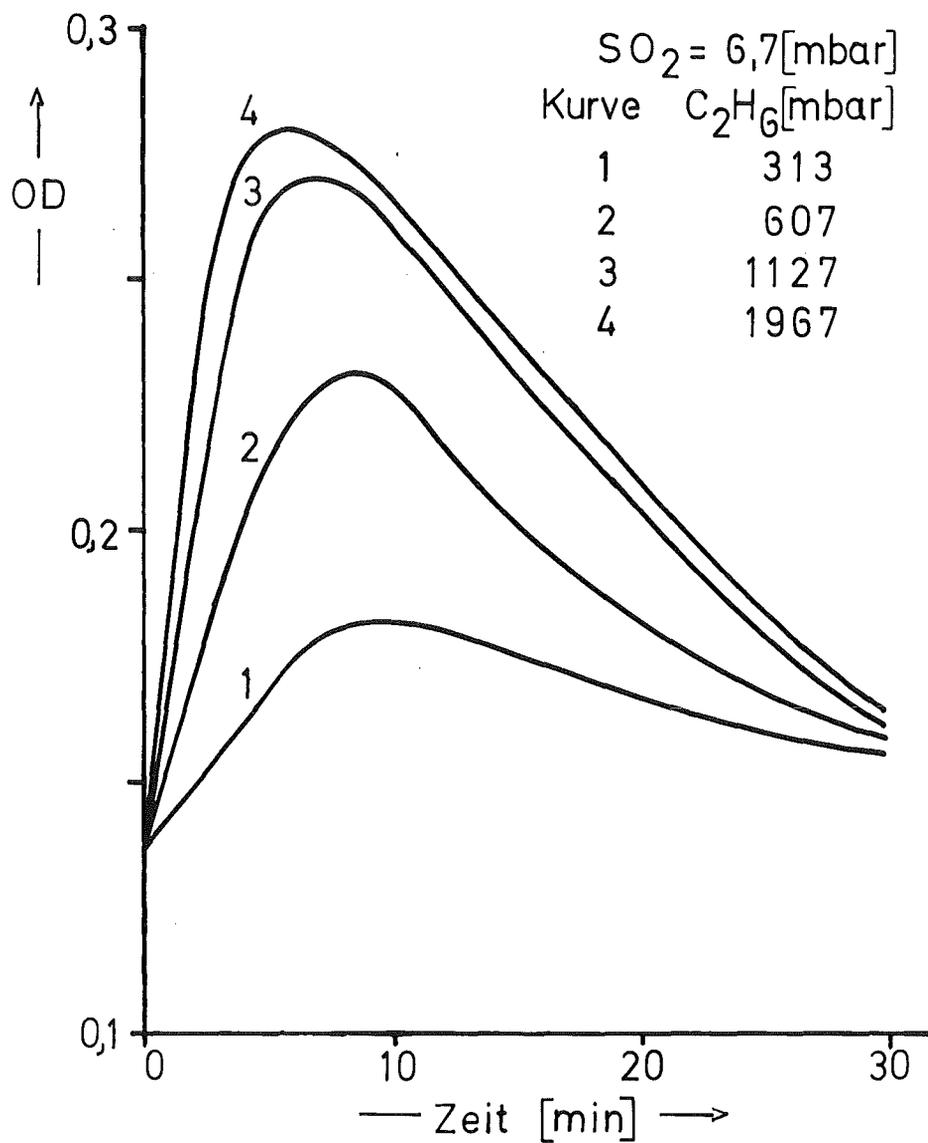


Abbildung 8: Aerosolbildung während der Photolyse von SO₂ in Gegenwart von Ethan bei $\lambda = 313 \text{ nm}$

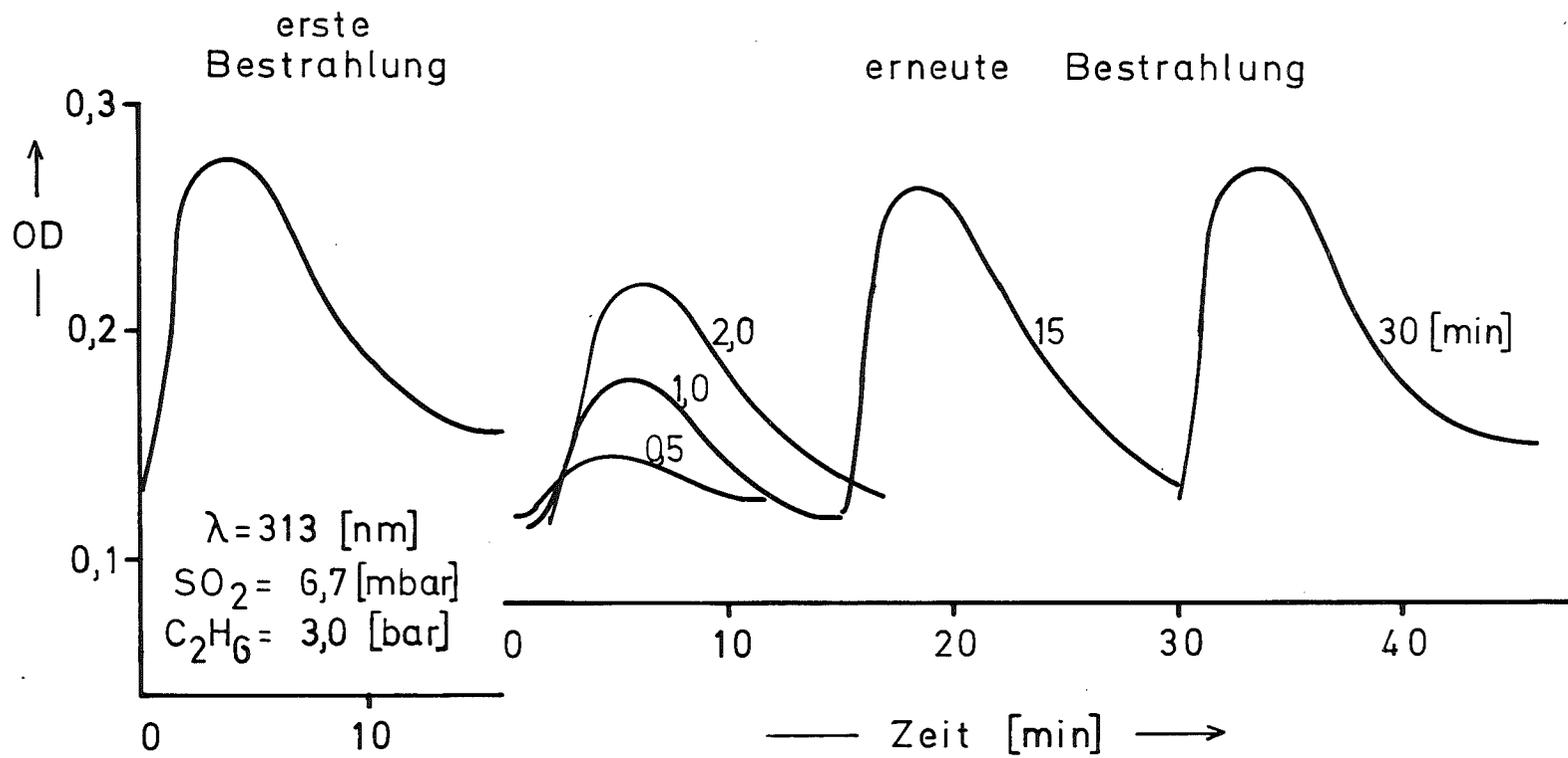
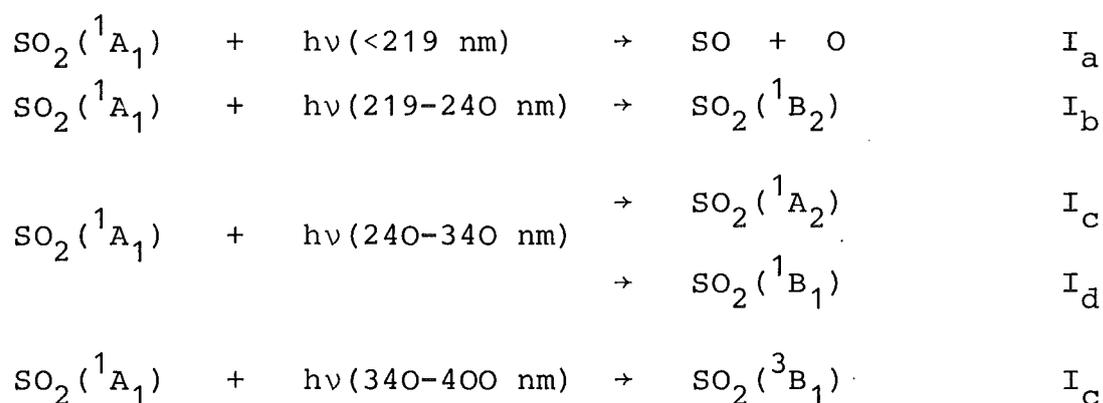


Abbildung 9: Zeitablauf der Aerosolbildung im System $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ mit zunehmender Dunkelperiode

4. Diskussion

4.1 Die photochemische Reaktion von SO₂ mit C₂H₆

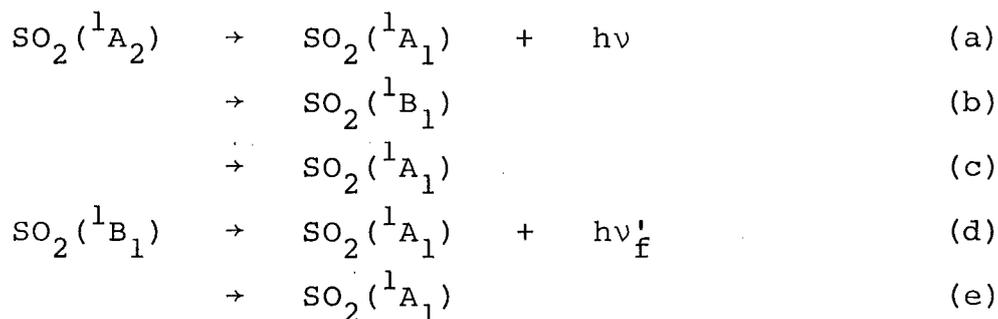
Wird ein SO₂/KWS-Gemisch mit UV-Strahlung ($\lambda \geq 200$ nm) bestrahlt, absorbiert nur SO₂ das Licht, da Ethan für Wellenlängen > 160 nm transparent ist. Obwohl SO₂ als ein sehr einfaches Molekül erscheinen mag, ist die Photochemie dieser Verbindung z.T. noch ungeklärt. Nach den derzeitigen Vorstellungen können folgende Primärschritte stattfinden:



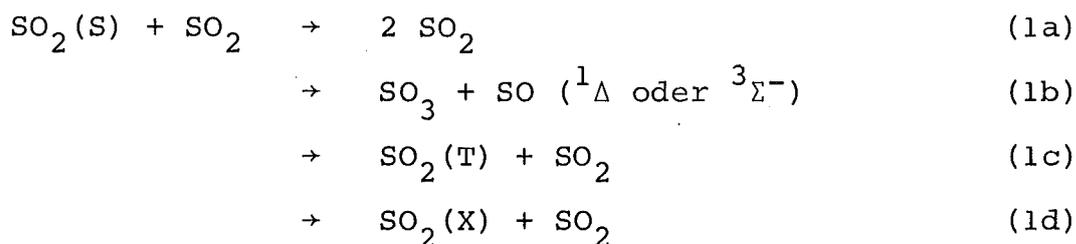
(I = Intensität des absorbierten Lichtes). Zur Dissoziation des SO₂ kann es erst bei $\lambda < 219$ nm kommen, da die S-O-Bindungsenergie 564 kJ mol^{-1} beträgt. Experimentelle Befunde, die auf Fluoreszenzmessungen basieren, lassen darauf schließen, daß die Absorption von UV-Licht im Bereich 240-340 nm zur Anregung des SO₂ in einen kurzlebigen und einen langlebigen Zustand führt (Brus und McDonald, 1974; Su et al., 1978). Es wird postuliert, daß der langlebige, in höherer Ausbeute gebildete elektronische Zustand dem ¹B₁, der kurzlebige dem ¹A₂ zugeschrieben werden kann. Su und Calvert (1978) wiesen darauf hin, daß im Hinblick auf das chemische Geschehen nur der ¹B₁-Zustand von Bedeutung ist und ferner

der 1A_2 -Zustand kein Vorläufer des chemisch reaktiven 3B_1 -Zustandes ist.

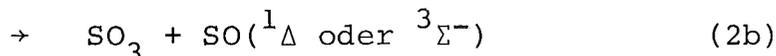
Obwohl eine Reihe von unimolekularen Folgeprozessen, zu denen auch die Fluoreszenzemission der 1A_2 - und 1B_1 - Zustände zählt, möglich sind



können sie, bei den Drücken die in dieser Arbeit verwendet wurden (meistens 20 mbar), aufgrund ihrer bezogen auf bimolekulare Reaktionen sehr langsamen Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Zu berücksichtigen sind dagegen Reaktionen und stoßinduzierte Energietransfer-Prozesse der angeregten Singulett-SO₂-Moleküle mit SO₂ (Chung et al., 1975)



gefolgt von



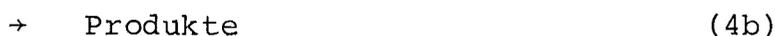
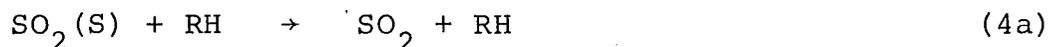
wobei S die angeregten Zustände ${}^1\text{B}_2$, ${}^1\text{A}_2$ oder ${}^1\text{B}_1$; T die angeregten Zustände ${}^3\text{A}_2$, ${}^3\text{B}_2$ oder ${}^3\text{B}_1$ und X entweder SO_2 in der zyklischen- oder in der S-O-O-Form darstellen. Das SO-Radikal kann darüber hinaus durch Disproportionierung zu elementarem Schwefel führen

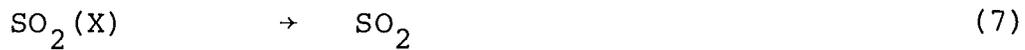
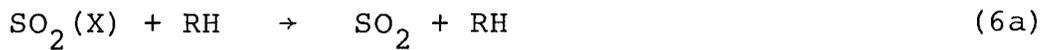
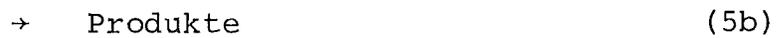
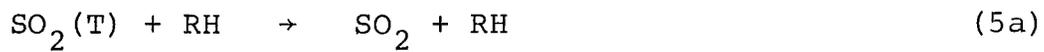


oder, durch Reaktion mit SO_3 , SO_2 zurückbilden



In Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes, RH, sind außerdem noch folgende Reaktionsschritte in Betracht zu ziehen:





und, wenn ein Fremdgas (M) dabei ist, noch



4.1.1 Bestrahlung mit $\lambda > 200$ nm

Die qualitativen Versuche über die Bestrahlung von $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Gemischen mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe (hohe Lichtintensität) führten in kurzer Zeit zu einem relativ hohen Umsatz (starke Nebelbildung) und dem im Widerspruch zu Versuchen mit $\lambda > 300$ nm stehenden,

unerwarteten Ergebnis, daß praktisch nur Ethansulfinsäure als Produkt gebildet wird (s. 3.2). Obwohl Dainton und Ivin (1950), in ihren Experimenten über die Photolyse von SO_2 in Gegenwart von verschiedenen KWS bei $\lambda > 230 \text{ nm}$, und Timmons (1970), dessen Versuche allerdings bei $\lambda = 313 \text{ nm}$ durchgeführt wurden, Sulfinsäure als einzigstes Produkt fanden, waren die verwendeten analytischen Methoden nicht ausreichend spezifisch, um andere Produkte, z.B. Sulfonsäure oder Thiosulfonat, ausschließen zu können. Penzhorn et al. (1975) konnten dagegen nachweisen, daß, zumindest für das System $\text{SO}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}$ bei $\lambda > 290 \text{ nm}$, Sulfonsäure und Thiosulfonat einen erheblichen Anteil der Produkte ausmachen.

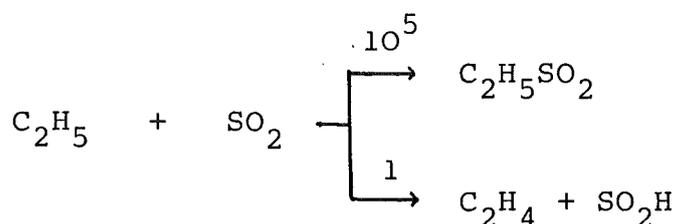
Das Ausbleiben der Sulfonsäure und des Thiosulfonats könnte dadurch zustande kommen, daß an den bei hoher Lichtintensität und $\lambda < 300 \text{ nm}$ in großer Menge erzeugten Aerosolen heterogene Prozesse stattfinden, die mit einem anderen Reaktionsmechanismus ablaufen als homogene, in der Gasphase. Solche chemische Reaktionen in Aerosoltröpfchen sind in zahlreichen Literaturstellen beschrieben worden (Smith u. Spicer; Charlson et al., 1978). Dabei kann in erster Näherung, gemäß dem Henry-Gesetz davon ausgegangen werden, daß die Konzentration eines Reaktanten im Tröpfchen dem Partialdruck in der Gasphase proportional ist. Die Deutung, daß bei $\lambda > 200 \text{ nm}$ SO_2 in einen reaktiven Singulett-Zustand angeregt wird (z.B. $^1\text{B}_2$ -Zustand), der mit Kohlenwasserstoffen nicht eine H-Abstraktionsreaktion eingeht, sondern über einen CH-Einschub zu Produkten führt, ist nicht stichhaltig, da entgegen dem experimentellen Befund bei einem solchen Ablauf der Reaktion nur eine geringe Beeinflussung der Produktausbeute durch C_2H_4 erwartet wird (s. Abb. 6).

Die Bildungsrate des Ethylens war im Verhältnis zu der der Sulfinsäure sehr gering. Ethylen kann nicht, nach H-Abstraktion von Ethan durch angeregtes SO_2 , durch unimolekularen

Zerfall des dabei erzeugten Ethylradikals gebildet werden, da hierfür ca. 167-176 kJ mol⁻¹ erforderlich sind. Ethylen kann auch nicht durch Disproportionierung/Kombinierung von Ethylradikalen, gemäß



gebildet worden sein, weil Ethylradikale wirkungsvoll von SO₂ abgefangen werden (Good u. Thynne, 1967) und außerdem, nach der Photolyse, kein Butan in der Gasphase gefunden werden konnte. (Da das Verhältnis C₂H₄/C₄H₁₀ für Ethylradikale bei Zimmertemperatur etwa 0,11 beträgt (Trotman-Dickenson u. Milne, 1967), hätte etwa 9 mal mehr Butan als Ethylen gebildet werden müssen). Eine Reaktion, die als Quelle für Ethylen postuliert werden kann ist



Es ist nicht möglich, anhand der begrenzten Zahl der Experimente, eine klare Entscheidung bezüglich des Reaktionsmechanismus zu treffen. Um genauere Informationen zu erhalten, sollten weitere Versuche vorgenommen werden, insbeson-

dere über die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Bestrahlungswellenlänge.

Nicht zuletzt aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten beider schwefelhaltiger Säuren im Bereich $\lambda > 200$ nm (bei 210 nm beispielsweise beträgt der Extinktionskoeffizient der Ethansulfonsäure $3,3 \cdot 10^4$ und der Ethansulfinsäure $5,2 \cdot 10^4$ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), dessen Schutz auch nicht mehr durch das als inneren Filter wirkenden SO_2 nicht mehr zulassen, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich mit gefiltertem Licht photolysiert.

4.1.2 Bestrahlung mit $\lambda = 313$ nm im Niederdruckbereich (≤ 130 mbar)

Abgesehen von Einzelversuchen, die von Dainton und Ivin (1950) sowie Timmons (1970) durchgeführt worden sind und auf einer Bestimmung der Gesamtdruckabnahme (Δp) beruhen, scheint es in der Literatur keine weiteren Arbeiten über die Photochemie der $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Reaktion zu geben. Obwohl die von diesen Autoren für ein äquimolares $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Gemisch gemessenen Quantenausbeuten untereinander gut übereinstimmen (bei $p = 400$ mbar $\phi(\Delta p) = 0,025$ (Dainton u. Ivin) und $p = 106$ mbar $\phi(\Delta p) = 0,026$ (Timmons)) und Badcock et al. (1971) für das gleiche $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Verhältnis unter Zugrundelegung von diversen Löschkonstanten eine Quantenausbeute abgeschätzt haben, die mit 0,031 nur etwas höher ist, ist diese Übereinstimmung nur zufällig. Im Laufe dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß die Quantenausbeute stark druckabhängig ist und sich im genannten Druckbereich um den Faktor 5 ändert.

Su und Calvert (1978) haben in ihrer Arbeit über die Photo-lyse von SO_2 in Gegenwart von i-Butan festgestellt, daß der SO_2 -Partialdruck nur geringen Einfluß auf die Quantenaus-
beute hat. Parallelitäten hierzu sind den Ergebnissen in
Tab. III zu entnehmen. Zur Beschreibung des Reaktionsge-
schehens können folgende Reaktionsschritte herangezogen
werden: I_c , I_d , 1a-1c, 2a, 2b, 4a-4c, 5a und 5b, wobei
 $\text{SO}_2(\text{S})$ und $\text{SO}_2(\text{T})$ jeweils den $^1\text{B}_1$ und $^3\text{B}_1$ angeregten SO_2 -
Zustand darstellen.

Unter Zugrundelegung des Prinzips des stationären Zustandes
kann gezeigt werden, daß

$$\frac{d \text{ Prod.}}{dt} = k_{4b} \text{}^1\text{SO}_2 \text{ C}_2\text{H}_6 + k_{5b} \text{}^3\text{SO}_2 \text{ C}_2\text{H}_6 \quad (\text{XI})$$

$$\text{}^1\text{SO}_2 = \frac{I_{c,d}}{(k_{1a} + k_{1b} + k_{1c}) \text{ SO}_2 + (k_{4a} + k_{4b} + k_{4c}) \text{ C}_2\text{H}_6}$$

$$\text{}^3\text{SO}_2 = \frac{k_{1c} \text{ SO}_2 \text{}^1\text{SO}_2 + k_{4c} \text{ C}_2\text{H}_6 \text{}^1\text{SO}_2}{(k_{2a} + k_{2b}) \text{ SO}_2 + (k_{5a} + k_{5b}) \text{ C}_2\text{H}_6}$$

und

$$\phi(\text{Prod.}) = \frac{1}{I_{c,d}} \cdot \frac{d \text{ Prod.}}{dt}$$

$$\Phi(\text{Prod.}) = \frac{k_{4b} \text{ C}_2\text{H}_6}{(k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ C}_2\text{H}_6)} + \frac{k_{5b} (k_{1c} \text{ SO}_2 + k_{4c} \text{ C}_2\text{H}_6)}{(k_2 \text{ SO}_2 + k_5 \text{ C}_2\text{H}_6) (k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{XII})$$

($k_A = k_{Aa} + k_{Ab} + k_{Ac} \dots$ usw.). Durch Umformen der Beziehung (XII) erhält man

$$\begin{aligned} \Phi(\text{Prod.}) &= \frac{k_{4b}}{k_1 \frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} + k_4} + \frac{k_{5b} (k_{1c} \frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} + k_{4c})}{(k_2 \frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} + k_5) (k_1 \frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} + k_4)} \quad (\text{XIII}) \\ &= \Phi(\text{S}) + \Phi(\text{T}) \end{aligned}$$

wobei $\Phi(\text{S})$ den Singulett- und $\Phi(\text{T})$ den Triplett-Beitrag zur Produktbildung darstellt.

Es soll nun der Grenzfall analysiert werden

$$\frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} \rightarrow 0$$

Unter dieser Bedingung ergibt sich aus Gleichung (XIII) der folgende Ausdruck

$$\Phi(\text{Prod.}) \cong \frac{k_{4b}}{k_4} + \frac{k_{5b} k_{4c}}{k_5 k_4} \quad (\text{XIV})$$

Von den Konstanten in Beziehung XIV sind nur k_4 und k_5 bekannt (vgl. Tab. XIII).

k_{4b} kann anhand der Ergebnisse in Tab. IV ermittelt werden, wenn davon ausgegangen wird, daß Benzol nur imstande ist, Triplett-SO₂-Zustände zu löschen. In der Tat bewirkt die Zugabe von Benzol eine Abnahme der Quantenausbeute. Ab einem gewissen Benzol-Partialdruck (37 mbar) stellt sich eine Art Plateau ein, dessen Wert nach der vorangegangenen Annahme den Beitrag des Singulett-SO₂ zur Produktausbeute darstellt.

Tabelle XIII: Einige Singulett- und Triplett-SO₂-Löschkonstanten

k [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Literatur
$k_1 = 1,04 \cdot 10^{11}$	Su et al. (1978)
$k_2 = 4,21 \cdot 10^8$	Su et al. (1977)
$k_4 = 1,20 \cdot 10^{11}$	Su et al. (1978) (abgeschätzt)
$k_5 = 2,09 \cdot 10^8$	Badcock et al. (1971)
$= 1,74 \cdot 10^8$	Wampler et al. (1978)

Aus der Beziehung XIII wird

$$\Phi(\text{Prod.}) = \Phi(S) = \frac{k_{4b}}{k_1 \frac{\text{SO}_2}{\text{C}_2\text{H}_6} + k_4} \quad (\text{XV})$$

Setzt man $\Phi(S) = 0,014$ bei $(\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6) \approx 0,075$ ein, ergibt sich $(k_{4b}/k_4) = 0,015$ und $k_{4b} = 1,8 \cdot 10^9$ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Um die ermittelten Konstanten besser abzusichern, sind zusätzliche Experimente mit Benzol bei anderen $\text{C}_2\text{H}_6/\text{SO}_2$ -Verhältnis erforderlich. Verglichen mit der von Su und Calvert (1978) ermittelten Konstante für die gleiche Reaktion, aber mit i-Butan als Reaktionspartnern ($k = 8,4 \cdot 10^9$ $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) scheint jedoch dieser Wert durchaus sinnvoll. Isobutan ist nämlich aufgrund der niedrigen Bindungsenergie seiner tertiären Wasserstoffe ein reaktiveres Molekül.

Bislang ist noch nicht geklärt, ob es sich bei der über Singulett- SO_2 ablaufenden Reaktion um eine H-Abstraktion oder einen SO_2 -Einschub in eine CH-Bindung handelt. Der Versuch, die Produkte zu analysieren bei völlig gelöschtem Triplett- SO_2 , scheiterte an der geringen zu Verfügung stehenden Produktmenge.

Das Verhältnis $(k_{5b}/k_5) = 0,18$ bei $p \rightarrow 0$ ist von Wampler et al. (1978) ermittelt worden. Bei Drücken höher als einigen mbar muß offenbar der sogenannte Drucksättigungseffekt, der erstmals von Freed (1976) theoretisch vorausgesagt und von Rudolph und Strickler (1977) sowie Su und

Calvert (1977) experimentell bestätigt wurde, miteinbezogen werden. Demnach findet eine Drucksättigung der stoßinduzierten Desaktivierung vom Triplett-Zustand in den Grundzustand statt (physikalische Löschung), mit der Folge, daß die Lebensdauer der Phosphoreszenz im hohen Druckbereich von dem Druck praktisch unabhängig wird. Der Effekt wird durch folgenden Ausdruck beschrieben

$$k_5 = k_{5b} + \frac{k_{5a}}{1 + \alpha k_{5a} C_2H_6 + \alpha k_{2a} SO_2} \quad (XVI)$$

($\alpha = 7,62 \cdot 10^{-7}$ (s); $k_{5a} = 1,43 \cdot 10^8$ und $k_{2a} = 3,63 \cdot 10^8$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Setzt man nun in Gleichung XIV die bei $(SO_2/C_2H_6) \rightarrow 0$ experimentell ermittelte Quantenausbeute 0,03 (s. Tabelle III u. IV) sowie die Konstantenverhältnisse (k_{4b}/k_4) = 0,015 und (k_{5b}/k_5) = 0,19 (ermittelt gemäß Gleichung XVI) ein, erhält man (k_{4c}/k_4) = 0,079 und $k_{4c} = 0,95 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da $k_4 = k_{4a} + k_{4b} + k_{4c}$ folgt, daß $k_{4a} = 1,09 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und (k_{4a}/k_4) = 0,91. Diese Analyse zeigt zunächst, daß Reaktion (4) im wesentlichen über Schritt (4a) verläuft. Eigentlich ist aber diese einfache Formulierung nicht länger gültig. Wie im folgenden gezeigt wird, ist eine komplexere Interpretation notwendig.

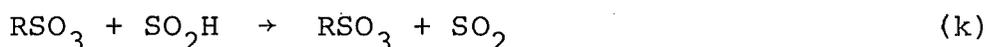
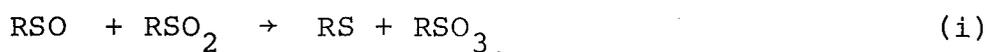
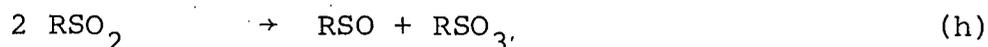
4.1.3 Bestrahlung mit $\lambda = 313$ nm im Hochdruckbereich
(> 130 mbar)

Die Quantenausbeuten der SO_2 -Abnahme sowie der Produkte Sulfin- und Sulfonsäure aus der Photolyse verschiedener $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Gemische im Bereich hoher Drücke sind in Abb. 7 und Tab. V aufgetragen. Der maximale Fehler beträgt für $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ 12 %, $\Phi(\text{RSO}_2\text{H})$ 23 % und $\Phi(\text{RSO}_3\text{H})$ 17 %. Dabei sind die Ungenauigkeiten, die aus der ΔSO_2 -, RSO_2H - und RSO_3H -Bestimmung und der Messung der Lichtintensität resultieren, berücksichtigt.

Die Ergebnisse in Tab. V ergeben:

$$\frac{\Phi(\Delta\text{SO}_2)}{\Phi(\text{RSO}_2\text{H}) + \Phi(\text{RSO}_3\text{H})} = 1,08 \pm 0,16 \quad (\text{XVII})$$

Daraus ist der vorläufige Schluß zu ziehen, daß Sulfin- und Sulfonsäure die wichtigsten schwefelhaltigen Produkte sind. Ein weiteres, in früheren Arbeiten identifiziertes Produkt, RSO_2SR (Penzhorn et al., 1975), konnte aufgrund seiner sehr geringen Ausbeute nur qualitativ erfaßt werden. Es entsteht voraussichtlich, zusammen mit der Sulfonsäure, in folgenden Reaktionen:



Nach dem Prinzip des stationären Zustandes ergibt sich aus diesem Schema für die Bildungsrate von RSO_3H und RSSO_2R :

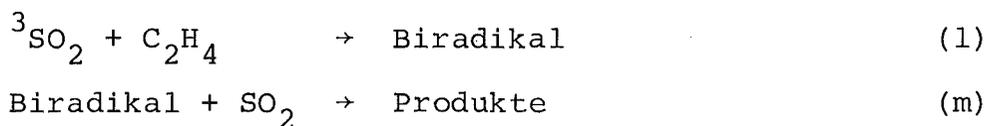
$$\frac{R(\text{RSO}_3\text{H})}{R(\text{RSO}_2\text{SR})} = \frac{k_k \text{RSO}_3 \text{SO}_2\text{H}}{k_j \text{RS} \text{RSO}_2} = 2$$

Demnach ist zu erwarten, daß das Dialkylthiosulfonat nur 50% der Sulfonsäure beträgt. Sulfonsäure könnte allerdings auch durch die Reaktion von SO_3 mit C_2H_6 entstehen. Dieser Schritt kann jedoch ausgeschlossen werden, da nachgewiesen wurde, daß SO_3 äußerst langsam mit C_2H_6 reagiert (s. 3.2.3).

Trotz der Feststellung mehrerer Autoren, daß die Quantenausbeute der Reaktion von SO_2 mit gesättigten (Penzhorn et al., 1975; Su u. Calvert, 1978) und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Cox 1973/74; Demerjian u. Calvert, 1975; Penzhorn u. Filby, 1975; Wampler, 1975/76) sowie anorganische Molekülen (Cehelnik et al., 1971; Wampler et al., 1972) vom Gesamtdruck abhängt, ist in keiner dieser Arbeiten die Grenze der Abhängigkeit ermittelt worden. Entsprechend Abb. 7 und Tab. V erreicht $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ bei Ethandrücken über 4000 mbar einen Maximalwert (ca. 0,85), der beträchtlich höher liegt als bisherige experimentelle Befunde bzw. theoretische Rechnungen vermuten ließen.

Daß die Produkte über ein angeregtes Triplett-Molekül gebildet werden, lassen die Ergebnisse in Tab. VII, VIII und IX vermuten. Hier wird gezeigt, daß die Zugabe von typischen Triplettquenchern, z.B. C_6H_6 , C_2H_4 und NO , eine erhebliche

Abnahme der $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ herbeiführt. Da die Produktbildung nicht völlig unterdrückt wird, entsteht wahrscheinlich ein Teil der Produkte über $^1\text{SO}_2$ -Reaktionen (4a und 6b). Anhand der Versuche mit NO und C_6H_6 kann als gesichert gelten, daß bei $\text{SO}_2 = 3,33$ mbar und $\text{C}_2\text{H}_6 = 5$ bar $\Phi(\text{S})$ kleiner als 0,1 ist (vgl. Tab. VII u. IX). Wenn C_2H_4 als Triplett-Löscher zugegeben wird, geht die Quantenausbeute in einen konstanten Wert über, der etwa 3-4 mal höher liegt, und durch folgende Reaktionen zustande kommen könnte:



Analoge Reaktionen sind von Katz und Gale (1971) postuliert worden. Auf eine quantitative Auswertung der Ergebnisse wurde verzichtet.

Die Löschkonstante von Triplett- SO_2 mit Benzol kann anhand der Daten in Tab. VII ermittelt werden. Infolge der hohen Drücke muß jedoch der gesamte in 4.1 aufgeführte Reaktionsmechanismus (1a-1d, 2a-2b, 3a-3b, 4a-4d, 5a-5b und 6a-6b und 9), d.h. auch solche Reaktionen, in denen der mit X bezeichnete, noch nicht eindeutig zugeordnete, angeregte SO_2 -Zustand teilnimmt, in Betracht gezogen werden. Hinzu kommt der bereits in 4.1.2 erläuterte Drucksättigungseffekt. Im dynamischen Gleichgewicht der konkurrierenden Reaktionen können folgende Gleichungen aus dem Reaktionsschema abgeleitet werden:

$$\phi_P^O = \frac{k_{4b} \text{ RH}}{k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ RH}} + \frac{k_{5b} \text{ RH}}{k_2 \text{ SO}_2 + k_5 \text{ RH}} \quad (\text{A}) \quad (\text{XVIII})$$

wobei

$$(\text{A}) = \frac{k_{1c} \text{ SO}_2 + k_{4c} \text{ RH}}{k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ RH}} +$$

$$\left(\frac{k_{1d} \text{ SO}_2 + k_{4d} \text{ RH}}{k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ RH}} \right) \left(\frac{k_{3b} \text{ SO}_2 + k_{6b} \text{ RH}}{k_7 + k_3 \text{ SO}_2 + k_6 \text{ RH}} \right)$$

außerdem ist

$$\phi_P^M = \frac{k_{4b} \text{ RH}}{k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ RH}} + \frac{k_{5b} \text{ HR}}{k_2 \text{ SO}_2 + k_5 \text{ RH} + k_9 \text{ M}} \quad (\text{A}) \quad (\text{XIX})$$

und

$$\phi_P^S \approx \phi_P^M = \frac{k_{4b} \text{ RH}}{k_1 \text{ SO}_2 + k_4 \text{ RH}} \quad (\text{XX})$$

(ϕ_P^O ist die Quantenausbeute ohne Löschgas, ϕ_P^M ist die Quantenausbeute in Anwesenheit des Löschgases M und ϕ_P^S ist der Singulett-Beitrag zur Gesamtquantenausbeute). Durch Kombination der obigen Ausdrücke erhält man die Beziehung:

$$\frac{\phi_P^O - \phi_P^M}{\phi_P^M - \phi_P^S} = \frac{k_9 M}{k_2 \text{SO}_2 + k_5 \text{RH}} \quad (\text{XXI})$$

Es spielt dabei keine Rolle, ob $^3\text{SO}_2$ über $^1\text{SO}_2$ oder X gebildet wird, da bei der Ableitung von Gleichung XXI die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ohnehin herausfallen. Nicht zu vernachlässigen ist aber der Drucksättigungseffekt, welcher in k_2 und k_5 eingeht. Bei 5 bar C_2H_6 zum Beispiel nimmt k_2 von $4,21 \cdot 10^8$ auf $7,38 \cdot 10^7$ und k_5 von $1,74 \cdot 10^8$ auf $3,93 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ab.

Der postulierte Reaktionsablauf der $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Photolyse in Gegenwart von Benzol wird durch Abb. 10 bestätigt.

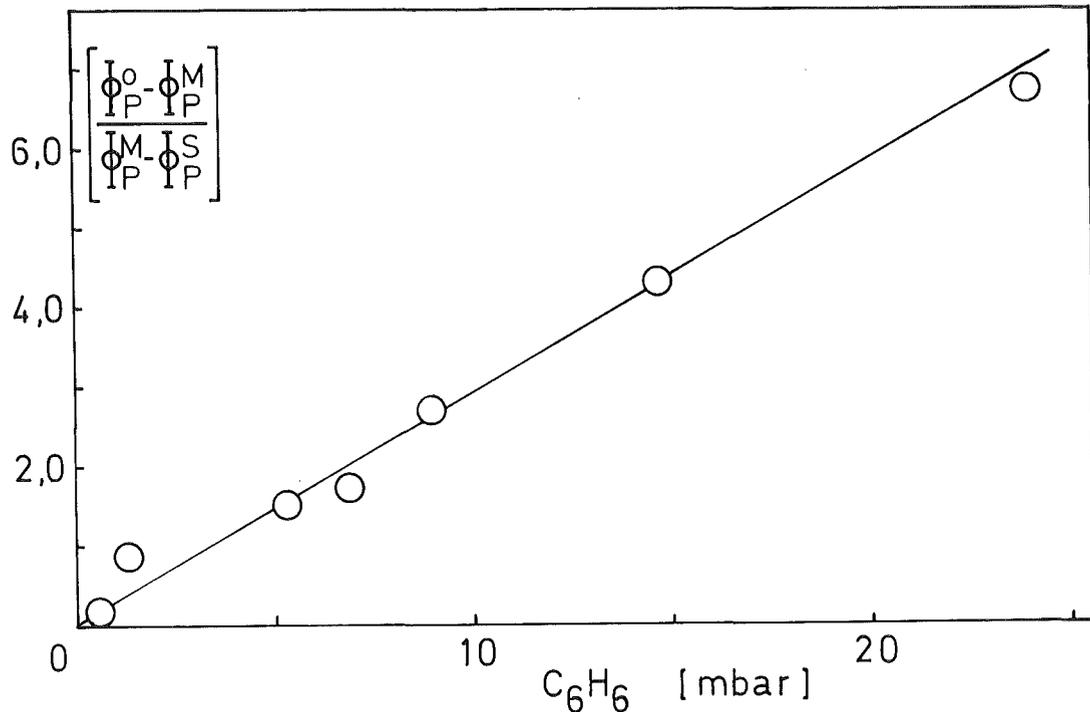


Abbildung 10: Einfluß von Benzol auf $\phi(\Delta\text{SO}_2)$, aufgetragen gemäß Gleichung XXI, bei $\text{SO}_2 = 3,3 \text{ mbar}$ und $\text{C}_2\text{H}_6 = 5 \text{ bar}$

Die graphische Darstellung von Gleichung XXI ergibt eine Gerade, wobei $\phi_P^S = 0,07$, ermittelt durch Extrapolation auf $C_6H_6 \rightarrow \infty$ und für $\phi_P^O = 0,92$ eingesetzt wurde. Aus der Steigung wurde $k_9 = 5,8 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet, ein Wert, der nur gering übereinstimmt mit Konstanten, die von anderen Autoren im Niederdruckbereich durch Messung der SO_2 -Phosphoreszenzemissionen gefunden worden ist ($8,1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Sidebottom et al., 1972; $10 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Wampler et al., 1973). NO liefert eine ähnliche Gerade wie Benzol, die jedoch durch eine sehr große Streuung der Werte gekennzeichnet ist und daher keine vernünftige Auswertung zuließ.

Die in Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit von $\phi(\Delta SO_2)$ vom C_2H_6 -Druck befindet sich mit der bereits abgeleiteten Beziehung (XVIII) im Einklang. Bei $C_2H_6 \rightarrow \infty$ ist

$$\phi_P^O = \phi_P^S + \phi_P^T = 0,92$$

und

$$\phi_P^T = 0,92 - 0,07 = 0,85$$

$$\approx \frac{k_{5b}}{k_5} \left[\frac{k_{4c}}{k_4} + \frac{k_{4d}}{k_4} \frac{k_{6b}}{k_6} \right] \quad (\text{XXII})$$

Unter Berücksichtigung des Drucksättigungseffektes kann gezeigt werden, daß (s. oben)

$$\frac{k_{5b}}{k_5} = 0,85$$

Demnach muß

$$\frac{k_{4c}}{k_4} + \frac{k_{4d}}{k_4} \cdot \frac{k_{6b}}{k_6} \approx 1,0 \quad (\text{XXIII})$$

sein. ($k_{4c}/k_4 = 0,08$ ist, folgt:

$$\frac{k_{4d}}{k_4} \cdot \frac{k_{6b}}{k_6} \approx 0,92$$

Hieraus ergibt sich, daß SO_2 (X) durch Stöße mit C_2H_6 nahezu hundertprozentig in SO_2 (T) übergeht. SO_2 (S) wird nicht, wie in 4.1.2 angenommen wurde, in den Grundzustand ($k_{4a}/k_4 \approx 0$) überführt, sondern in den sogenannten X-Zustand, welcher im Niederdruckbereich nur eine kurze Lebensdauer (s. Reaktion 7) hat.

4.2 Die photochemische Reaktion von SO₂ mit i-C₄H₁₀ bei λ = 313 nm im Hochdruckbereich

Analog den Experimenten mit C₂H₆ erreichte $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ mit zunehmendem i-C₄H₁₀-Partialdruck einen Grenzwert (ca. 0.95), der sich aufgrund der höheren Reaktivität des i-C₄H₁₀ bereits nach 2 bar einstellte (s. Abb. 7). Zur Analyse der Daten können ebenfalls die in 4.1.2 für das System SO₂/C₂H₆ abgeleiteten Gleichungen XVIII und XXII verwendet werden. Unter Zugrundelegung der in der Arbeit von Su und Calvert (1978) angegebenen Geschwindigkeitskonstanten-Verhältnisse,

$$\frac{k'_{5b}}{k_5} \approx 1,0, \quad \frac{k'_{4c}}{k_4} = 0,27, \quad \frac{k'_{4d}}{k_4} = 0,65 \quad \text{und} \quad \frac{k'_{6b}}{k_6} = 0,7$$

sowie der Beziehung XXII, die die Annahme i-C₄H₁₀ → ∞ beinhaltet, kann $\Phi_P^T \approx 0,73$ errechnet werden. Wird der in der gleichen Arbeit ermittelte Singulett-SO₂-Beitrag, $\Phi_P^S = 0,05$ (der in Tab. X aufgeführte Versuch mit C₆H₆ befindet sich im Einklang mit den Ergebnissen von Su und Calvert und weist darauf hin, daß $\Phi_P^S \leq 0,08$ ist) hinzugenommen, ergibt sich $\Phi_P = 0,78$. In Anbetracht dessen, daß dieser Wert aus Versuchen bei Gesamtdrücken unter 160 mbar errechnet wurde, ist die Übereinstimmung mit der hier ermittelten Quantenausbeute erstaunlich gut. Da (k'_{4c}/k'_4) relativ zuverlässig zu sein scheint (Su und Calvert, 1978), muß

$$\frac{k'_{4d}}{k_4} \cdot \frac{k'_{6b}}{k_6} \approx 0,63$$

sein.

Gemäß Reaktion (8) und (9) ist zu erwarten, daß die Zugabe eines Inertgases zu einer Abnahme der Quantenausbeute führt. Die in Tabelle X aufgeführten Experimente zeigen, im Gegensatz hierzu, daß durch Zugabe von CO_2 bzw. Xe die Quantenausbeute entweder konstant bleibt oder sogar zunimmt. Zur Deutung der Ergebnisse muß nun das gesamte in 4.1 aufgeführte Reaktionsschema (Reaktionen 1-10) in Betracht gezogen werden. Es ergibt sich folgende Beziehung für $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$:

$$\Phi(\Delta\text{SO}_2) = \frac{k'_{4b} \text{ RH}}{(k_1 \text{ SO}_2 + k'_4 \text{ RH} + k_8 \text{ M})} + \frac{k'_{5b} \text{ RH}}{(k_2 \text{ SO}_2 + k'_5 \text{ RH} + k_9 \text{ M})} \quad \cdot (\text{B}) (\text{XXIV})$$

$$(\text{B}) = \frac{(k_{1c} \text{ SO}_2 + k'_{4c} \text{ RH} + k_{8b} \text{ M})}{(k_1 \text{ SO}_2 + k'_4 \text{ RH} + k_8 \text{ M})} +$$

$$\frac{(k_{1d} \text{ SO}_2 + k'_{4d} \text{ RH} + k_{8c} \text{ M}) (k_{3b} \text{ SO}_2 + k'_{6b} \text{ RH} + k_{10b} \text{ M})}{(k_1 \text{ SO}_2 + k'_4 \text{ RH} + k_8 \text{ M}) (k_3 \text{ SO}_2 + k'_6 \text{ RH} + k_7 + k_{10} \text{ M})}$$

Für $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ können die Geschwindigkeitskonstanten $k'_4 = 1,41 \cdot 10^{11}$, $k_{4b} = 8,4 \cdot 10^9$, $k'_5 = 8,74 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sowie die Geschwindigkeitskonstantenverhältnisse $(k'_6/k_7) = 0,005 \text{ mbar}^{-1}$, für SO_2 $(k_3/k_7) = 0,04 \text{ mbar}^{-1}$, $(k_{3b}/k_4) = 0,005$ und für CO_2 $k_8 = 9,1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ der Arbeit von Su und Calvert entnommen werden.

Unter Berücksichtigung des Drucksättigungseffektes können k_2 und k_9 mit den Daten in Tab. X ermittelt werden:

$$k_2 = k_{2b} + \frac{k_{2a}}{1 + \alpha k_{2a} \text{SO}_2 + \alpha k_9 M} \quad (\text{XXV})$$

$$k_9 = \frac{k_9}{1 + \alpha k_{2a} \text{SO}_2 + \alpha k_9 M} \quad (\text{XXVI})$$

($k_{2b} = 4,84 \cdot 10^7$, $k_{2a} = 3,72 \cdot 10^8$ und $k_9 (\text{CO}_2) \approx k_9 (\text{Xe}) = 1,26 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). k_5' wird durch den Drucksättigungseffekt nicht beeinflusst, weil zwischen $\text{SO}_2(\text{T})$ und $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ praktisch kein physikalisches Löschen stattfindet, d.h. $k_{5b}' \approx k_5'$.

Ausgehend von Experimenten mit $\text{CO}_2 > 2 \text{ bar}$ in Tab. X kann gezeigt werden, daß

$$\frac{k_{5b}' \text{RH}}{k_5' \text{RH} + k_2 \text{SO}_2 + k_9 M} \approx C \quad (\text{XXVII})$$

wobei $C \approx 0,7$ wenn $i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 79 \text{ mbar}$ und $C \approx 1$ wenn $i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 3 \text{ bar}$. Außerdem gilt

$$k_{10} M \gg (k_3 \text{SO}_2 + k_6' \text{RH} + k_7)$$

und

$$k_8 M > (k_1 \text{SO}_2 + k_4' \text{RH})$$

Bei ausreichend hohem Inertgasdruck, M , geht Ausdruck XXIV in folgende von M unabhängige Beziehung über

$$\Phi(\Delta\text{SO}_2) \approx \Phi_P^S + C \left(\frac{k_{8b}}{k_8} + \frac{k_{8c} \cdot k_{10b}}{k_8 \cdot k_{10}} \right) \quad (\text{XXVIII})$$

Obwohl die vorliegenden Ergebnisse keine Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung XXVIII zulassen, kann zumindest gezeigt werden, daß

$$\left(\frac{k_{8b}}{k_8} + \frac{k_{8c} \cdot k_{10b}}{k_8 \cdot k_{10}} \right) \approx 0,9 - \Phi_P^S$$

Die beobachtete Abhängigkeit der Produktquantenausbeuten von dem Inertgas-Partialdruck befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem zu Grunde gelegten Reaktionsmechanismus.

4.3 RO- und RO₂-Reaktionen

Bei der Betrachtung der Photochemie des SO₂/C₂H₆/O₂-Systems ist es zunächst sinnvoll die Singulett und Triplet SO₂-Löschkonstanten mit SO₂ (¹k_{SO₂} und ³k_{SO₂}) und anderen Stoßpartnern M (¹k_M und ³k_M) zu vergleichen.² Es stellt sich dabei heraus, daß C₂H₆ Triplet und O₂ sowohl Singulett als auch Triplet angeregtes SO₂ etwas schlechter löschen als SO₂ (s. Tab. XIV). Ferner ist auch der Befund von Good u.

Tabelle XIV.: Löschkonstanten von angeregtem SO₂

M	¹ k _M / ¹ k _{SO₂}	³ k _M / ³ k _{SO₂}	Literatur
O ₂	0,27	0,37	Mettee (1969)
	0,31	0,25	Sidebottom et al. (1972)
	0,37	0,42	Stockburger et al. (1973/74)
	0,29	0,36	Partymiller u. Heicklen (1978)
C ₂ H ₆		0,53	Sidebottom et al. (1972)

Thynne (1967) von Bedeutung, daß Ethylradikale ca. 130 mal schneller mit O₂ reagieren als mit SO₂. Die SO₂-, C₂H₆- und O₂-Partialdrücke, die in Tab. XI und XII aufgeführt wurden, wurden so gewählt, daß

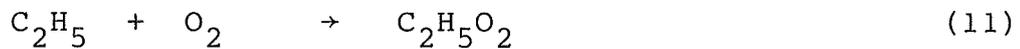
- angeregtes SO₂ nur in Gegenwart von C₂H₆ reagieren kann (C₂H₆ » SO₂) und

- die dabei entstehenden Ethylradikale überwiegend von O_2 und nicht von SO_2 abgefangen werden ($O_2 \geq SO_2$).

Die Folge davon ist, daß eine Vielzahl von möglichen Reaktionen außer Acht gelassen werden können und außerdem eine Einsicht in die Chemie von RO_2 -Radikalen mit SO_2 gewonnen werden kann. Somit wird die Reaktion initiiert durch



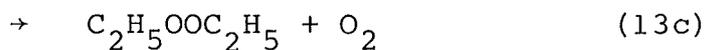
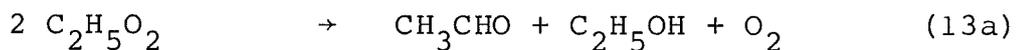
und



wobei nach Benson (1965) bei 300 K die Reaktion (11) stark nach rechts verlagert ist ($K_{eq} = 4,2 \cdot 10^{13} \text{ bar}^{-1}$). Die Ethylperoxy-Radikale können nun entweder mit SO_2



oder miteinander reagieren.



Hierzu gilt:

$$\frac{R_{12}}{\sqrt{R_{13}}} = \frac{k_{12}}{\sqrt{k_{13}}} \text{ SO}_2$$

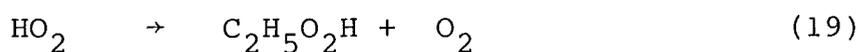
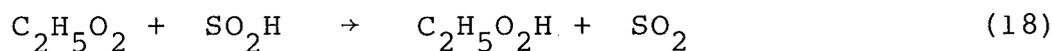
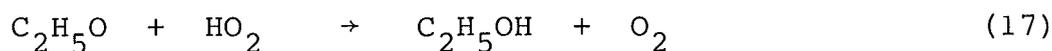
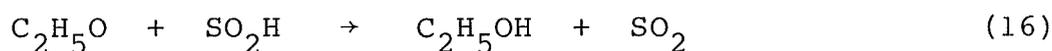
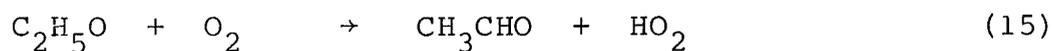
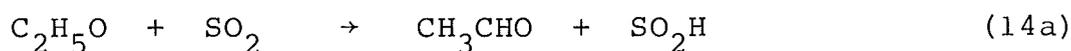
R = Reaktionsgeschwindigkeit in mol l⁻¹ s⁻¹.

Wird die Annahme gemacht, daß C₂H₅O₂-Radikale etwa gleich schnell wie CH₃O₂-Radikale mit SO₂ reagieren (Kan et al., 1979 und Sanhueza et al., 1979) und für k₁₃ = 4,0 · 10⁷ l mol⁻¹ s⁻¹ eingesetzt, (Howard, 1978) erhält man:

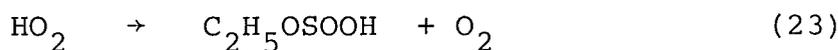
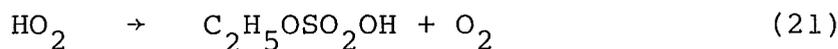
$$\frac{R_{12}}{\sqrt{R_{13}}} = 10^3 \text{ SO}_2$$

Mit den Werten aus Tab. XII (SO₂ = 1,33 · 10⁻⁴ mol l⁻¹ und R₁₂ α R_{ΔSO₂} ≈ 8,3 · 10⁻¹¹ mol l⁻¹ s⁻¹) kann nun gezeigt werden, daß unter diesen experimentellen Bedingungen Reaktion (13) vernachlässigt werden kann. Voraussetzung ist allerdings, daß über Reaktion (13) keine SO₂-Abnahme stattfindet. Der Befund, daß das Verhältnis (CH₃CHO/C₂H₅OH) > 1 und zusätzlich eine direkte Abhängigkeit von dem (O₂/SO₂) zeigt, spricht ebenfalls gegen die Produktbildung über einen reinen Russell-Mechanismus (Reaktion 13a). Das Stattfinden dieses Mechanismus wird in der Gasphase für gesättigte KWS ohnehin angezweifelt (Shortridge u. Heicklen, 1973; Herron et al., 1978).

Die in Reaktion (11) und (12) gebildeten Radikale können noch folgende Reaktionen eingehen:



und



Aus den Tabellen XI und XII ist ersichtlich, daß der O_2 -Partialdruck einen geringen Einfluß auf $\Phi(\text{Prod.})$ oder $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ hat. Eine Ausnahme bildet hier nur der letzte $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ -Wert in Tab. XII. Gemäß dem postulierten Mechanismus entspricht dies den Erwartungen, zumal Reaktion (5a) die geschwindigkeitsbestimmende ist und keine Kettenreaktion stattfindet.

Fänden nur Reaktionen 5a, 11, 13, 16 und 18 statt, so würde man erwarten, daß $\Phi(\Delta\text{SO}_2) \approx 0$ und

$$\Phi(\Sigma\text{Ethyl}) = \Phi(\text{Prod.}).$$

Die relativ hohe und zumindest bei kleinen O_2 -Partialdrücken vom O_2 unabhängige $\Phi(\Delta\text{SO}_2)$ stellt einen weiteren Hinweis für einen über SO_2 ablaufenden Mechanismus dar.

Unter Zugrundelegung des obigen Reaktionsmechanismus führt die Materialbilanz zu der Überlegung:

$$\Phi(\text{Reaktion}) = \Phi(\Sigma\text{Ethyl}) + \Phi(\Delta\text{SO}_2) \quad (\text{XXIX})$$

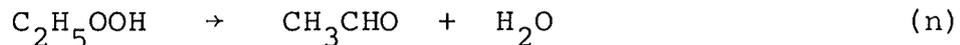
Dabei ist:

$$\Phi(\Delta\text{SO}_2) \approx \Phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSOOH}) + \Phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}) + \Phi(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

und

$$\Phi(\Sigma\text{Ethyl}) \approx \Phi(\text{CH}_3\text{CHO}) + \Phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}) + \Phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5)^{+\dots}$$

Nach den Werten aus Tab. XI und Abb. 7 können gemäß Gleichung XXIX nur ca. 60 % der Produkte nachgewiesen werden. Als die fehlenden Produkte könnten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5$ angesehen werden, wobei zu vermerken ist, daß $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ auf metallischen Oberflächen nach Reaktion (n) zerfällt.



An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß die Änderung der Produktzusammensetzung in Anwesenheit von O_2 einen weiteren Hinweis für eine über Radikale ablaufende SO_2/RH -Photoreaktion darstellt. Würde angeregtes SO_2 nur reagieren durch Einschub in eine RH-Bildung, dann wäre höchstens eine Änderung der Produktausbeute zu erwarten.

4.4 Überlegungen zur photochemischen Entstehung von Aerosolen

Zur aerosolphysikalischen Deutung der Vorgänge in Abb. 8 u. 9 wird davon ausgegangen, daß als Endprodukt der photochemischen Reaktion ein schwerflüchtiges Produkt, z.B. Sulfin- und/oder Sulfonsäure entsteht. Der Phasenübergang vom Gas zum Flüssigaerosol verlangt Keimbildung, die allerdings erst nach Erreichen einer genügenden Übersättigung zustande kommen kann. Hierzu muß eine Energiebarriere überwunden werden, die sich aus der Zustandsgleichung am kritischen Punkt ableiten läßt (McNelis, 1974). Im Zuge der fortschreitenden Lichteinstrahlung kondensiert weiteres Reaktionsprodukt an den vorhandenen Keimen. Das Resultat ist ein Wachstum der Tröpfchen. Die noch kleinen Teilchen, die durch hohe Beweglichkeit gekennzeichnet sind, werden, wenn ihre Konzentration hoch genug ist, durch Stöße zusammengeführt (Koagulation) (Fuchs, 1964; Husar und Whitley, 1973). Mit zunehmender Tröpfchengröße beginnt die Abscheidung durch Sedimentation. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen neu gebildeten bzw. wachsenden (Kondensation und Koagulation) und verschwindenden (Koagulation, Diffu-

sion an die Behälterwand und Sedimentation) Teilchen ein. Bei gleichbleibender Produktbildungsgeschwindigkeit ist der stationäre Zustand durch eine konstante Teilchenzahl und Partikelgrößenverteilung charakterisiert.

Die Kurven in Abb. 8, die den zeitlichen Ablauf der spezifischen Dichte während der $\text{SO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ -Photolyse zeigen, machen deutlich, daß mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit die optische Dichte höher und das Maximum rascher erreicht wird. Da die Keimzahl von dem Übersättigungsgrad und diese ihrerseits von der Produktbildungsrate abhängt, ist die höhere OD auf eine höhere Teilchenzahl zurückzuführen (Fogel und Sutherland, 1979; Jordan und Penzhorn, 1975).

Es ist von Bedeutung, den Fall zu betrachten, wenn nach erfolgter Photolyse, nach einer kurzen Unterbrechung, das Licht wieder eingeschaltet wird (s. Abb. 5). Ist die Unterbrechung kurz (etwa 0,5 min), dann haben die sedimentierenden Tröpfchen nicht genügend Zeit, um auszuregnen, was dazu führt, daß nach erneuter Photolyse die entstehenden Produkte wie zuvor an den noch vorhandenen Tröpfchen kondensieren. Ist hingegen die Unterbrechung zwischen der ersten und der zweiten Photolyse ausreichend lang, um zu gewährleisten, daß die Mehrzahl der Aerosole sedimentiert (> 30 min), kann der erste Aerosolbildungsverlauf genau reproduziert werden.

Literaturverzeichnis

- P. Allen, Jr. und L. Reich, "The Disproportionation of p-Toluen-Sulfinic Acid in Aqueous Solutions", J.Phys.Chem., 64, 1928 (1960)
- E.R. Allen, R.D. McQuigg und R.D. Cadle, "The Photooxidation of Gaseous Sulfur Dioxide in Air", Chemosphere, 1, 25 (1972)
- C.C. Badcock, H.W. Sidebottom, J.G. Calvert, G.W. Reinhardt und E.K. Damon, "Mechanism of the Photolysis of Sulfur Dioxide-Paraffin Hydrocarbon Mixtures", J.Amer.Chem.Soc., 93, 3115 (1971)
- S.W. Benson, "Effects of Resonance and Structure on the Thermochemistry of Organic Peroxy Radicals and the Kinetics of Combustion Reactions", J.Amer.Chem.Soc., 87, 972 (1965)
- C.M. Bere und S. Smiles, "Derivatives of Aniline Disulphoxide" J.Chem.Soc., 125, 2359 (1924)
- J.C.D. Brand, C. di Lauro und U.T. Jones, "Structure of the 3B_1 State of Sulfur Dioxide", J.Amer.Chem.Soc., 92, 6095 (1970)
- J.C.D. Brand, V.T. Jones und C. di Lauro, " 3B_1 - 1A_1 3880 Ang. Band System of Sulfur Dioxide. Rotational Analysis of the O-O Band", J.Molec.Spectry., 40, 616 (1971)
- L.E. Brus und J.R. McDonald, "Time-resolved fluorescence kinetics and 1B_1 ($^1\Delta_g$) vibronic structure in tunable laser excited SO_2 vapor*", J.Chem.Phys., 61, 97 (1974)
- M. Bufalini, "Oxidation of Sulfur Dioxide in Polluted Atmospheres: A Review", Env.Sci.Technol., 5, 685 (1971)
- C.H. Burnett, D.F. Adams und S.O. Farwell, "Relative FPD Responses for a Systematic Group of Sulfur-Containing Compounds", J.Chromatog.Sci., 16, 68 (1978)
- J.G. Calvert und J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", J. Wiley and Sons, Inc. New York (1966)
- J.G. Calvert, F. Su, J.W. Bottenheim und O.P. Strausz, "Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere", Atmos.Environ., 12, 197 (1978)
- C. Canosa, R.D. Penzhorn und C. von Sonntag, "Product Quantum Yields from the Photolysis of NO_2 at 366 nm in the Presence of Ethylene. The Role of NO_3 ", 2Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 83, 217 (1979)

- R.B. Caton und A.R. Gangadharan, "Electronic and Vibrational Relaxation in Sulfur Dioxide Vapor", *Can.J.Chem.*, 52, 2389 (1974)
- J.L. Clavelin und P. Mirabel, "Photoinduced Nucleation in SO₂-Alkanes-Water Mixtures", *Chem.Phys.Letters*, 65, 327 (1979)
- R.A. Cox, "Quantum Yields for the Photooxidation of Sulfur Dioxide in the First Allowed Absorption Region", *J.Phys.Chem.*, 76, 814 (1972)
- R.A. Cox und S.A. Penkett, "Aerosol Formation from Sulfur Dioxide in the Presence of Ozone and Olefinic Hydrocarbons", *J.Chem.Soc., Farad.Trans.I*, 7, 1735 (1972)
- R.A. Cox, "The SO₂ Photosensitized cis-trans Isomerization of Butene-2", *J.Photochem.*, 2, 1 (1973/74)
- E. Cehelnik, C.W. Spicer und J. Heicklen, "Photolysis of Sulfur Dioxide in the Presence of Foreign Gases. I. Carbon Monoxide and Perfluoroethylene", *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 5371 (1971)
- R.J. Charlson, D.S. Covert, T.V. Larson und A.P. Waggoner, "Chemical Properties of Tropospheric Sulfur Aerosols", *Atmos.Env.*, 12, 39 (1978)
- K. Chung, J.G. Calvert und J.W. Bottenheim, "The Photochemistry of Sulfur Dioxide Excited within its First Allowed Band (3130 Å) and the "Forbidden" Band (3700-4000 Å)", *Int.J.Chem.Kinet.*, 7, 161 (1975)
- F.S. Dainton und K.J. Ivin, "The Photochemical Formation of Sulphinic Acids from Sulfur Dioxide and Hydrocarbons", *Trans.Faraday Soc.*, 46, 374 (1950)
- Th.J. DeBoer und H.J. Backer, "Diazomethane", *Org.Syntheses*, 36, 16 (1956)
- G.C. Denzer, Jr., P. Allen, Jr., P. Conway und J.M van der Veen, "The Preparation of α-Disulfones by Cobalt (III) Oxidation", *J.Org.Chem.*, 31, 3418 (1960)
- K.L. Demerjian und J.G. Calvert, "The Mechanism of the Isomerization of cis-2-Butene Photosensitized by Sulfur Dioxide Excited within the First Allowed Band at 3130 Å", *Int.J.Chem.Kinet.*, 7, 45 (1975)

R.G. Derwent und Ö. Hov, "The Contribution from Natural Hydrocarbons to Photochemical Air Pollution Formation in the United Kingdom", Proceedings. First European Symposium Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants. Ispra, 16. Oktober 1979

R.A. Dobbins, T.I. Eklund und R. Tjoa, "The Direct Measurement of the Nucleation Rate Constants", J.Aerosol Sci., 11, 23 (1980)

A.E. Douglas, "The Zeeman Effect in the Spectra of Polyatomic Molecules", Can.J.Phys., 36, 147 (1958)

J.G. Eckhardt, M.B. Denton und J.L. Moyers, "Sulfur FPD Flow Optimization and Response Normalization with a variable Exponential Function Device", J.Chromat.Sci., 13, 133 (1975)

A.E.J. Eggleton und R.A. Cox, "Homogeneous Oxidation of Sulfur Compounds in the Atmosphere", Atmos.Environ., 12, 227 (1978)

R.S. Fielder und C.H. Morgan, "An Improved Titrimetric Method for Determining Sulfur Trioxide in Flue Gas", Anal.Chim.Acta, 23, 538 (1960)

W.G. Filby und R.D. Penzhorn, "Kinetics of the photoreaction of SO₂ with alkenes. The diversion of intermediate radicals by oxygen", Symposium on Chemical Kinetics Data for the Lower and Upper Atmosphere. S. 221, September, 1974 Virginia, USA.

W.G. Filby, K. Günther und R.D. Penzhorn, "Relative Molar Response of a Flame Ionization Detector to some Organic Compounds Containing Sulfur", Anal.Chem., 47, 2283 (1975)

L.D. Fogel und J.W. Sutherland, "Aerosol formation on the photolysis of SO₂/gas mixtures", J.Chem.Phys., 70, 2775 (1979)

K.F. Freed, "Theory of collision induced intersystem crossing", J.Chem.Phys., 64, 1604 (1976)

N.A. Fuchs, "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press (1964)

R.J. Gillespie und E.A. Robinson, "Raman Spectr. of Liq. SO₃ and Solutions of SO₃ in Inert Solvents", Can.J.Chem., 39, 2189 (1961)

- A. Good und J.C.J. Thynne, "Reaction of Free Radicals with Sulfur Dioxide. Part 2.- Ethyl Radicals", Trans.Farad.Soc., 63, 2720 (1967)
- P.J. Groblicki und G.J. Nebel, "The Photochemical Formation of Aerosols in Urban Atmospheres", Research Publication 957 General Motors Corporation. Warren, Michigan. Oktober (1969)
- W.B. Haaf, "Experimentelle Bestimmung der unteren Erfassungsgrenze eines Kondensationskernzählers durch Beobachtung der Koagulation von H_2SO_4 -Keimen", Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Albert-Ludwig-Universität Freiburg, März 1974
- R.N. Hager, Jr. und R.C. Anderson, "Theory of the Derivative Spectrometer", J.Opt.Soc.Am., 60, 1444 (1970)
- R.N. Hager, Jr., "Derivative Spectroscopy with Emphasis on Trace Gas Analysis", Anal.Chem., 45, 1131 A (1973)
- T.C. Hall und F.E. Blacet, "Separation of the Absorption Spectra of NO_2 and N_2O_4 in the Range of 2400-5000 Å", J.Chem.Phys., 20, 1745 (1952)
- Y. Hamada und A.J. Merer, "Rotational Structure at the Long Wavelength End of the 2900 Å System of SO_2 ", Can.J.Phys., 52, 1443 (1974)
- Y. Hamada und A.J. Merer, "Rotational Structure in the Absorption Spectrum of SO_2 between 3000 Å and 3300 Å", Can.J.Phys., 53, 2555 (1975)
- R.F. Hampson, Jr. und D. Garvin, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Modelling Atmospheric Chemistry", National Bureau Standard Technical Note 866 (1975)
- J.T. Herron, R.E. Huie und J.A. Hodgeson, "Chemical Kinetic Data Needs for Modeling the Lower Troposphere", NBS Special Publication 557. S. 64, 1979
- G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, N.J. (1966)
- G. Hesse, E. Reichold und S. Majmudar, "Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, II Äthylensulfon" Chem.Ber., 90, 2106 (1957)
- I.H. Hillier und V.R. Saunders, "A theoretical interpretation of the bonding, and the photoelectron and ultra-violet spectra of sulfur dioxide", Molec.Phys., 22, 193 (1971)

- R.M. Hochstrasser und A.P. Marchetti, "Spectra of Solid Sulfur Dioxide in the 3B_1 from 1A_1 Region", J.Molec.Spectry., 35, 335 (1970)
- A. Horowitz und J.G. Calvert, "The Kinetics of Biacetyl Phosphorescence Sensitized in 2875 A-Irradiated SO_2 -Biacetyl-Added Gas (CO_2 , CO , N_2) Mixtures. The Nature of the SO_2 Excited States Formed at High Added Gas Pressures" Int.J.Chem.Kinet., 5, 243 (1973)
- J.A. Howard, "Self-Reactions of Alkylperoxy Radicals in Solution (I)", ACS Symposium Series: 69. Organic Free Radicals. W.A. Pryor (Editor) S. 413, 1978
- R.B. Husar und K.T. Whitby, "Growth Mechanism and Size Spectra of Photochemical Aerosols", Environ.Sci.Technol., 7, 241 (1973)
- H.S. Johnston und K. Dev Jain, "Sulfur Dioxide Sensitized Photochemical Oxidation of Hydrocarbons", Science, 131, 1523 (1960)
- H. Jordan und R.D. Penzhorn, "Homogeneous Particle Growth from the Reaction of SO_2 with n-Butane", Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 79, 266 (1975)
- C.S. Kan, R.D. McQuigg, M.R. Whitbeck und J.G. Calvert, "Kinetic Flash Spectroscopic Study of the $CH_3O_2-CH_3-O_2$ and $CH_3O_2-SO_2$ Reactions" Int.J.Chem.Kinet., 11, 921 (1979)
- M. Katz und S.B. Gale, "Mechanism of Photooxidation of Sulfur Dioxide in Atmosphere", Proceedings. Second International Clean Air Congress. Washington DC, Academic Press, s. 336 (1971)
- N. Kelly, J.F. Meagher und J. Heicklen, "Photolysis of Sulfur Dioxide in the Presence of Foreign Gases: VII. Acetylene", J.Photochem., 5, 355 (1976)
- N. Kelly, J.F. Meagher und J. Heicklen, "The Photolysis of Sulfur Dioxide in the Presence of Foreign Gases. VIII: Excitation of SO_2 at 3600-4100 A in the Presence of Acetylene", J.Photochem., 6, 157 (1976/77)
- M.L. Lee, D.W. Later, D.K. Rollins, D.J. Eatough und L.D. Hansen, "Dimethyl and Monoethyl Sulfate: Presence in Coal Fly Ash and Airborne Particulate Matter", Science 207, 186 (1980)

- M. Luria und J. Heicklen, "Photolysis of SO_2 in the Presence of Foreign Gases. VI. Acetylene and Allene", *Can.J.Chem.*, 52, 3451 (1974)
- M. Luria, R.G. de Pena, K.J. Olszyna und J. Heicklen, "Kinetics of Particle Growth. III. Particle Formation in the Photolysis of Sulfur Dioxide-Acetylene Mixtures", *J.Phys.Chem.*, 78, 325 (1974)
- M. Luria, K.J. Olszyna, R.G. De Pena und J. Heicklen, "Kinetics of Particle Growth - V: Particle Formation in the Photolysis of SO_2 -Allene Mixtures", *Aerosol Sci.*, 5, 435 (1974)
- D.N. McNelis, "Aerosol Formation from Gas-Phase Reactions of Ozone and Olefin in the Presence of Sulfur Dioxide", *Environmental Monitoring Series. EPA-650/4-74-034 Office of Research and Development, National Environmental Research Center. August 1974*
- A.J. Merer, "Rotational Analysis of Bands of the 3800 A System of SO_2 ", *Disc.Farad.Soc.*, 35, 127 (1963)
- H.D. Mettee, "Foreign Gas Quenching of Sulfur Dioxide Vapor Emission", *J.Phys.Chem.*, 73, 1071 (1969)
- D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, J. Klomfaß, G.F. Kulesa, U. Schmidt und M. Trainer, "Measurements of Free Radikals in the Atmosphere by Matrix Isolation and Electron Paramagnetic Resonance", *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 82, 16 (1978)
- D. Mihelcic, D.H. Ehhalt, J. Klomfass, J. Schmitz, M. Trainer und M. Helten, "Nachweis von RO_2 - und NO_2 -Radikalen in der Troposphäre mit Hilfe von Matrixisolationstechnik und EPR-Spektroskopie", *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 82, 1146 (1978)
- S. Okuda, T.N. Rao, D.H. Slater und J.G. Calvert, "Identification of the Photochemically Active Species in Sulfur Dioxide Photolysis within the First Allowed Absorption Band", *J.Phys.Chem.*, 73, 4412 (1969)
- R. Panter und R.D. Penzhorn, "Alkyl Sulfonic Acids in the Atmosphere", *Atmospheric Environment.*, 14, 149 (1980)
- K. Partymiller und J. Heicklen, "The Photolysis of Sulfur Dioxide in the Presence of Foreign Gases. XII: Photolysis of SO_2 at 313,0 nm in the Presence of both Allene and Oxygen", *J.Photochem.*, 8, 167 (1978)
- R.D. Penzhorn, L. Stieglitz, W.G. Filby und K. Günther, "A Combined MS-GS Study of the Photoreaction of SO_2 with Hydrocarbons", *Chemosphere*, 3, 111 (1973)

- R.D. Penzhorn, W.G. Filby, K. Günther und L. Stieglitz, "The Photoreaction of Sulfur Dioxide with Hydrocarbons. II. Chemical and Physical Aspects of the Formation of Aerosols with Butane", *Int.J.Chem.Kinet.*, Symposium 1, 7, 611 (1975)
- R.D. Penzhorn und W.G. Filby, "The Isomerization of Cis-Butene-2 Photosensitized by Sulfur Dioxide", *J.Photochem.*, 4, 91 (1975)
- R.D. Penzhorn und R. Panter, "On the Determination of Sulfur Containing Acids in the Atmospheric Aerosol", *Proceedings First European Symposium Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, p. 80. Ispra, Oktober 1979
- M. Quaedvliegt, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Aliphatischen Sulfinssäuren", *Methoden der organ. Chemie*, Houben-Wayl Bd. IX, S. 292, Edn. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955
- R.N. Rudolph und S.J. Strickler, "Direct Measurement of the Lifetimes of the 3B_1 State of Sulfur Dioxide in Air at Atmospheric Pressure¹", *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 3872 (1977)
- E. Sanhueza, R. Simonaitis und J. Heicklen, "The Reaction of CH_3O_2 with SO_2 ", *Int.J.Chem.Kinet.*, 9, 907 (1979)
- R.J. Shaw, J.E. Kent und M.F. O'Dwyer, "SVL Fluorescence Spectra of Sulfur Dioxide II. Spectra from levels in the 307-293 nm region", *Chem.Phys.*, 18, 165 (1976)
- R. Shortridge und J. Heicklen, "Photooxidation of Azomethane", *Can.J.Chem.*, 51, 2251 (1973)
- H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, J.G. Calvert, B.R. Rabe und E.K. Damon, "Mechanism of the Photolysis of Mixtures of Sulfur Dioxide with Olefin and Aromatic Hydrocarbons" *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 3121 (1971)
- H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, G.E. Jackson und J.G. Calvert, "Photooxidation of Sulfur Dioxide", *Environ.Sci.Tech.*, 6, 72 (1972)
- P.P. Smith und L.D. Spicer, persönliche Mitteilung
- F.R. Stauffer und H. Sakai, "Derivative Spectroscopy", *App.Opt.*, 7, 61 (1968)

L. Stockburger, III, S. Braslavsky und J. Heicklen, "Photolyse of SO₂ in the presence of foreign gases III. Quenching of emission by foreign gases", J.Photochem., 2, 15 (1973/74)

S.J. Strickler und R.N. Rudolph, "Pressure saturation of the collisional quenching of the ³B₁ state of sulfur dioxide", J.Am.Chem.Soc., 100, 3326¹ (1978)

D.R. Stull, "Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds", Ind.Eng.Chem., 39, 545 (1947)

F. Su, J.W. Bottenheim, D.L. Thorsell, J.G. Calvert und E.K. Damon, "The Efficiency of the Phosphorescence Decay of the Isolated SO₂ (³B₁) Molecule", Chem.Phys.Letters, 49, 305 (1977)

F. Su und J.G. Calvert, "The Mechanism of the Photochemical Reactions of SO₂ with C₂H₂ and CO Excited within the SO₂ (³B₁) ← SO₂ (¹A₁)² "Forbidden Band", Chem.Phys.Letters, 52, 1572 (1977)

F. Su und J.G. Calvert, "The Mechanism of the Photochemical Reactions of SO₂ with Isobutane Excited at 3130 Å", Int.J.Chem.Kinet., 10, 557 (1978)

F. Su, J.W. Bottenheim, H.W. Sidebottom, J.G. Calvert und E.K. Damon, "Kinetics of Fluorescence Decay of SO₂ Excited in the 2662 - 3273 Å Region", Int.J.Chem.Kinet., 10, 125 (1978)

R.B. Timmons, "The Photochemically Induced Reactions of Sulfur Dioxide with Alkanes and Carbon Monoxide" Photochem.Photobiol., 12, 219 (1970)

A.F. Trotman-Dickenson und G.S. Milne, "Tables of Bimolecular Gas Reactions", National Standard Reference Data Series - National Bureau of Standards, 9, Oktober 1967

W.E. Truce und A.M. Murphy, "The Preparation of Sulfinic Acids", Chemical Reviews, 48, 69 (1951)

A.D. Walsh, "The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part II. Non-hydride AB₂ and BAC Molecules". J.Chem.Soc., 2266 (1953)

F.B. Wampler, A. Horowitz und J.G. Calvert, "Mechanism of Carbon Dioxide Formation in 3130-Å Irradiated Mixtures of Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide", J.Amer.Chem.Soc., 94, 5523 (1972)

F.B. Wampler, "The Photolysis of SO₂ at 3130 Å in the Presence of the 1,3-Pentadienes", J.Photochem., 6, 183 (1976/77)

F.B. Wampler, R.C. Oldenborg, W.W. Rice und R.R. Karl, Jr., "Lifetime saturation of SO₂(³B₁) molecules: evaluation of chemical and physical quenching channels in alkanes", J.Chem.Phys., 69, 2569 (1978)

F.B. Wampler, K. Otsuka, J.G. Calvert und E.K. Damon, "The Temperature Dependence and the Mechanism of the SO₂(¹B₁) Quenching Reactions", Int.J.Chem.Kinet., 5 669 (1973)

H.G. Wagner und R. Zellner, "Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus antropogener Emissionen in der Atmosphäre", Angew.Chem., 91, 707 (1979)