

Untersuchungen heterogener troposphärenrelevanter Reaktionen von Schwefel- und Halogenverbindungen

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Marcelo Barcellos da Rosa
geboren am 29. Januar 1972 in Santa Maria, RS – Brasilien

- 2003 -

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferent: Prof. Dr. Cornelius Zetzsch

Tag der Promotion: 06. Juni 2003

Zusammenfassung

Schlagworte: Gleichgewicht, kinetische Untersuchungen, Halogen und Schwefelverbindung in der Troposphäre.

Diese Arbeit beschreibt Laboruntersuchungen in Hinblick auf:

- a. das Gleichgewicht der Halogenspezies Br_2 , HOBr/BrO^- , Br_3^- , Cl_2 , HOCl/ClO^- , Cl_3^- , BrCl , Br_2Cl^- , BrCl_2^-) in der homogenen Phase, das bei verschiedenen Temperaturen (263K – 295K) und pH-Werten in Wasser und in Salzlösungen (1mM – 5.0M NaCl und 10mM – 0.5M NaBr) gemessen wurde, sowie die simultane Multikomponenten-Charakterisierung der Konzentrationen der beteiligten Spezies mit UV-Vis Spektroskopie zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten;
- b. den pK_S -Wert von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, die mit UV-Spektrometrie gemessen wurden;
- c. das heterogene Gleichgewicht von CH_3SCH_3 (*Henry'sches Gesetz*) und den Einfluß der Ionenstärke (verschiedene Konzentrationen von NaCl - 0.1M NaCl, 1.0M NaCl und 4.0M NaCl) und der Temperatur (275K – 296K), die mit einem Strömungsreaktor mit benetzter Wand (Wetted-Wall Flow Tube, WWFT), gekoppelt mit einem UV-Spektralphotometer, gemessen wurden;
- d. die heterogene Reaktion von $\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{SCH}_3/\text{NaCl}$ und $\text{O}_3 + \text{Br}^-$, gemessen mit dem heterogenen Strömungsreaktor WWFT;
- e. die homogene Reaktion von HOBr/BrO^- mit biogenen Schwefelverbindungen (CH_3SCH_3 , CH_3SOCH_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, die u.a in der Atmosphäre über den Ozeanen vorkommen und wesentlich zum globalen Schwefelkreislauf beitragen), gemessen mit einer spektrophotometrischen, homogenen Methode (Stopped-Flow);

Für alle heterogene Reaktionen wurden die entsprechenden Aufnahme-wahrscheinlichkeitskoeffizienten (γ) der Gase im Kontakt mit den Lösungen gemessen. Auch die Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen, genannten Prozesse wurde bestimmt und nach der Arrhenius-Gleichung ausgewertet.

Für eine genauere Interpretation und Anpassung der heterogenen Untersuchungen unter Berücksichtigung der Diffusion und Löslichkeit (*Henry'sches Gesetz*) der Spurengase und des Einflusses der Ionenstärke wurde ein numerisches Modells verwendet, um die Vorgänge im WWFT detaillierter zu beschreiben. Auch alle nötigen mathematischen Beschreibungen für das Verständnis aller Untersuchungen werden in dieser Arbeit detailliert diskutiert.

Abstract

Key-words: Chemical Equilibria, kinetics , halogen and sulphur compounds in the troposphere

This work presents experimental results in terms of:

- A. the equilibrium of the halogen species (Br_2 , HOBr/BrO^- , Br_3^- , Cl_2 , HOCl/ClO^- , Cl_3^- , BrCl , Br_2Cl^- , BrCl_2^-) in aqueous phase obtained at different temperatures (263K - 295K), pH values and ionic strengths (1mM - 5.0M NaCl and 10mM - 0.5M NaBr) using a UV-VIS characterisation in the determination of the equilibrium constants;
- B. the pK_a of $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ (MSIA) and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) using UV spectrometry;
- C. the heterogeneous equilibrium (*gas*→*liquid*) of CH_3SCH_3 (DMS) (Henry's law coefficient) and the influence of the ionic strength (different concentrations of NaCl - 0.1M NaCl, 1.0M NaCl and 4.0M NaCl) and the temperature (275K - 296K) using wetted wall flowtube (WWFT) and UV-VIS spectroscopy detection;
- D. the heterogeneous reaction of $\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{SCH}_3/\text{NaCl}$ and $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ using wetted wall flowtube reactor and UV-VIS spectroscopy detection;
- E. the homogeneous reaction between HOBr/BrO^- and the principal tropospheric biogenic sulphur compounds (CH_3SCH_3 , CH_3SOCH_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, using stopped-flow reactor.

For the heterogeneous reactions (uptake (γ) of the gases on the liquids), the temperature dependence and the Arrhenius equation were obtained.

A mathematical model was also used in the interpretation of the measurements of the heterogeneous reactions, where the effect of factors as the diffusion, the solubility of gases in liquids (Henry's law coefficient) and the influence of the ionic strength were considered. A mathematical description for the understanding of all heterogeneous reactions are discussed in details and are presented in this work.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Experimentelle Methoden	12
2.1. UV-VIS Spektroskopie.....	12
2.1.1. Das Bouguer-Lambert-Beersche-Gesetz.....	12
2.1.2. Mehrkomponentenanalyse.....	18
2.2. Potentiometrie	18
2.2.1. Messung des pH-Werts.....	18
2.3. Strömungsreaktoren.....	19
2.3.1. Homogene Methode (Stopped-Flow, SF).....	19
2.3.2. Heterogene Methode (Wetted-Wall Flow Tube, WWFT).....	20
2.3.2.1. Heterogene kinetische Untersuchungen.....	20
2.3.2.2. Untersuchungen zur Henry-Konstante von CH ₃ SCH ₃	24
3. Gleichgewichtsuntersuchungen	27
3.1. Homogenes Gleichgewicht.....	27
3.1.1. Halogenspezies in der Flüssigphase.....	28
3.1.1.1. Das Gleichgewicht von Br ₂ in wässriger Lösung.....	28
3.1.1.2. Das Gleichgewicht des Cl ₂ Spezies in H ₂ O.....	33
3.1.1.3. X ₃ ⁻ (Br ₃ ⁻ und Cl ₃ ⁻).....	38
3.1.1.3.1. Das Gleichgewicht von Br ₃ ⁻	38
3.1.1.3.2. Das Gleichgewicht von Cl ₃ ⁻	40
3.1.1.4. XY und XY ₂ ⁻ (BrCl und BrCl ₂ ⁻).....	42
3.1.1.5. Das Gleichgewicht von X ₂ Y ⁻ (Br ₂ Cl).....	47
3.1.2. Schwefelspezies (pK _S -Wert).....	50
3.1.2.1. Der pK _S -Wert von CH ₃ SO ₂ H.....	50
3.1.2.2. Der pK _S -Wert von CH ₃ SO ₃ H.....	51
3.2. Das Heterogen Gleichgewicht von CH ₃ SCH ₃	53
3.2.1. Henry-Konstante von DMS.....	53
4. Kinetische Untersuchungen	59
4.1. Heterogene Untersuchung.....	59
4.1.1. Reaktion O ₃ + DMS in Gegenwart von NaCl.....	59
4.1.2. Heterogene/Homogene Reaktion O ₃ + Br ⁻	65
4.2. Homogene Untersuchung.....	72
4.2.1. HOBr/BrO ⁻ + DMS, DMSO, MSIA und MSA.....	72
Literaturverzeichnis	79
Abbildungsverzeichnis	93
Tabelleverzeichnis	96
Anhang A. Auszug aus dem Quelltext des Modells.....	97
Anhang B. Diffusionskoeffizientenberechnung.....	110
Anhang C. Spezies.....	114

Abkürzungsverzeichnis

α	Massakkomodationskoeffizient
γ	Aufnahmewahrscheinlichkeitskoeffizient
ε	Extinktionskoeffizient
WWFT	Wetted Wall Flowtube
SF	Stopped-Flow
I_0/I	Intensität
T	Transmittance
A	Extinktion (Absorbance)
B	Sichdicke der Probe
C	Konzentration der Probe
PTFE	Teflon
f	Filmdicke
η	Viskosität
V	Volumenfluss der Flüssigkeit
g	Erdbechleinung
r_{tube}	Radius des Reaktors
ρ	Dichte
u_s	Geschwindigkeit der Flüssigkeit
$\langle c \rangle$	Mittlere Molekulargeschwindigkeit des Gases
H	Henry-Konstante
R	Gaskonstante
T	Temperatur (K)
k^I	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung in Flüssigphase
D_{aq}	Diffusionskoeffizient
k^{II}	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung in Flüssigphase
k_{gas}	Geschwindigkeitskonstante erste Ordnung in Gasphase
λ	Wellenlänge
σ	Absorptionsquerschnitt eines Gases
UV-VIS	Ultraviolet- sichtbares Licht
lg/log	dekadische Logarithmus
Σ	Summe
A_{ij}	Absorbance einer Probe
P_1/P_2	Schlauchpumpen (1) und (2)
K_n	Gleichgewichtskonstante
pH	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
μM	Micromolar
E_a	Aktivierungsenergie

Kapitel 1. Einleitung

Das Verständnis der Chemie der Gas- und Flüssigphase in der Troposphäre hat in den letzten 20 Jahren eine beeindruckende Entwicklung erfahren, aber manche heterogene Prozesse, die den Transport und die Reaktionen von verschiedenen Spezies im Aerosol und in der Oberfläche der Ozeane beschreiben können, sind bis heute unklar.

Episodenhafte Ozonzerstörungsereignisse in der arktischen Troposphäre kommen kurz nach dem polaren Sonnenaufgang vor und werden derzeit lebhaft in der Literatur diskutiert (Sander und Crutzen, 1996; Sander *et al.*, 1997; Koop *et al.*, 2000; Michalowski *et al.*, 2000; Albert *et al.*, 2002; Spicer *et al.*, 2002; Tarasick und Bottenheim, 2002).

Bromhaltige Radikale sind eindeutig an diesem Ozonverlust beteiligt, und Br_2 - und BrCl -Moleküle werden als die aktivsten photolytischen Quellen angesehen. Um die hohen Konzentrationen dieser Spezies für die Dauer der O_3 -Zerstörungsereignisse aufrecht zu erhalten, ist vorgeschlagen worden, dass HOBr heterogen zu Br_2 und BrCl in der Flüssigphase konvertiert wird. Die Reaktionen verlaufen über die folgenden Zwischenstufen: HOBr reagiert mit Br^- oder Cl^- zu Br_2 oder BrCl , entweder an der Meeresoberfläche, an Aerosolteilchen oder an der quasi flüssigen Schicht an der Oberfläche des Eises. Br_2 und BrCl entweichen und werden rasch photolysiert. Die Br-Atome vernichten Ozon unter Bildung von BrO -Radikalen, die mit HO_2 -Radikalen HOBr bilden. Wenn dieses HOBr in die kondensierte Phase (Meerwasser, Aerosol, Meereis) aufgenommen wird, wird weiteres Cl und Br aktiviert und entweicht als Br_2 und BrCl und setzt einen weiteren Zyklus in Gang (Graedel und Weschler, 1981; Finlayson-Pitts *et al.*, 1990; Fan und Jacob, 1992; McConnell *et al.*, 1992; Mozurkewich, 1995; Vogt *et al.*, 1996; Barrie und Platt, 1997; Behnke *et al.*, 1999; Impey *et al.*, 1999; McElroy *et al.*, 1999; Platt und Moortgat, 1999; Leriche *et al.*, 2000; von Glasow, 2001; von Glasow *et al.*, 2002a,b).

Abbildung 1 zeigt ein Schema einiger heterogener Reaktionen und Gleichgewichte, die man unter troposphärischen Bedingungen beobachten kann, wo der Transport und der Verbrauch von Ozon wegen der Reaktion mit Halogenradikalen in der Gasphase deutlich zu sehen ist.

(MSIA_(g)) zu Methansulfonsäure (MSA_(g)) und H₂SO_{4(g)}) (Bates *et al.*, 1987; Campolongo *et al.*, 1999; Capaldo und Pandis, 1997; Davis *et al.*, 1999).

Die Emission von DMS aus den Ozeanen ist eine Hauptschwefelquelle (gasförmiges Schwefeldioxid, Schwefelsäure, Methansulfonsäure und an Partikeln gebundenes Sulfat und Methansulfonat) in der Atmosphäre (Kettle *et al.*, 1999; Spiro *et al.*, 1992) und trägt zur maritimen Grenzschicht und zur Schwefelbelastung der freien Troposphäre, d.h. auch oberhalb der aktiven Wolkenkonvektion, bei (Chin *et al.*, 1996; Chin und Jacob, 1996). Neue globale Schätzungen des DMS-Flusses aus den Ozeanen reichen von 250 bis 1600 Gmol S/Jahr (Kettle *et al.*, 1999; Spiro *et al.*, 1992). Dies erklärt mindestens 50% der natürlichen Emissionen des Ozeans, der Industrie und aus Sumpfgeländen und Böden (Bates *et al.*, 1992). Es wird geschätzt dass die natürlichen Schwefelemissionen in der gleichen Größenordnung wie die anthropogenen Schwefelemissionen liegen, hauptsächlich aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, die derzeit auf 2100 Gmol S/Jahr geschätzt werden (Benkovitz *et al.*, 1996).

DMS kann mit vielen Spezies in der Troposphäre reagieren, und die Reaktionen von DMS in der Troposphäre spielen eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Konsequenzen der heterogenen Reaktionen und die Beiträge der Produkte der Oxidation von DMS zur Aufrechterhaltung der Aerosolkonzentration in der Atmosphäre.

Die Wechselwirkung zwischen DMS und der Chemie der Halogene wird deutlich in der Troposphäre, denn DMS kann beispielsweise mit BrO-Radikalen reagieren, und das Produkt DMSO aus der Reaktion $\text{BrO} + \text{DMS} \rightarrow \text{Br} + \text{DMSO}$ und die Folgereaktion $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$ können auch verantwortlich für den Verbrauch des O₃ in der Troposphäre und für das Recycling von BrO und Br sein. (Toumi, 1994; Bedjanian *et al.*, 1996; Ingham *et al.*, 1999; von Glasow, 2001). Diese Reaktionskette entspricht der Nettoreaktion $\text{DMS} + \text{O}_3 \rightarrow \text{DMSO} + \text{O}_2$, die aber auch ohne Halogene abläuft und die in dieser Arbeit untersucht wurde.

Auch ein möglicher Beitrag der troposphärischen Reaktion $\text{DMS} + \text{Cl}$ wurde in den letzten Jahren vorgeschlagen und diskutiert (Chen *et al.*, 2000), aber der Beitrag dieser Reaktion in der Troposphäre ist nicht klar, denn der Unterschied des Beitrages zwischen der Reaktion $\text{BrO} + \text{DMS} \rightarrow \text{Br} + \text{DMSO}$ und $\text{Cl} + \text{DMS}$ (wenn man das Ergebnis von verschiedenen Modellrechnungen beobachtet) ist sehr gering (< 10%), und deswegen ist nicht klar, ob die Reaktion $\text{Cl} + \text{DMS}$ wirklich in der Troposphäre eine wichtige Rolle spielen kann oder nicht (von Glasow *et al.*, 2002). Reaktionen von DMS mit HOBr und HOCl in der Troposphäre wurden untersucht, da die Produkte dieser Reaktionen (letztlich SO₄⁻) zum Budget des Seesalz - Aerosols beitragen können (Vogt *et al.*, 1996).

Im Vergleich mit den effizienten Gasphasenreaktionen $\text{OH} + \text{DMS}$ ($k \sim 2.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Atkinson *et al.* 1997) und $\text{NO}_3 + \text{DMS}$ ($k = 8.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Atkinson *et al.* 1997) ergibt die Reaktion $\text{O}_3 + \text{DMS}$ ($k \sim 5.0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Atkinson *et al.* 1997) einen sehr langsamen Umsatz in der Gasphase, der für die Atmosphäre unbedeutend ist. Dieselbe Reaktion $\text{O}_3 + \text{DMS}$ in Flüssigphase ist aber eine sehr schnelle Reaktion (die Literaturwerte reichen bei 20 °C von 3 bis $7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lee and Zhou, 1994, Gershenzon *et al.* 2001), wobei DMSO das Hauptprodukt der Reaktion ist.

Auch Untersuchungen des Verhaltens von DMS in der Troposphäre belegen, dass die beiden Reaktionen $\text{OH} + \text{DMS}$ und $\text{NO}_3 + \text{DMS}$ wohl die Hauptkanäle für den Verbrauch von DMS in der Gasphase der Atmosphäre sein müssen (Barone *et al.*, 1996). Diese Beobachtung wurde auch in anderen Arbeiten bestätigt (Falbe-Hansen *et al.*, 2000), wo vorgeschlagen wurde, dass die Reaktionen $\text{DMSO} + \text{Cl}$ und $\text{DMSO} + \text{NO}_3$ ebenfalls wichtig für die heterogenen Prozesse in der Atmosphäre sein können, sowie eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit OH-Radikalen bestimmt wurde, die ca. zweimal höher als die der Reaktionen mit NO_3 – Radikalen und Cl-Atomen ist.

Heterogene (Flüssigphasen-) Reaktionen von CH_3SOCH_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ tragen zur Oxidation von CH_3SCH_3 bei und verringern die Ausbeute von SO_2 , das der verhältnismäßig langlebige gasförmige Vorläufer von H_2SO_4 in der maritimen Grenzschicht ist, und das somit die Ausbeute von Nicht-Seesalz-Sulfat, nss-SO_4^- (Chameides und Stelson, 1992; Bandy *et al.*, 1996; Benkowitz *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2000; Sciare *et al.*, 2000), erhöht. Die Kinetik und die Produkte der Reaktion $\text{DMSO} + \text{OH}$ ($k^H = 4,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in der wässrigen Phase sind vor kurzem (Bardouki *et al.*, 2002) besprochen worden. Es zeigte sich, dass diese Reaktion von CH_3SOCH_3 die Partikelwachstumsprozesse beeinflussen könnte. CH_3SOCH_3 ist folglich eine wichtige aber indirekte Quelle von nss-SO_4^- in der Meeresatmosphäre durch heterogene Gas→Flüssig-Umsetzungen, wie von den unterschiedlichen Autoren vorgeschlagen wird (Koga und Tanaka, 1993; Barnes *et al.*, 1994; Sciare *et al.*, 1998; Jodwalis *et al.*, 2000).

Die Verteilung von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ in der antarktischen Troposphäregrenzschicht bei der Oxidation von CH_3SCH_3 durch OH ist gemessen worden, und es wurde gezeigt, daß $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ in einer atmosphärischen Pufferschicht über der Grenzschicht gebildet wird, gefolgt von der Kondensation von gasförmigem $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ auf Aerosolen und Transport zurück zur Grenzschicht (Sørensen *et al.*, 1996; Jefferson *et al.*, 1998; Kerminen *et al.*, 1998, Pauster *et al.*, 2000).

Sulfataerosole werden durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufern produziert (mit Ausnahme von Seesalzsulfat- und Gipsstaubpartikeln). Die steuernden Schlüsselvariablen für die Produktion des Sulfataerosols aus seinen Vorläufersubstanzen sind (1) die Quellstärke der Vorläufersubstanzen, (2) der Abbau der Vorläufer (beginnend mit DMS) und ihre Umwandlung zum Sulfat, (3) die chemischen Umwandlungsraten der Gasphasen- und Lösungsreaktionen für Sulfatbildung aus SO_2 sowie (4) die Deposition. Die atmosphärische Belastung durch Sulfataerosol wird dann durch die Wechselwirkung der Produktion, des Transportes und der Ablagerung reguliert (nass-trocken) (Fahey *et al.*, 1993; Portmann *et al.*, 1996).

Sulfat in den Aerosolpartikeln ist als Schwefelsäure und Ammoniumsulfat vorhanden, abhängig von der Verfügbarkeit von gasförmigem Ammoniak, das die Schwefelsäure neutralisieren kann, die aus SO_2 gebildet wird (Neubauer *et al.*, 1996; Katoshevski *et al.*, 1999). In einer neuen Modellstudie schätzen Adams *et al.*, 1999, daß das globale mittlere $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^-$ Molverhältnis ungefähr eins ist, in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Mengen. Dieses erhöht die Masse des Sulfataerosols um ca. 17%, aber bewirkt auch Änderungen von Hydratationsverhalten und Brechungsindex des Aerosols.

Die gesamten Effekte sind mit 10% verhältnismäßig klein verglichen mit den Unsicherheiten, die oben besprochen werden (Howell und Huebert, 1998; Adams *et al.*, 1999; Andreae *et al.*, 1999).

Reaktionen der wichtigsten biogenen Schwefelspezies (CH_3SCH_3 – DMS) und ihre Oxidationsprodukte CH_3SOCH_3 – DMSO, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ – MSIA und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ – MSA mit HOBr/BrO^- können mitverantwortlich für die Entfernung des polaren Ozons aus der maritimen Grenzschicht (MLB) sein, aufgrund der säurekatalysierten Aktivierung des Br_2 aus Seesalzaerosol und des hohen Ozonerstörungspotentials der Halogenradikale, des Einflusses der Sulfataerosole auf das Rezyklieren weniger aktiver zu photolysierbaren Bromspezies, oder der potentiellen Rolle von BrO in der Oxidation von CH_3SCH_3 und von HOBr und HOCl von S(II)- und S(IV)-Verbindungen.

Die Oxidation von DMS spielt eine sehr wichtige Rolle in der Troposphäre, denn:

- a. DMS reagiert sehr schnell mit O_3 durch einen heterogen Prozess (in der Flüssigphase). Diese Oxidation ist eine Ausnahme in der Natur, weil Reaktionen in Flüssigphase normalerweise nicht schneller verlaufen als in der Gasphase und noch dazu durch die Diffusion begrenzt sind;
- b. das Endprodukt der troposphärische Oxidation von DMS ist H_2SO_4 , und die verschiedenen Oxidationsstufen ($\text{CH}_3\text{SCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), die in der Atmosphäre vorkommen, tragen zur Bildung und Erhaltung von Partikeln bei und haben durch Lichtstreuung und Absorption einen Einfluß auf das Klima (Adewuyi, 1989; Restelli und Angeletti, 1992.).

Für ein besseres Verständnis der verschiedenen heterogenen und homogenen Prozesse in der Troposphäre wurden in dieser Arbeit folgende Fragestellungen bearbeitet:

- der Einfluß des pH-Werts und der Ionenstärke (NaCl) auf die Bildung von photoaktiven Halogenspezies in wässrigen Lösungen (Br_2 , HOBr , BrCl , HOCl , Cl_2), die mit der Gasphase im Gleichgewicht stehen und photolysiert werden, wobei die entstehenden Radikale weiter mit Ozon reagieren;
- der Einfluß von Ionenstärke und Temperatur auf die Löslichkeit von CH_3SCH_3 (Henry'sches Gesetz), wobei eine heterogene Methode benutzt wurde, den Transport und die Aufnahme der Spezies in die Oberfläche einer Flüssigkeit zu bestimmen;
- die Beiträge der heterogen (d.h. in Lösung) ablaufenden Reaktionen von O_3 mit CH_3SCH_3 in Gegenwart von NaCl , von O_3 mit NaBr und von HOBr/BrO^- mit CH_3SCH_3 , CH_3SOCH_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. zur atmosphärischen Chemie, wobei heterogene und homogene kinetische Methoden eingesetzt wurden.

Die Arbeit wurde von April 2000 bis März 2003 in der Abteilung Biophysikalische Chemie am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin (ITEM-FhG) - Hannover durchgeführt.

Kapitel 2. Experimentelle Methoden

2.1. UV-VIS Spektroskopie

Die UV-Vis Spektrometrie wurde für die Untersuchung der Gleichgewichte und der kinetischen Reaktionen verwendet, wobei die Gas- oder Flüssigphasenkonzentrationen von O₃ und den Halogen- und Schwefelverbindungen anhand der charakteristischen Struktur der jeweiligen UV-Vis-Spektren bestimmt werden konnte. Dafür wurde das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz (siehe **2.1.1**) benutzt und eine (siehe **2.1.2**) Methode zur Analyse von Mehrkomponentensystemen entwickelt. Alle Spektren in Flüssig- und Gasphase wurden mit einem Gitterspektralphotometer (Kontron UVIKON 860) mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen, wobei die Lösungen in Quarzküvetten mit 1 cm und die Gasproben mit 10 cm Absorptionsweg gemessen wurden. Die Temperatur des Spektralphotometers lag bei allen Messungen zwischen 25 und 29 °C, die Labortemperatur betrug 23±3 °C.

Bei der Untersuchung des Gleichgewichtes der Halogen- und Schwefelspezies in der Flüssigphase wurden die Spektren von allen Spezies durch Gaußfunktionen angenähert, wobei die Spektren, die in den **Abbildungen 2.1 bis 2.6** dargestellt sind, eine Anpassung von 1 – 5 verschiedenen Gaußfunktionen zeigen. Die Literaturwerte für diese Anpassungen sind in **Tabelle 2.1** dargestellt.

2.1.1. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die mathematisch-physikalische Grundlage für die Lichtabsorptionsmessungen von Lösungen und Gasen im UV-Vis Bereich (Perkampus, 1983; Perkampus, 1986; Silverstein *et al.*, 1991; Schmidt, 1994; Skoog *et al.*, 1994), wobei in Flüssigkeiten üblicherweise folgende Gleichung verwendet wird:

$$\lg(I_0/I) = \lg(100/T(\%)) \equiv E = \epsilon_{\text{Flüssig}} \cdot b \cdot c \quad (2.1)$$

I_0 = die Intensität des in die Probe eintretenden

I = die Intensität des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichtes;

T = Durchlässigkeit (Transmittance)

E = Extinktion (Absorbance);

$\epsilon_{\text{Flüssig}}$ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (Einheit = $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für Flüssigproben mit der Konzentration c , in der Einheit M (Mol/l)).

b = die Schichtdicke der Probe (Einheit = cm);

c = Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes (Einheit = M);

Für Gasproben ist der natürliche Logarithmus üblich, der über die optische Dichte O.D. $= -\ln(I/I_0) = \sigma_{\text{Gas}} \cdot b \cdot N/V$ und die Anzahldichte der Moleküle, N/V (Moleküle/cm³), den Absorptionsquerschnitt, σ_{Gas} (Einheit: cm² pro Molekül) definiert.

Tabelle. 2.1. Allgemeine spektrometrische Informationen von allen Spezies, gemessen in Flüssig- und Gasphase.

Spezies	Gauß Anpassung (Fach) ^(**)	Bereich (λ/nm)	Literatur
Br₂	4	230 – 540	Betts und Mackenzie, 1951; Kumar und Margerum, 1987; Raphael, 1988; Beckwith <i>et al.</i> , 1994; Wang <i>et al.</i> , 1994; Beckwith <i>et al.</i> , 1996; Chinake und Simoyi, 1996; Beckwith und Margerum, 1997; Bartlett und Margerum, 1999; Jia <i>et al.</i> , 2000; Liu und Margerum, 2001a.
BrCl	3	240 – 470	Raphael, 1988; Wang <i>et al.</i> , 1994; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
Br₂Cl⁻	5	200 – 500	Bell und Pring, 1966; Wang <i>et al.</i> , 1994; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
BrCl₂⁻	5	210 – 390	Bell und Pring, 1966; Kumar und Margerum, 1987; Wang <i>et al.</i> , 1994; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
Cl₂	2	210 – 390	Zimmerman und Strong, 1956; Raphael, 1988; Wang <i>et al.</i> , 1994; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
Cl₃⁻	2	210 – 390	Zimmerman und Strong, 1956; Raphael, 1988; Wang <i>et al.</i> , 1994; Bartlett und Margerum, 1999; Nicoson und Margerum, 2002
HOCl	3	210 – 390	Zimmerman und Strong, 1956; Kumar und Margerum, 1987; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
Br₃⁻	4	230 – 500	Kumar und Margerum, 1987; Raphael, 1988; Beckwith <i>et al.</i> , 1994 ; Wang <i>et al.</i> , 1994; Beckwith <i>et al.</i> , 1996; Beckwith und Margerum, 1997; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001a.
HOBr	2	240 – 400	Betts und Mackenzie, 1951; Haag und Hoigné, 1983; Kumar und Margerum, 1987; Raphael, 1988; Beckwith <i>et al.</i> , 1994 ; Beckwith <i>et al.</i> , 1996; Beckwith und Margerum, 1997; von Gunten und Oliveras, 1997; Bartlett und Margerum, 1999; Liu und Margerum, 2001b.
BrO⁻	1	260 – 400	Kumar und Margerum, 1987; Troy

			und Margerum, 1991; Beckwith und Margerum, 1997; von Gunten und Oliveras, 1997; Furman und Margerum, 1998; Pinkernell <i>et al.</i> , 2000; Liu und Margerum, 2001b; Wang <i>et al.</i> , 2002.
ClO⁻	1	240 – 350	Kumar und Margerum, 1987; Fogelman <i>et al.</i> , 1989; Wang <i>et al.</i> , 1994; Furman und Margerum, 1998; Jia <i>et al.</i> , 2000; Liu und Margerum, 2001a; Nicoson und Margerum, 2002a
O_{3(g)}	--	--	Atkinson <i>et al.</i> , 1997; Finlayson-Pitts und Pitts, 2000
O_{3(aq)}	1	200 – 320	Haag und Hoigné, 1983; von Gunten und Hoigné, 1994; von Gunten und Oliveras, 1998; Liu <i>et al.</i> , 2001; Pinkernell und von Gunten, 2001; Nicoson <i>et al.</i> , 2002b
CH₃SCH_{3(g)}	--	--	Hearn <i>et al.</i> , 1990
CH₃SCH_{3(aq)}	1	200 – 240	Adewuyi und Carmichael, 1986; Amels <i>et al.</i> , 1997
CH₃SOCH₃	1	200 – 240	Adewuyi und Carmichael, 1986; Amels <i>et al.</i> , 1997
CH₃SO₂H	1	200 – 240	Selbst gemessen (pK _{SMSIA} = 2.0, gemessen das Spektrum Barcellos da Rosa <i>et al.</i> , 2001a
CH₃SO₃H	1	200 – 240	Selbst gemessen (pK _{SMSA} ~ 1.0, Barcellos da Rosa <i>et al.</i> , 2001a

(**) Gaußfunktion: $f = a_1 \cdot \exp(-0,5 \cdot (x - x_1/d_1)^2) + \dots + a_n \cdot \exp(-0,5 \cdot (x - x_n/d_n)^2)$, wobei x_n = Maximum der Gaußfunktion und d = Halbwertsbreite (siehe **Anhang C**). Die Anzahl der notwendigen Gaußfunktionen für eine korrekte Beschreibung der Spektren.

Die Extinktionskoeffizient von Br⁻ und Cl⁻ wurden nicht in der **Abbildung 2.1** und **2.2** geplottet, denn die beiden Spezies besitzen eine niedrige Absorption nur unter 220nm und das bedeutet, dass die Spezies in der Bestimmung der Konzentration von allen anderen Substanzen nicht gestört werden, wie man in der **Tabelle 2.1** (Bereich , λ /nm) ersehen kann.

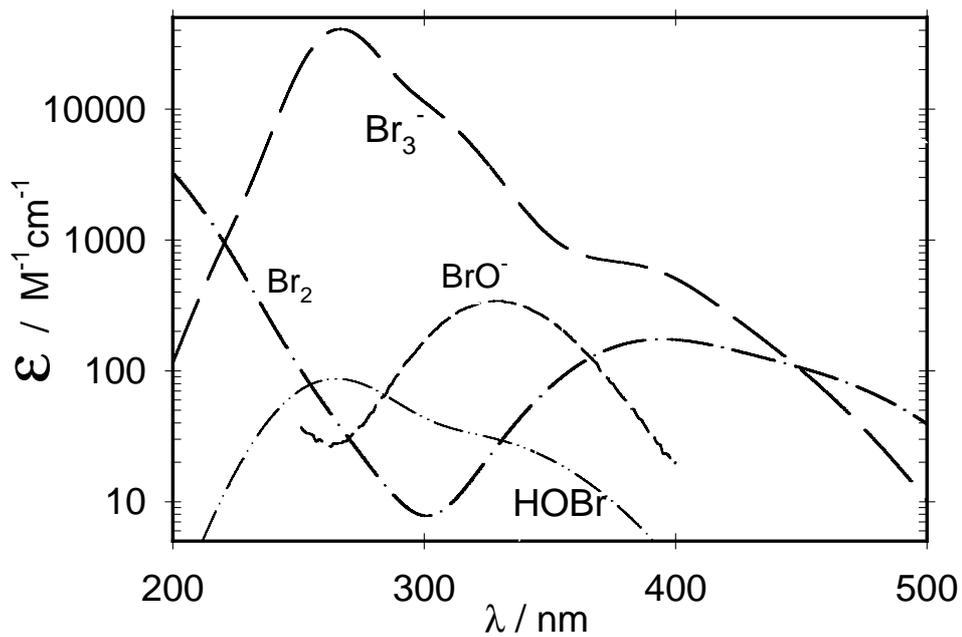


Abbildung 2.1. Extinktionskoeffizienten von Br_2 -Spezies in wässriger Lösung (Br_2 , HOBr/BrO^- , Br_3^-).

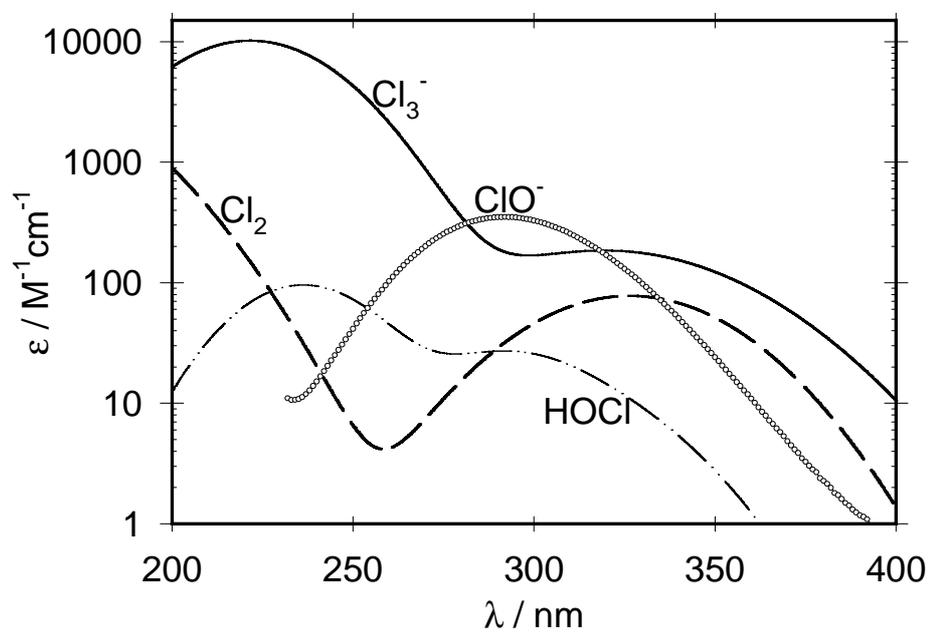


Abbildung 2.2. Extinktionskoeffizienten von Cl_2 -Spezies in wässriger Lösung (Cl_2 , HOCl/ClO^- und Cl_3^-).

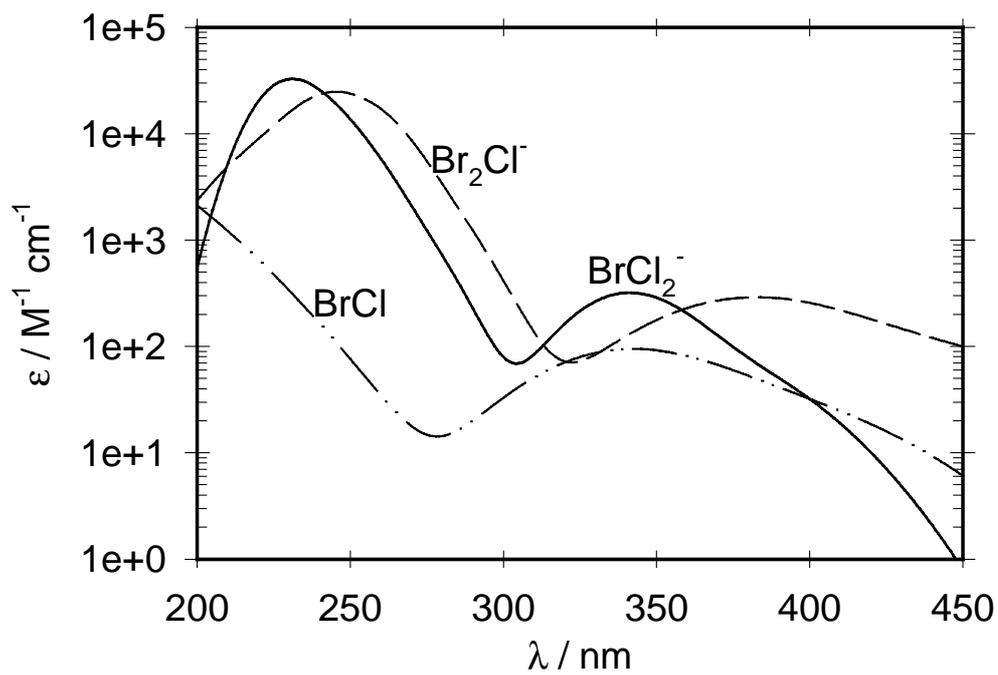


Abbildung 2.3. Extinktionskoeffizienten von gemischten XY^- , X_2Y^- und XY_2^- -Spezies in wässriger Lösung (BrCl , Br_2Cl^- und BrCl_2^-).

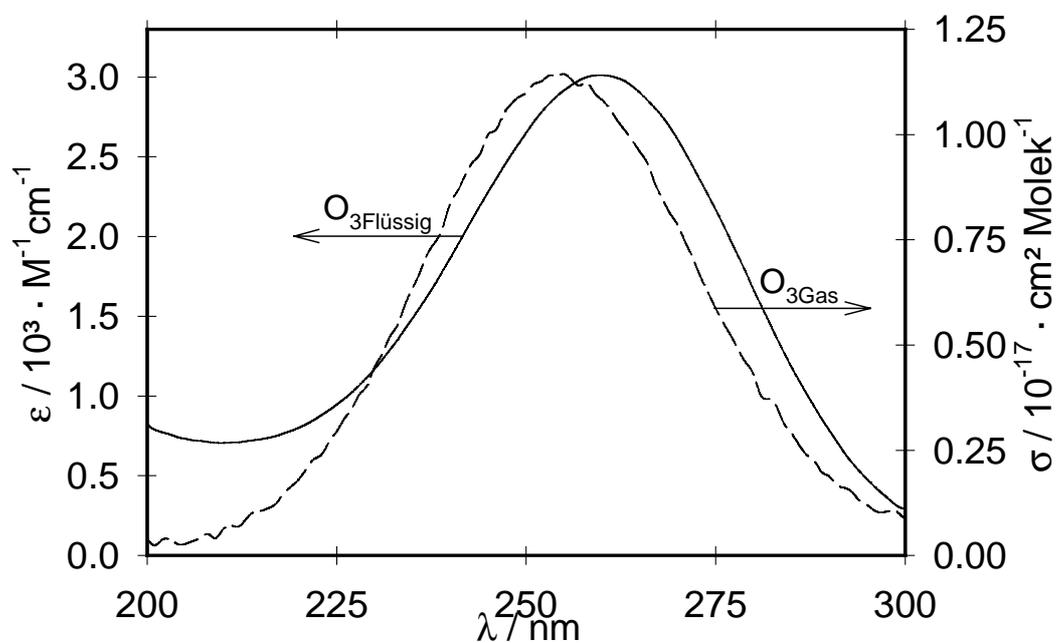


Abbildung 2.4. Extinktionskoeffizient von O_3 in wässriger Lösung und in Gasphase.

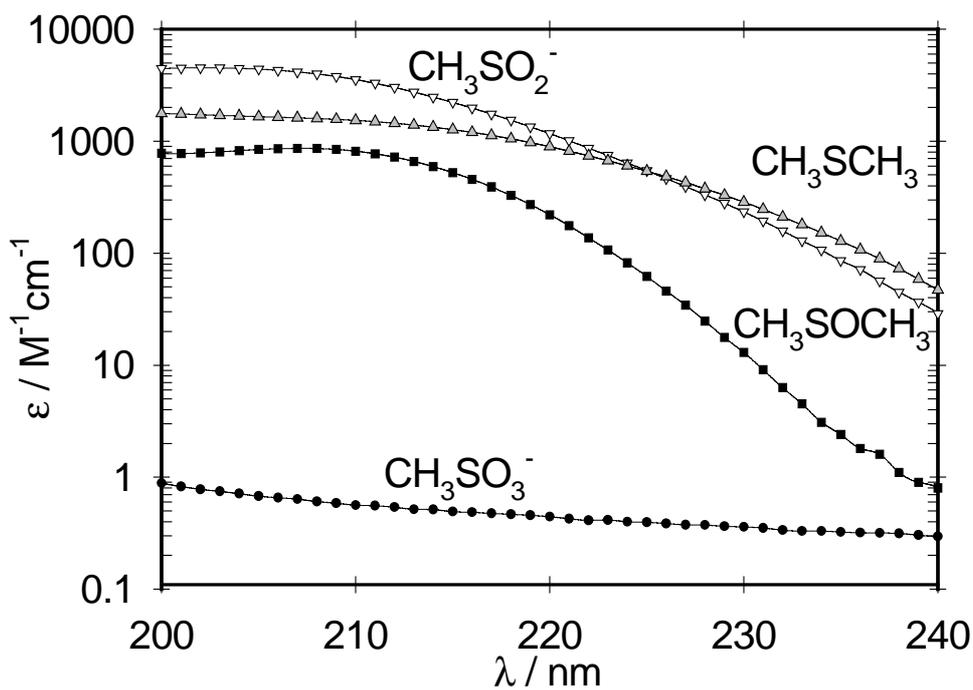


Abbildung 2.5. Extinktionskoeffizienten von DMS(CH_3SCH_3), DMSO(CH_3SOCH_3), MSIA(CH_3SO_2^- bei pH 4,0; $\text{pK}_{\text{SMSIA}} = 2,0$) und MSA(CH_3SO_3^- bei pH 3,8; $\text{pK}_{\text{SMSA}} \sim 1,0$) in wässriger Lösung.

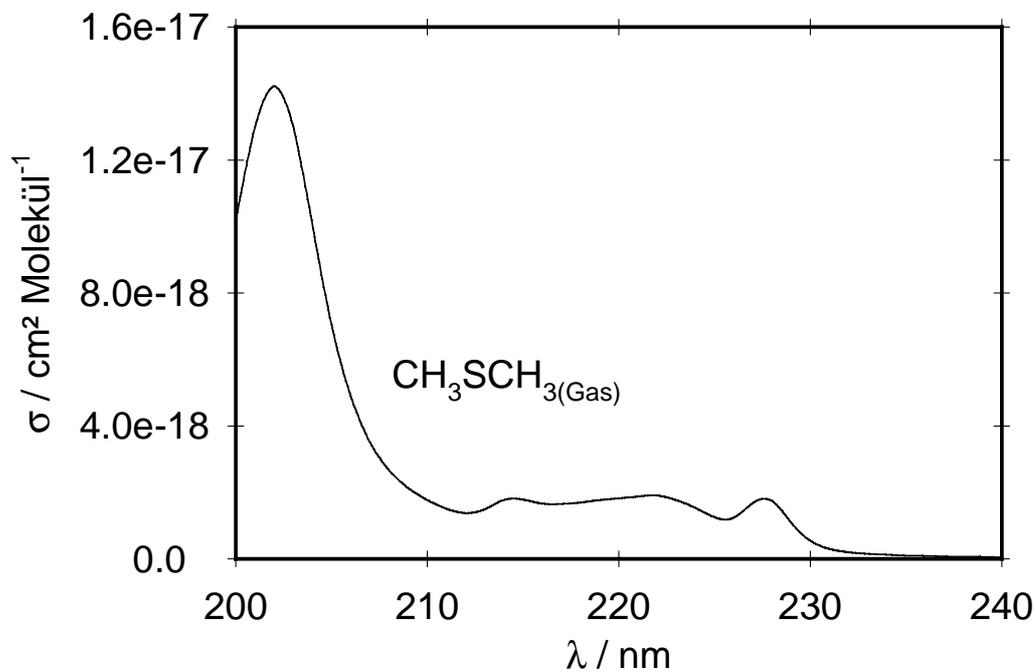


Abbildung 2.6. Extinktionskoeffizient von DMS (CH_3SCH_3) in der Gasphase.

2.1.2. Mehrkomponentenanalyse

Die gesamte Absorption einer Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge ist gleich der Summe von allen Extinktionen der Einzelkomponenten in der Lösung wie in Gleichung (2.2) beschrieben

$$A_j = \{\varepsilon_{j1} \cdot c_1 + \varepsilon_{j2} \cdot c_2 + \varepsilon_{j3} \cdot c_3 + \dots\} d = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ji} \cdot c_i = \sum_{i=1}^n A_{ij} \quad (2.2)$$

wobei i = Wellenlänge und j = Bestandteile ($j = 1$ bis n).

Tabelle 2.2. faßt die wesentlichen Gleichgewichte der Halogenspezies zusammen, die man in wäßriger Lösung beobachten kann. Diese Reaktionen wurden in dieser Arbeit untersucht und sind im Kapitel 3. Gleichgewichtsuntersuchungen dargestellt.

Tabelle 2.2. Zusammenfassung der Gleichgewichte der **Abbildungen 2.1, 2.2 und 2.3.**

Abbildung	Gleichgewicht
2.1	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ $\text{Br}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + 2\text{Br}^- + \text{H}^+$ $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$
2.2	$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$ $\text{Cl}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$
2.3	$\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$ $\text{BrCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$ $\text{Br}_2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$ $\text{BrCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$

2.2. Potentiometrie

2.2.1. Messung des pH-Werts

Der pH-Wert spielt eine sehr wichtige Rolle in der Natur, wenn man die Folgen und die Effekte vom pH-Wert auf das Meersalzaerosol, das Gleichgewicht zwischen Gas→Flüssig und über die Aktivierung von Spezies in der Troposphäre beobachtet (Keene *et al.*, 1998; Fridlind und Jacobson, 2000; von Glasow und Sander, 2001). Nicht nur die Dissoziations- sondern auch die Redox-Gleichgewichte der Halogen- und Schwefelspezies sind abhängig von pH-Wert und der Ionenstärke. Diese Einflüsse wurden auch in dieser Arbeit untersucht. Änderungen der Temperatur und der Ionenstärke müssen korrigiert werden, wenn man die Bildung von verschiedenen Spezies bei verschiedenen pH-Werten untersuchen möchte. Gleichung (3) gibt die Temperaturabhängigkeit für die pH-Messungen mit einer Glaselektrode wieder:

$$pH_{t_2} = pH_{t_1} + 0.0114 (t_1 - t_2) \quad (pH = -\log a_{H^+}) \quad (3)$$

wobei t_1 = Kalibriertemperatur und t_2 = *in situ* Temperatur (Grashoff, 1983).

Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter CG820, Schott und einer Glaselektrode N6180 gemessen, die Elektrode wurde mit verschiedenen Standardpuffern (pH = 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 7,0; 9,0; 10,0 und 12,0) kalibriert. Die gewünschten pH-Werte der Lösungen der Halogenspezies wurden durch Zugabe von HClO₄ oder H₂SO₄ (0,05 M - 1,0M) oder NaOH (0,01- 2,0M) eingestellt.

Faktoren wie die alkalische Störung, die saure Störung, Dehydratisierung und Störung im pH des Standardpuffers wurden auch berücksichtigt (Grasshoff, 1983 und Skoog *et al.*, 1994).

2.3. Strömungsreaktoren

2.3.1. Homogene Methode (Stopped-Flow, SF)

Die Stopped-Flow Technik wurde in der Untersuchung der Reaktionen HOBr/BrO⁻ + (DMS, DMSO, MSIA und MSA) benutzt. Eine Schemazeichnung der Stopped-Flow Methode zeigt **Abbildung 2.7. Abbildung 2.3.1.** Schemazeichnung der Stopped-Flow Methode.

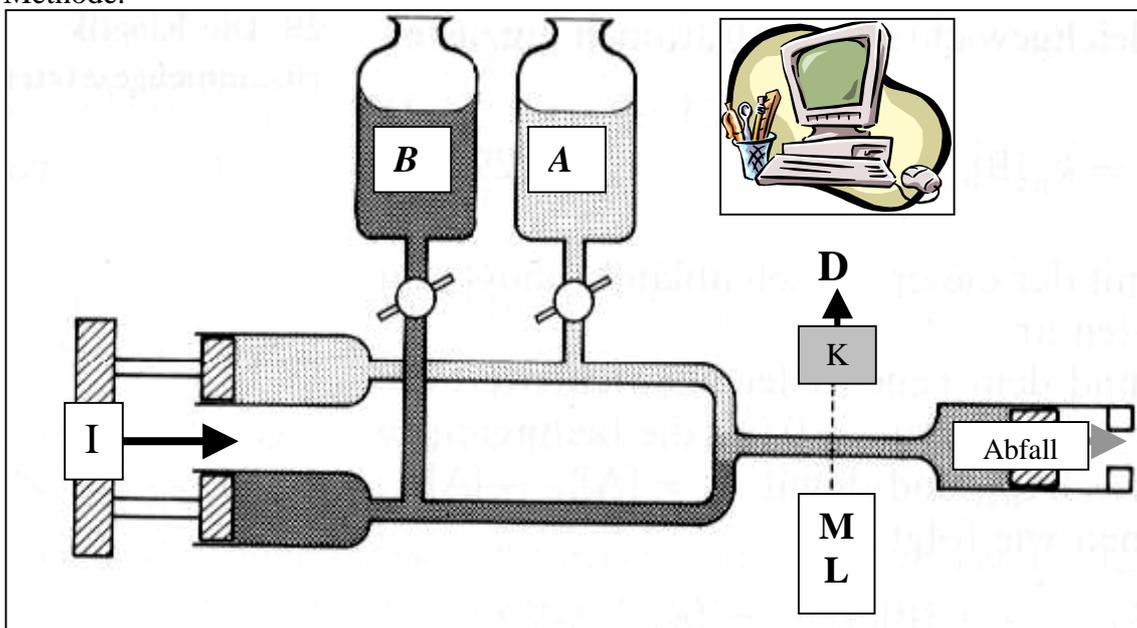


Abbildung 2.7. Schemazeichnung der Stopped-Flow-Methode (SF). Bei einem SF-Experiment werden die beiden Lösungen **A** (250µL) und **B** (250µL) mit den reagierenden Substanzen schnell (mit 8bar N₂, in **I**) in die Mischkammer (**K**, mit 10 mm Schichtdicke) eingebracht, danach wird die zeitliche Veränderung der Konzentration photometrisch (**M**, **L** = Monochromator (Gitter auf 250nm optimiert) und Lichtquelle, 150W XBO Xenon-Kurzbogenlampe) verfolgt, wobei **D** der Detektor ist. (Quelle: Atkins, 1988)

2.3.2. Heterogene Methode (Wetted-Wall Flow Tube, WWFT)

Die Aufnahme von Gasen in Lösungen wurden in dieser Arbeit mit einem Strömungsreaktor mit benetzter Wand (WWFT) untersucht. In **Tabelle 2.3.** sind grundsätzliche Informationen über den Strömungsreaktor aufgelistet **Abbildung 2.8** zeigt eine Schemazeichnung des Gas-Flüssigkeits-Reaktors. In dieser Arbeit kommen zwei verschiedene Anwendungen vor: eine für die kinetischen (siehe **Abbildung 2.8**) Untersuchungen und andere für die Bestimmung der Henry-Konstanten (siehe **Abbildung 2.9**).

Tabelle 2.3. Physikalische Beschreibung des Strömungsreaktors (WWFT)

WWFT	Strömungsreaktor Charakterisierung
Material	Duran Glass
Reaktionslänge	Max.140 cm (0 – 10 cm alle 1 cm; 10 – 140 cm alle 5 cm)
Innerer Durchmesser des Glasrohres	0,6 cm
Material des Schlauches	PTFE (Teflon)
Innerer Durchmesser des Teflonschlauches	0,4 cm
Filmdicke	0,1 mm
Geschwindigkeit des Flüssigkeitsfilms Schlauchpumpe	$(3,0 \pm 0,2) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Material der Pumpenschlauches	Tygon (PVC)
Geschwindigkeit des Gases (im Teflonschlauch)	$(70,0 \pm 3,0) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Temperaturbereich (Thermostatisiermantel)	0 – 40°C
Detektoren	UV Kontron UVIKON 860 oder UV Dasibi (1009-CP); UV- Hg Linie bei 254 nm (70 cm Schichtdicke)

2.3.2.1. Heterogene kinetische Untersuchungen

Der Strömungsreaktor WWFT ist detailliert bei Danckwerts (1970) beschrieben, wobei die Aufnahmewahrscheinlichkeit von Molekülen in die Lösung (γ , der Quotient der Verlustrate der Moleküle an der Wand und der Stoßrate der Moleküle mit der Wand) eines Gases in eine Flüssigkeit bestimmt werden kann (Hanson, 1996; Hanson, 1997; Katrib *et al.*, 2001). Auf diese Weise simuliert man experimentell im Labor heterogene chemische Reaktionen, die man in der Troposphäre beobachten kann (Warneck, 1996;

Behnke *et al.* 1997, Frenzel, 1997; Scheer *et al.*, 1997; Behnke *et al.*, 1998; Frenzel *et al.*, 1998).

Die reaktive Aufnahme eines Gases in die Lösung kann in folgende Teilschritte zerlegt werden:

- a. das Gas wird diffusiv zur Oberfläche der Flüssigkeit transportiert;
- b. dort treten Moleküle in die Flüssigphase ein,
- c. ein Teil des Gases kann wieder verdampfen und der andere Teil diffundiert in die Flüssigkeit;
- d. das in der Flüssigkeit weiter diffundierende Gas kann mit Reaktanden zu einem Produkt reagieren und,
- e. wenn das Produkt relativ unlöslich ist, kann dieses selbst wieder in die Gasphase entweichen.

In **Tabelle 2.4.** sind die physikalischen Gleichungen, die in dieser Arbeit benutzt wurden, zusammengefaßt. Die wesentlichen experimentellen Schritte, die man für die Auswertung der heterogenen Reaktionen berücksichtigen muß, sind nachfolgend beschrieben:

1. Zuerst wurden die Geschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Gases einander angepaßt, um die radialen Einflüsse des Diffusionskoeffizienten zu minimieren (Umwandlung des parabolischen Strömungsprofils der Gasphase zu einer Pfropfenströmung) (**Gleichung 3 und 4 in Tabelle 2.4**);
2. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{gas} (**Gleichung 1 in Tabelle 2.4**) beschreibt die Aufnahme des Gases in die Flüssigkeit (eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für das Gas entspricht der Differentialgleichung $-d[A]/dt = k_{gas} [A] \rightarrow -d \ln[A]/dt = k_{gas}$. mit der Lösung. $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ (Bittrich *et al.*, 1979;
3. Die Filmdicke der Flüssigkeit war kleiner als 0.1mm (beschrieben in Danckwerts, 1970); **Gleichung 2 in Tabelle 2.4**;
4. In Hinblick auf den Transport *Gas* \rightarrow *Flüssig* sind zu berücksichtigen (**Gleichung 5 in Tabelle 2.4**):
 - a. die Diffusion des Gases in der Flüssigkeit (D_{aq});
 - b. der Massenakkommodationskoeffizient (α , der Quotient zwischen der Anzahl Moleküle, die in die Flüssigkeit eindringen und der Anzahl der Moleküle, die auf die Oberfläche stoßen; Hanson, 1997) und,
 - c. die Henry-Konstante (H) des Gases (Herrmann *et al.*, 2000)
5. Für alle Untersuchungen, die in dieser Arbeit stehen, gilt $\alpha \gg \gamma$, denn für alle Untersuchungen wurden $10^{-6} > \gamma > 10^{-7}$ erhalten.
6. Die homogene Reaktion in der Flüssigphase kann nach **Gleichung 6 in Tabelle 2.4** ausgewertet werden.

Die Diffusionskoeffizienten der Gase in der Flüssigkeit wurden nach den Gleichungen und mit dem Basic-Programm in **Anhang B** berechnet.

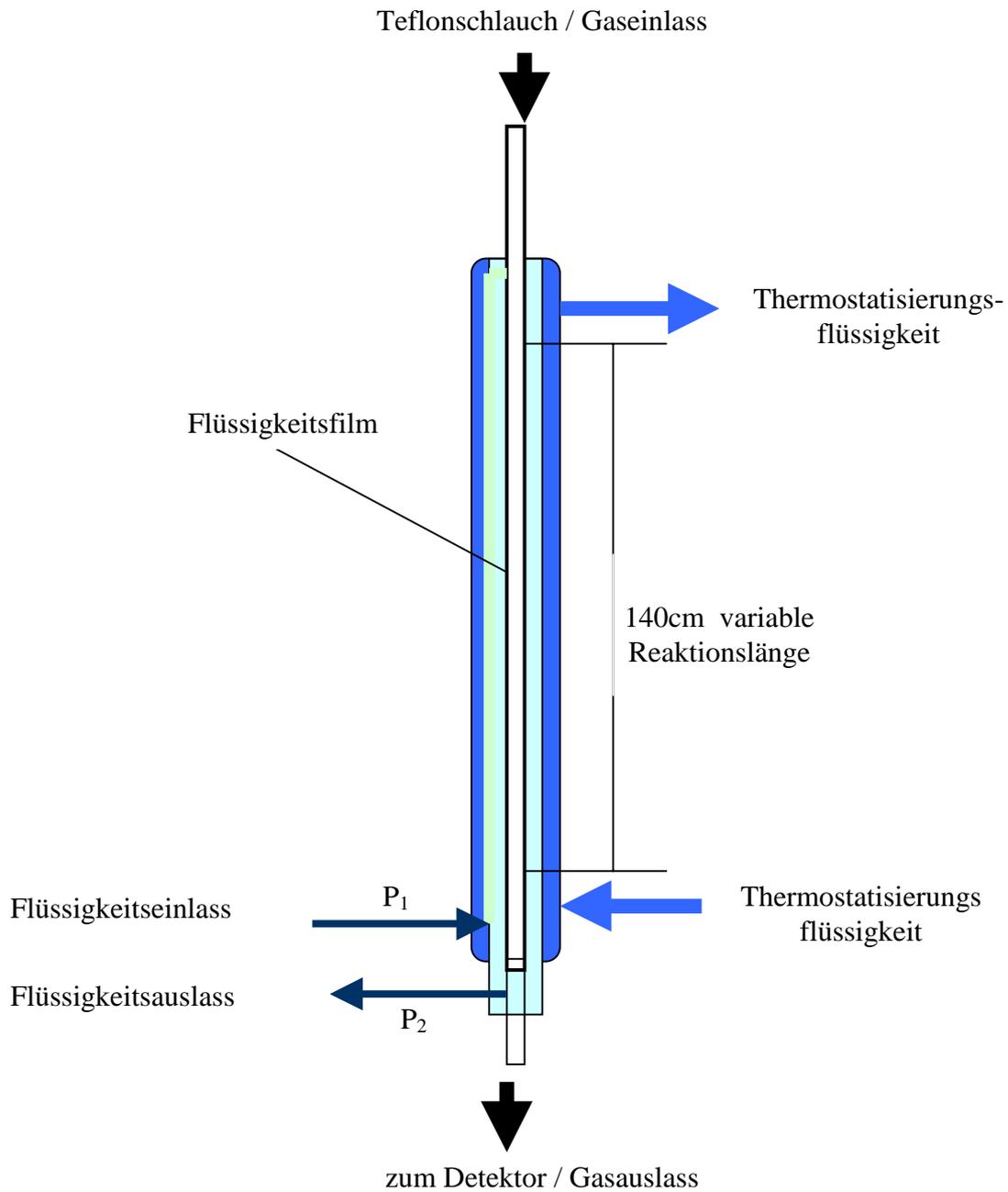


Abbildung 2.8. Schemazeichnung der Gas-Flüssigkeits-Reaktoren (Wetted Wall Flowtube, WWFT). P_1 und P_2 sind die Schlauchpumpen.

Tabelle 2.4. Physikalische Gleichungen und Größen, die in dieser Arbeit für die heterogenen kinetischen Untersuchungen benutzt wurden, um die Daten des Strömungsreaktors (WWFT) auszuwerten.

Gleichungen	Beschreibung
1. $C/C_0 = \exp[-k_{\text{gas}} t]$	C und C_0 = die End- und Anfangskonzentration des Stoffes in Gasphase k_{gas} = Aufnahme des Gases \rightarrow Flüssigkeit (Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für das Gas) t = Kontaktzeit / s
2. $f = (3\eta V / 2\pi g r \rho)^{1/3}$ 3. $u_S = 3/2 (V/2\pi r)^{2/3} \cdot (g\rho/3\eta)^{1/3}$	f = Filmdicke ($f \ll r$) / m η = Viskosität (kg/m·s) V = Volumenfluß der Flüssigkeit $\pi = 3,1416$ g = Erdbeschleunigung (cm/s ²) r = der Radius des Reaktors (0.3 cm) ρ = Dichte (g/cm ³) u_S = Geschwindigkeit der Flüssigkeit (mL/min)
4. $k_{\text{gas}} = \gamma \cdot \langle c \rangle / 2r$	γ = Aufnahmewahrscheinlichkeitskoeffizient $\langle c \rangle = (8 RT/\pi M)^{1/2}$ = mittlere Geschwindigkeit des Reaktanden in Gasphase (m/s) 2r = Durchmesser des Reaktors (0.6 cm) (k_{gas} und der Koeffizient γ sind abhängig von Prozessen in der Flüssigkeit: des Übergangs eines auf die Flüssigkeitsoberfläche auftreffenden Moleküls in die Flüssigkeit (α - Massenakkommodationskoeffizient), des diffusiven Transportes auf Grund eines Konzentrationsgradienten in der Flüssigkeit und der chemischen Reaktion in der Flüssigkeit)
5. $\gamma = 4HRT (k^I D_{\text{aq}})^{1/2} / \langle c \rangle$	H = Löslichkeit des Gases in H ₂ O ($H \equiv c_{\text{aq}}/p_g$, wobei c_{aq} die Konzentration des Spezies in der Flüssigphase bei dem jeweiligen Partialdruck, p_g , des Gases ist; Henry'sches Gesetz) R = Gaskonstante = 8,31441 JK ⁻¹ mol ⁻¹ oder 8,20575·10 ⁻² dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹ T = Temperatur in Kelvin (K) k^I = Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung in der Flüssigphase (s ⁻¹) D_{aq} = Diffusionskoeffizient des Gases in der Flüssigphase (cm ² s ⁻¹)
6. $k^I = k^{II} \cdot [\text{Reaktand}]$	k^{II} = Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung in der Flüssigphase (M ⁻¹ s ⁻¹) [Reaktand] = Konzentration des Reaktanden (M)

2.3.2.2. Untersuchungen zur Henry-Konstante von DMS

Der Strömungsreaktor WWFT wurde auch für die Messung der Henry-Konstante von CH_3SCH_3 benutzt, wobei das Gleichgewicht (*Gas*→*Flüssig*) der Spezies entlang des Reaktors gemessen wurde. Eine Schemazeichnung des verwendeten Gas-Flüssigkeits-Reaktors zeigt **Abbildung 2.9**.

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Henry-Konstante war wie folgt:

- a. In einer Waschflasche befanden sich 400mL einer Lösung von CH_3SCH_3 , durch die ein bekannter Luftstrom (siehe **Tabelle 2.3.**) in den Reaktor geleitet wurde;
- b. Durch einen 3-Wege-Hahn, der vor den Gaseinlaß des Reaktors geschaltet ist, wurde die Konzentration des Gases abwechselnd vor und nach dem WWFT (**A**, siehe **Abbildung 2.9**) und direkt (**B**, siehe **Abbildung 2.9**) mit dem Detektor (10 cm Quarz Küvette – UVIKON 860) gemessen;
- c. Vor den Messungen wurde am Anfang etwa 10 Minuten gewartet, um das System zu stabilisieren;
- d. Die Konzentration des Gases wurde abwechselnd, jeweils mit und ohne WWFT alle 6 Minuten gemessen;
- e. Für jeden Meßwert wurde zur Stabilisierung des Gas- und Flüssigkeits-Durchflusses etwa 3 Minuten gewartet;
- f. Alle Messpunkte wurden interpoliert und der Quotient $C_{\text{Gas}}/C_{\text{Flüssig}}$ bestimmt, wobei C_{gas} und $C_{\text{Flüssig}}$ die Konzentrationen der Spezies in Gas- und Flüssigphase sind und der Quotient das Gleichgewicht (Henry-Konstante) des Systems beschreibt.

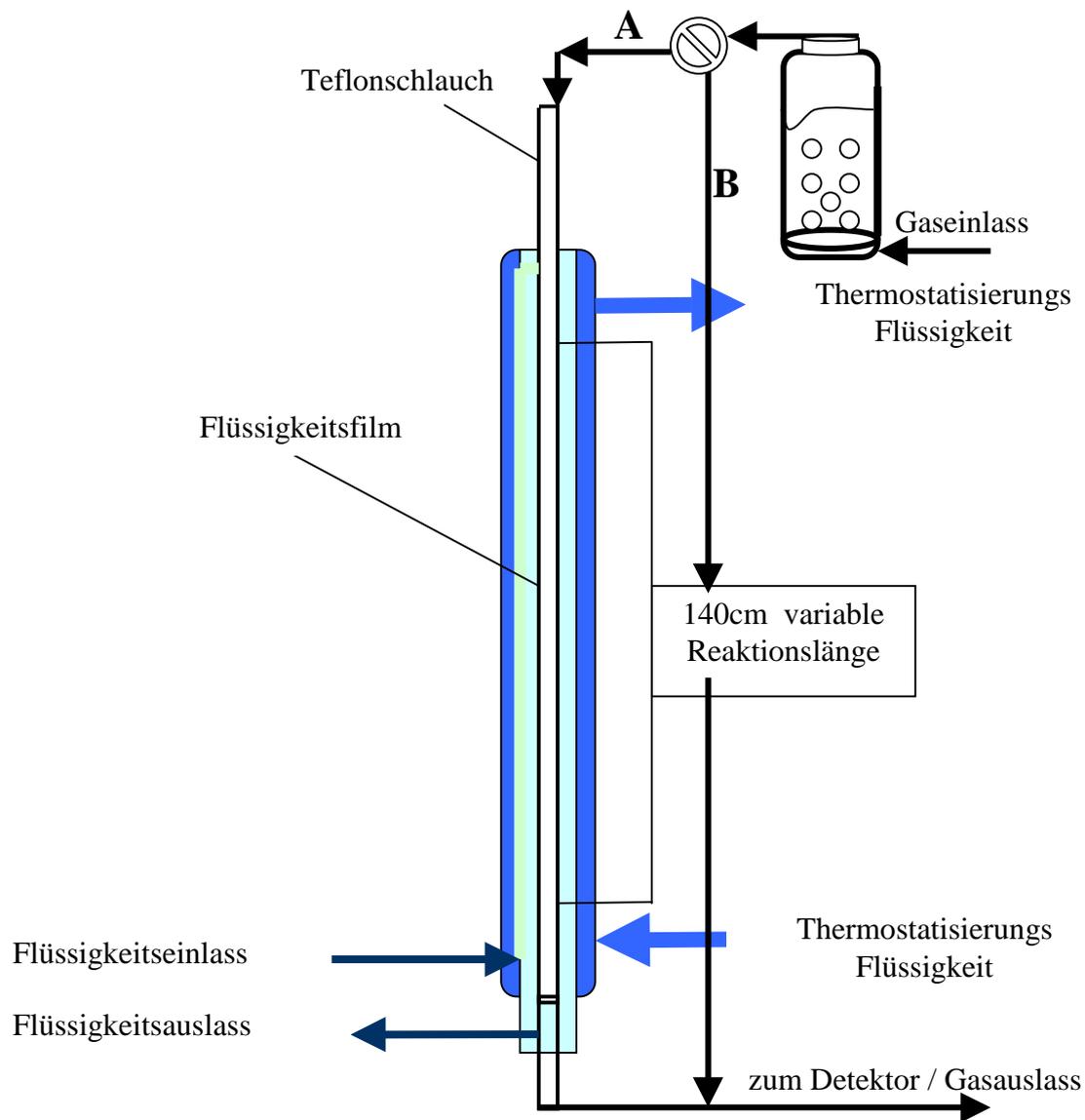


Abbildung 2.9. Schemazeichnung des Reaktors (WWFT) für die Messung der Henry-Konstante von DMS.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden verschiedene Chemikalien benutzt, deren Spezifikationen in **Tabelle 2.5** zusammengefaßt sind.

Tabelle 2.5. Spezifikationen der Chemikalien, die in dieser Arbeit benutzt wurden.

Chemikalien	Spezifikationen
Br₂	99+%, Aldrich
Cl₂	Gasflasche mit 1% Cl ₂ + 99% N ₂ (Linde)
NaBr	99,5% , Riedel de Haën
NaCl	99%, Aldrich
H₂SO₄	99,999%, Aldrich
HClO₄	70% in H ₂ O, Aldrich
NaOH	97%, Aldrich
CH₃SCH₃	99% Aldrich
CH₃SOCH₃	99%, Sigma
CH₃SO₂H	85% (CH ₃ SO ₂ ⁻ Na ⁺)Aldrich
CH₃SO₃H	99,5% Aldrich
H₂O	Deionisiert und bidestilliert
Puffer	pH 1,0 (Salzsäure/Kaliumchlorid) Riedel de Haën pH 3,0 (Citronensäure/Natronlauge/Natriumchlorid) Riedel de Haën pH 4,0 (Citrat-Salzsäure) Merck pH 6,0 (Citronensäure/Natronlauge) pH 7,0 Aldrich pH 9,0 (Borsäure/Kaliumchlorid-Natronlauge) Merck pH 10,0 Aldrich pH 12,0 (Glycin/Natronlauge/Natriumchlorid) Riedel-de Haën

Kapitel 3. Gleichgewichtsuntersuchungen

3.1. Homogenes Gleichgewicht

Die Untersuchung des Gleichgewichts der Halogenspezies in der Flüssigphase ist wichtig für die atmosphärische Chemie, denn die verschiedenen Modellierungen, die die Ozonzerstörung in der Troposphäre untersuchen, zeigen, dass die Halogenaktivierung in der Troposphäre verantwortlich für den Verbrauch eines signifikanten Anteils des troposphärischen Ozons sein kann. Die Zerstörung des Ozons durch Reaktionen mit Halogenspezies folgt einem komplizierten Mechanismus, den schon verschiedene Arbeiten diskutiert haben (Hausmann und Platt, 1994; Ayers *et al.*, 1999; Herrmann *et al.*, 1999; von Glasow *et al.*, 2002b). **Tabelle 3.1.** zeigt eine Zusammenfassung der wesentlichen Gleichgewichte und Reaktionen, die sich durch eine Halogenaktivierung (Ozonzerstörung in der Troposphäre und autokatalytischer Zyklus von HOBr) bemerkbar machen.

Tabelle 3.1. Gleichgewichte und Reaktionen, die zu einer Halogenaktivierung in der Troposphäre beitragen.

Reaktion/Gleichgewicht	Beschreibung
$\text{HOBr}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{HOBr}_{\text{aq}}$	HOBr ist im Gleichgewicht Gas- \rightarrow Flüssigphase
$\text{HOBr}_{\text{aq}} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BrCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	HOBr kann im Kontakt mit Cl^- im Seesalzaerosol BrCl bilden.
$\text{BrCl}_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{BrCl}_{\text{gas}}$ $\text{BrCl}_{\text{gas}} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl} \ (\lambda < 560\text{nm})$	BrCl wird in der Gasphase photolytisiert und bildet bei der Photolyse Cl- und Br-Atome
$\text{BrCl}_{\text{aq}} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$	Wenn genug Br^- in Flüssigphase vorhanden ist, kann BrCl_{aq} mit Br^- reagieren unter Bildung des Trihalogenid-Ions Br_2Cl^- in der Flüssigphase.
$\text{Br}_2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{Cl}^-$	Br_2Cl^- steht im Gleichgewicht mit Br_2 und Cl^- in der Flüssigphase
$\text{Br}_{2\text{aq}} \rightleftharpoons \text{Br}_{2\text{gas}}$	Br_2 wird von der Flüssig- zur Gasphase transportiert
$\text{Br}_{2\text{gas}} + h\nu \rightarrow 2\text{Br} \ (\lambda < 600\text{nm})$	$\text{Br}_{2\text{gas}}$ wird in der Gasphase photolytisiert, und das Produkt sind zwei Bromatome
$2(\text{Br} + \text{O}_3) \rightarrow 2(\text{BrO} + \text{O}_2)$ $2(\text{BrO} + \text{HO}_2) \rightarrow 2(\text{HOBr}_{\text{gas}} + \text{O}_2)$	Bromatome reagieren mit Ozon zu BrO-Radikalen, die mit HO_2 HOBr in der Gasphase regenerieren
$\text{HOBr}_{\text{aq}} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$	HOBr steht im Gleichgewicht mit Br_2 in der Flüssigphase, wobei der pH-Wert die Lage des Gleichgewichts bestimmt.
Netto: $2\text{HO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{O}_3 + \text{Br}^- + h\nu \rightarrow \text{HOBr} + 4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	HOBr ist verantwortlich für einen autokatalytischen Zyklus, der Br^- zu HOBr oxidiert und somit Br^- in aktiviertes Brom verwandelt

3.1.1 Halogenspezies in der Flüssigphase

Abbildung 3.1. zeigt die Gleichgewichte, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenstärke wurde bestimmt, indem die Konzentration jeder Spezies bei unterschiedlichen pH-Werten (pH = 2.0 – 12.0) und Ionenstärken (verschiedene Konzentrationen von NaCl und NaBr) gemessen wurde.

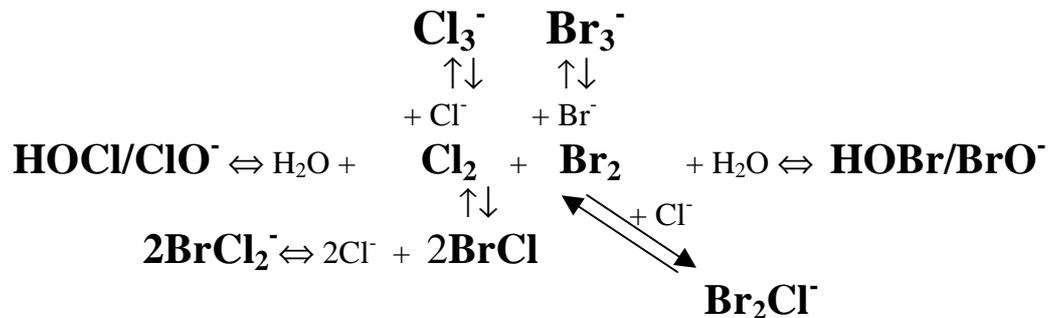


Abbildung 3.1. Gleichgewichte der Halogenspezies, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Für alle Lösungen, die bei unterschiedlichen pH-Werten gemessen wurden, wurde die Hydrolyse der beteiligten Spezies untersucht. Die Untersuchungen wurden durch Zugabe von verschiedenen (und bekannten) Volumina von NaOH jeweils bis zu einem bestimmten pH-Wert (der mit einem pH-Meter gemessen wurde) vorgenommen. Alle Messungen des Gleichgewichts wurden immer von niedrigen pH-Werten zu alkalischen hin gemessen um die Belastung der Glaselektrode durch Alkali gering zu halten. Das Ziel dieser Untersuchung ist, die Konzentrationen der verschiedenen Spezies in der Lösung bei einem bestimmten pH-Wert zu kennen. Wenn die Konzentration bekannt ist, kann man das Gleichgewicht als Funktion des pH-Werts und der Ionenstärke berechnen (Barcellos da Rosa, *et al.*, 2001b).

3.1.1.1. Das Gleichgewicht von Br_2 in wässriger Lösung

Die verdünnten Lösungen von Br_2 wurden aus einer konzentrierten Stammlösung hergestellt, wobei ein bekanntes Volumen von Br_2 (>99%) mit 500mL H_2O (bei pH = 2,0) aufgefüllt wurde. Die Gesamtlöslichkeit von Br_2 in H_2O ist ungefähr 0,21M (33,6 g/L bei 25°C); Cotton und Wilkinson, 1985).

Abbildung 3.2. zeigt ein Schema der Reaktionen und Gleichgewichte der Bromspezies in der Troposphäre. Die pH-Abhängigkeit des Gleichgewichts ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$) bestimmt letztlich das gesamte Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase, da Br_2 wesentlich flüchtiger ist als HOBr. Das spielt eine sehr wichtige Rolle beim Übertritt von photoaktiven Spezies: *Flüssig- → Gasphase* (Adams *et al.*, 2002).

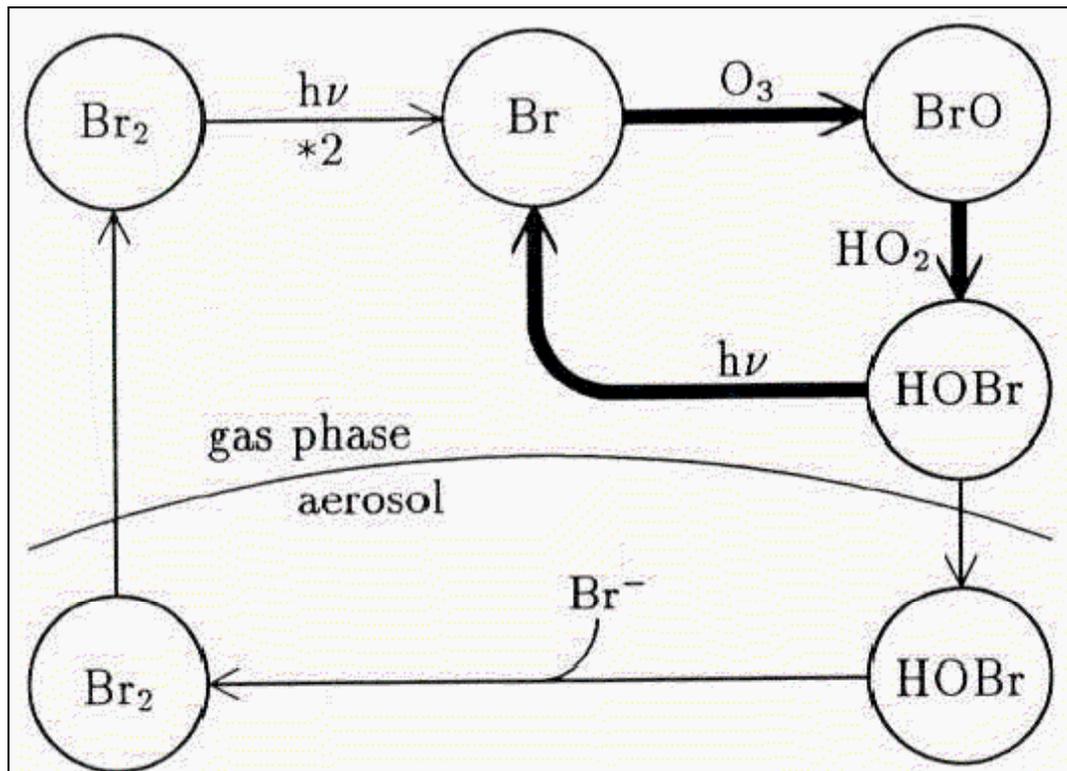


Abbildung 3.2. Vereinfachtes Schema der Bromaktivierung in der Gasphase der Troposphäre. Die Halogenaktivierung in der Troposphäre entspricht einer Verflüchtigung von Brom als Br_2 aus der Flüssigphase (Aerosol) mit nachfolgender Photolyse, Oxidation zu BrO -Radikalen (d.h. in Gegenwart von HO_2 -Radikalen HOBr -Bildung) sowie Aufnahme in die Flüssigphase und Bildung von weiterem Br_2 . Photolyse von HOBr wirkt einer Halogenaktivierung entgegen.. Eine Beschreibung aller Reaktionen, die in dieser Abbildung vorkommen, ist in **Tabelle 3.1** zusammengefaßt (Quelle: Sander und Crutzen, 1996).

Die Konzentration jeder Substanz in Flüssigphase ergibt sich aus einer Auswertung der Absorption nach **Gleichung 4**:

$$A = \{\epsilon(\text{Br}_2) \cdot [\text{Br}_2] + \epsilon(\text{Br}_3^-) \cdot [\text{Br}_3^-] + \epsilon(\text{HOBr}) \cdot [\text{HOBr}] + \epsilon(\text{BrO}^-) \cdot [\text{BrO}^-]\}d \quad (4)$$

(ϵ = Extinktionskoeffizient ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und d = Schichtdicke der Probe (1cm)).

Die Absorption wurde jeweils im Wellenlängenbereich für die Messungen von 220-450nm angepasst, wobei die spektrometrischen Informationen (Extinktionskoeffizienten) jeder Spezies in **Abbildung 2.1** dargestellt sind. Für die Auswertung des Gleichgewichts HOBr/BrO^- wurden die Gleichungen $[\text{BrO}^-] = (A_{\text{BrO}^-} - b \cdot \epsilon_{\text{HOBr}}[\text{HOBr}]) / (b \cdot \epsilon_{\text{BrO}^-})$ und $[\text{HOBr}] = A_{\text{HOBr}} / b [\epsilon_{\text{BrO}^-} \cdot (10^{\text{pH}-\text{pK}_s}) + \epsilon_{\text{HOBr}}]$. ($A = \epsilon \cdot b \cdot [\text{HOBr}/\text{BrO}^-]$) benutzt (Beckwith und Margerum, 1997).

Die Gleichgewichte von Bromspezies in Flüssigphase werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$[\text{HOBr}] \cdot K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{BrO}^-] \quad K_1 = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-9} \text{M}^{-1} \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{HOBr}] = K_2 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad K_2 = (7.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-9} \text{M} \quad (6)$$

$$[\text{Br}_2] \cdot [\text{Br}^-] = K_3 \cdot [\text{Br}_3^-] \quad K_3 = 0.05 \pm 0.01 \text{M}^{-1} \quad (7)$$

wobei $[\text{BrO}^-]_{\text{gesamt}} = [\text{BrO}^-] + [\text{HOBr}] + [\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-]$, wenn $[\text{H}^+]$ und $[\text{Br}^-]$ konstant sind, wobei K_1 , K_2 und K_3 in **Tabelle 3.6** angegeben sind.

Die Konzentrationen der beteiligten Substanzen sind über die Stoffbilanz und die Gleichgewichtskonstante definiert, s. Gleichungen (8) – (11):

$$[\text{Br}_3^-] = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Br}^-]^2 \cdot [\text{BrO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (8)$$

$$[\text{Br}_2] = K_3 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{BrO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (9)$$

$$[\text{HOBr}] = K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{BrO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (10)$$

$$[\text{BrO}^-] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{BrO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (11)$$

wobei die Summe von allen Spezies gegeben ist durch:

$$\Sigma_{[\text{Br}_3^-] + [\text{Br}_2] + [\text{HOBr}] + [\text{BrO}^-]} = K_2 K_3 [K_1 + [\text{H}^+]] + [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Br}^-] \cdot [[\text{Br}^-] + K_3] \quad (12)$$

Für die mathematische Anpassung jedes Spektrums wurden die verschiedenen Volumina von HClO_4 oder von NaOH berücksichtigt, denn der Verlust der Konzentration des Br_2 muss korrigiert werden. Hydrolyse von Br_2 bildet auch Br^- , wobei die Konzentration von Br_3^- bei niedrigen pH-Werten ($\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$) nachweisbar wird, denn der Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{Br}_3^-}$ ist ca. 500 mal größer als die Werte ϵ_{HOBr} und ϵ_{Br_2} (Schmeisser, 1966; Kshirsagar und Field, 1988). Die **Abbildungen 3.3.** und **3.4.** zeigen die Spektren einer Lösung von Br_2 (3,9mM bei 295K) bei verschiedenen pH-Werten.

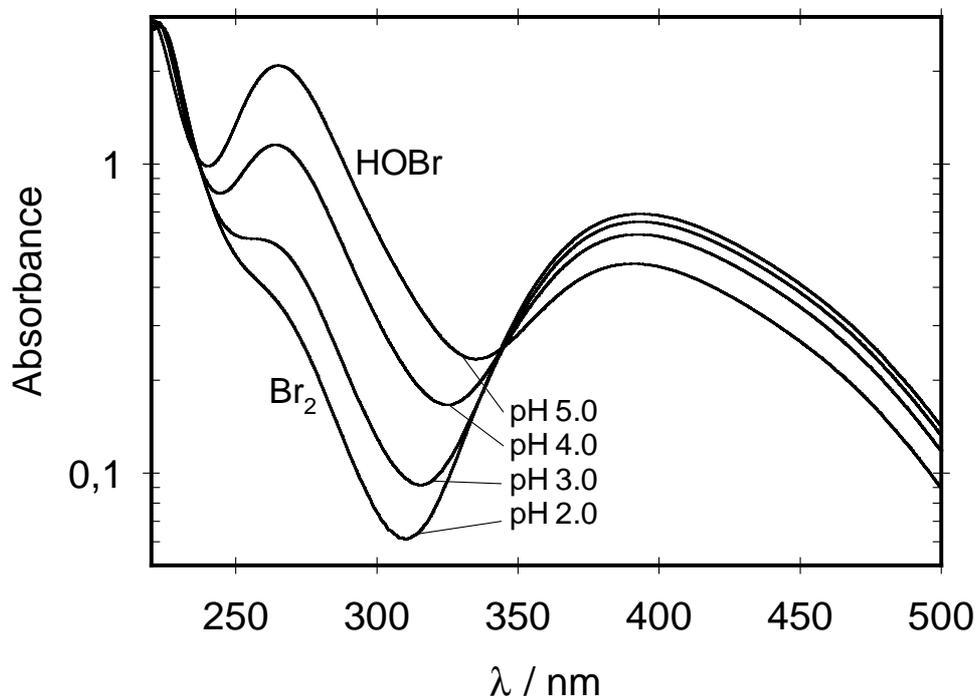


Abbildung 3.3. Spektren von 3,9mM Br_2 bei 295K im Gleichgewicht mit HOBr: $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$. (pH = 2,0 – 5,0 ; $\Delta\text{pH} = 1,0$)

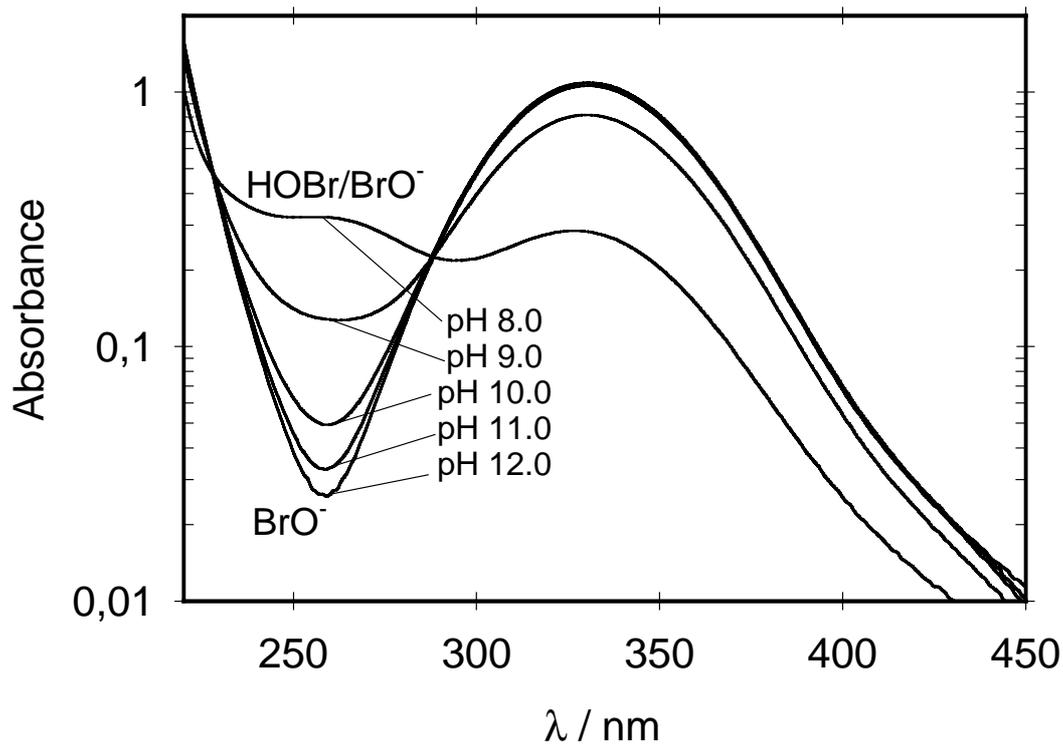


Abbildung 3.4. Spektren von 3,9mM Br_2 bei 295K im Gleichgewicht mit HOBr: $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$. ($\text{pH} = 8,0 - 12,0$; $\Delta\text{pH} = 1,0$)

Abbildung 3.5. zeigt die Auswertung der Spektren der **Abbildungen 3.3.** und **3.4** nach **Gleichung 4**, wobei die Gleichgewichte $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$, $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$, $\text{Br}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + 2\text{Br}^- + \text{H}^+$ und $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$ in Abhängigkeit vom pH-Wert erhalten werden.

Die Gleichgewichtskonstante von HOBr/BrO⁻ wurde berechnet und ergab einen Wert von $\text{pK}_s = 8,8$ für das Gleichgewicht $\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$.
nach der Gleichung :

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{HOBr}]} \quad (13)$$

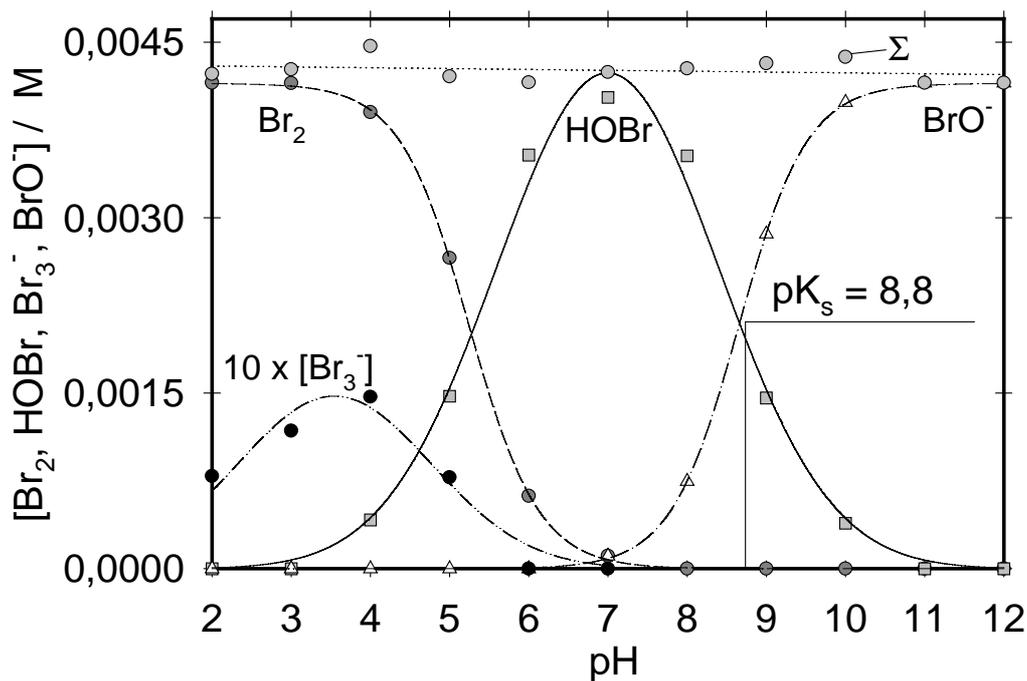


Abbildung 3.5. Das Gleichgewicht von Br_2 in Flüssigphase bei 295K.

Aus Abbildung 3.5. lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Br_2 bildet sich bei $\text{pH} < 7,0$ (in Übereinstimmung mit Betts und Mackenzie, 1951); niedrige pH-Werte sind eine notwendige Voraussetzung für die Halogenaktivierung.
- Das Gleichgewicht $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$ wird beobachtet bei $\text{pH} < 5,0$.
- HOBr wird von $\text{pH} = 4,0$ bis $10,0$ gebildet, wobei der pK_s von HOBr/BrO^- ($\text{pK}_{s\text{HOBr}/\text{BrO}^-} = 8,8$) bestätigt wurde;
- Niedrige pH-Werte führen zu einer effizienten Bildung von $\text{Br}_{2\text{aq}}$ (in Flüssigphase) und einer Freisetzung von Br_2 in die Gasphase, wo Br_2 photolysiert wird ($\text{Br}_{2(\text{g})} + \text{h}\nu \rightarrow 2 \text{Br}$) unter Bildung von Br-Atomen, die O_3 verbrauchen ($\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$) und durch HO_2 zu HOBr regeneriert werden ($\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr}_{(\text{g})} + \text{O}_2$).

Die **Abbildung 3.6.** zeigt die Verknüpfung von Br_2 -Spezies mit anderen Halogen- und NO_y^- Spezies (BrCl und BrONO_2), die mitverantwortlich für eine Halogenaktivierung in der Troposphäre sein können. Die Halogenaktivierung ist ein komplexes System, wobei verschiedene Spezies unter verschiedenen und speziellen troposphärischen Bedingungen beitragen können.

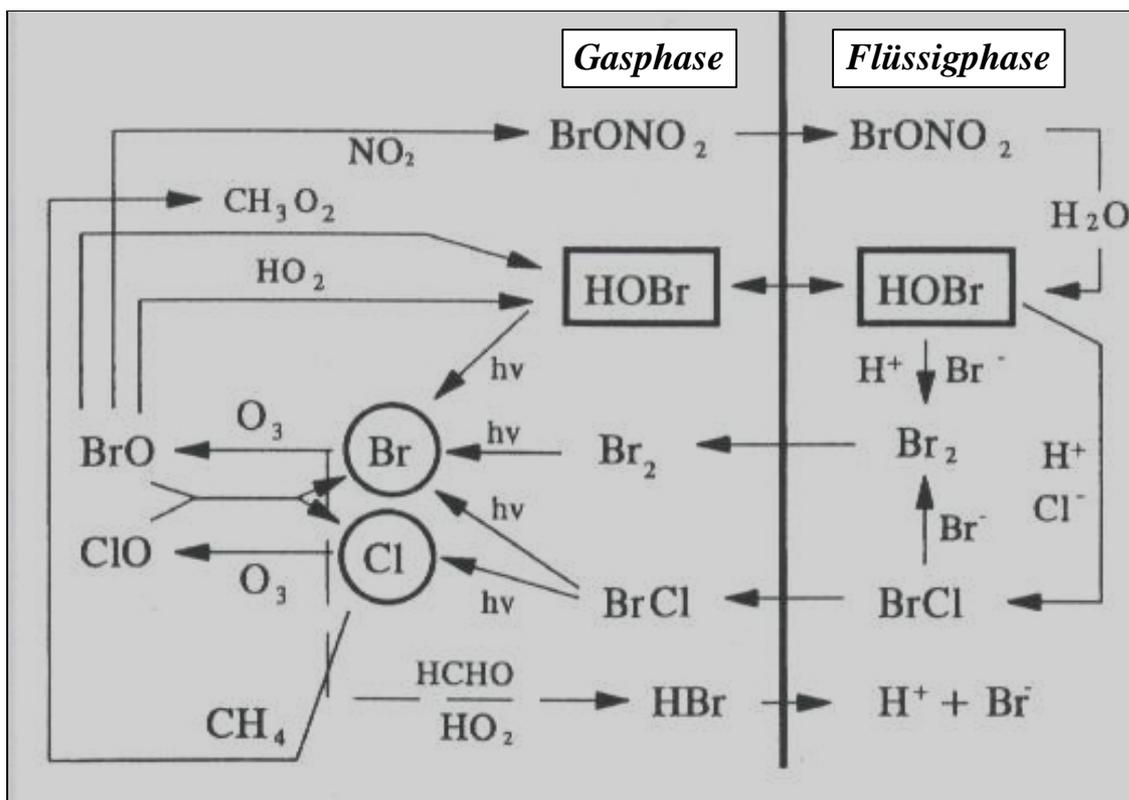


Abbildung 3.6. Beiträge von Bromspezies (Br_2 und HOBr) und anderen halogenhaltigen Spezies (BrCl und BrONO_2) zur Freisetzung von photoaktiven Halogenspezies aus der Flüssig- in die Gasphase (Quelle: Fickert *et al.*, 1999).

3.1.1.2. Das Gleichgewicht des Cl_2 Spezies in H_2O

Die Cl_2 -Lösungen wurden in einer Waschflasche vorbereitet, indem 1% Cl_2 in N_2 durch eine Waschflasche mit 400mL 1.0M HClO_4 für 30-60 Minuten geleitet wurde. Die Gesamtlöslichkeit von Cl_2 in reinem Wasser liegt bei 91mM (bei 25°C) (Cotton und Wilkinson, 1985). Die Lösungen von HOX/XO^- (HOBr/BrO^- und HOCl/ClO^-) wurden durch Hydrolyse (Zugabe von NaOH) ($\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOX} + \text{X}^- + \text{H}^+$ und $\text{HOX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}^-$) von X_2 (Br_2 oder Cl_2) hergestellt, Lösungen von X_3^- (Br_3^- oder Cl_3^-) von $\text{X}_2 + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{X}_3^-$ ($\text{X}_2 = \text{Br}_2$ oder Cl_2 , und $\text{X}^- = \text{Br}^-$ oder Cl^-) durch Zugabe von X^- bei niedrigem pH.

Spektren von Lösungen von Cl_2 wurde bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen, wobei der pH-Wert mit einem pH-Meter kontrolliert wurde. Die Löslichkeit von Cl_2 bei unterschiedlichem Säuregehalt (HCl , H_2SO_4) und in NaCl bei 293K sind in **Abbildung 3.7.** dargestellt.

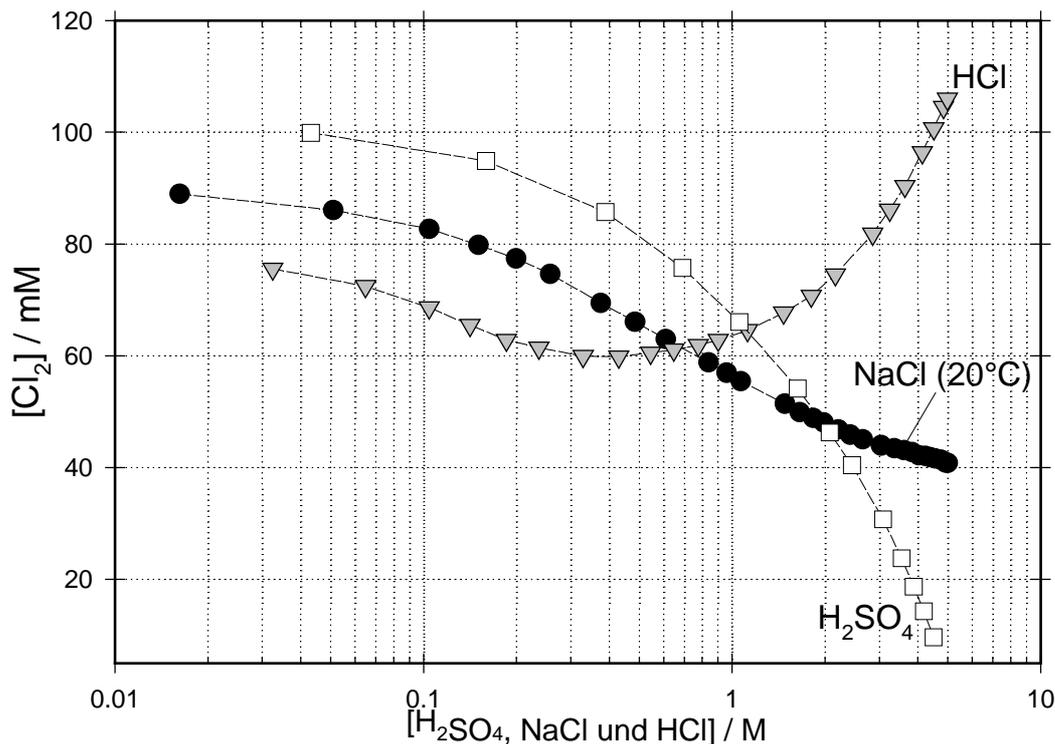


Abbildung 3.7. Löslichkeit von Cl_2 bei verschiedenen Konzentrationen von HCl, NaCl und H_2SO_4 ($T = 293\text{K}$). (Quelle: Ullmann, 1975)

Die Konzentrationen von Cl_2 , HOCl und ClO^- in einer Lösung von Cl_2 bei unterschiedlichen pH-Werten werden erhalten durch Anpassung der Gleichung (14):

$$A_j = \{\varepsilon_{j1} \cdot [\text{Cl}_2] + \varepsilon_{j2} \cdot [\text{HOCl}] + \varepsilon_{j3} \cdot [\text{ClO}^-]\} d \quad (14)$$

an die beobachteten Spektren, wobei für die Gleichgewichte der Cl_2 -Spezies die folgenden Gleichungen verwendet werden:

$$[\text{HOCl}] \cdot K_1 = [\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-] \quad K_1 = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \quad (15)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{HOCl}] = K_2 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad K_2 = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \quad (16)$$

$$[\text{ClO}^-]_{\text{gesamt}} = [\text{ClO}^-] + [\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2], \text{ wenn } [\text{H}^+] \text{ konstant ist.}$$

$$[\text{Cl}_2] = K_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{ClO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (16)$$

$$[\text{HOCl}] = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{ClO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (17)$$

$$[\text{ClO}^-] = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{ClO}^-]_{\text{gesamt}} \quad (18)$$

$$\Sigma_{[\text{Cl}_2]+[\text{HOCl}]+[\text{ClO}^-]} = K_1 \cdot K_2 \cdot [K_1 + [\text{H}^+]] + [\text{H}^+]^2 + K_2] \quad (19)$$

Die **Abbildung 3.8.** zeigt die Spektren einer Lösung von Cl_2 (0,9mM in 1,0M HClO_4 bei 295K) bei verschiedenen pH-Werten, wobei ein isobestischer Punkt (das Gleichgewicht $\text{HOCl} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$) beobachtet wird.

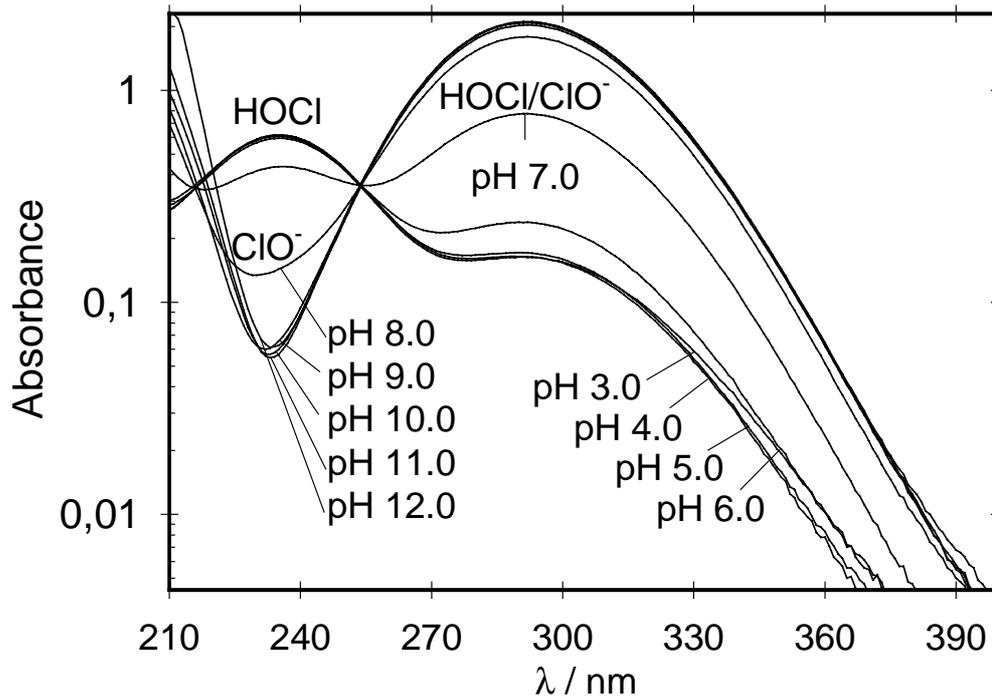


Abbildung 3.8. Spektren einer Lösung von Cl_2 -Spezies ($[\text{Cl}_2]_0 = 0,9 \text{ mM}$ in $1,0 \text{ M HClO}_4$) bei verschiedenen pH-Werten bei 295 K .

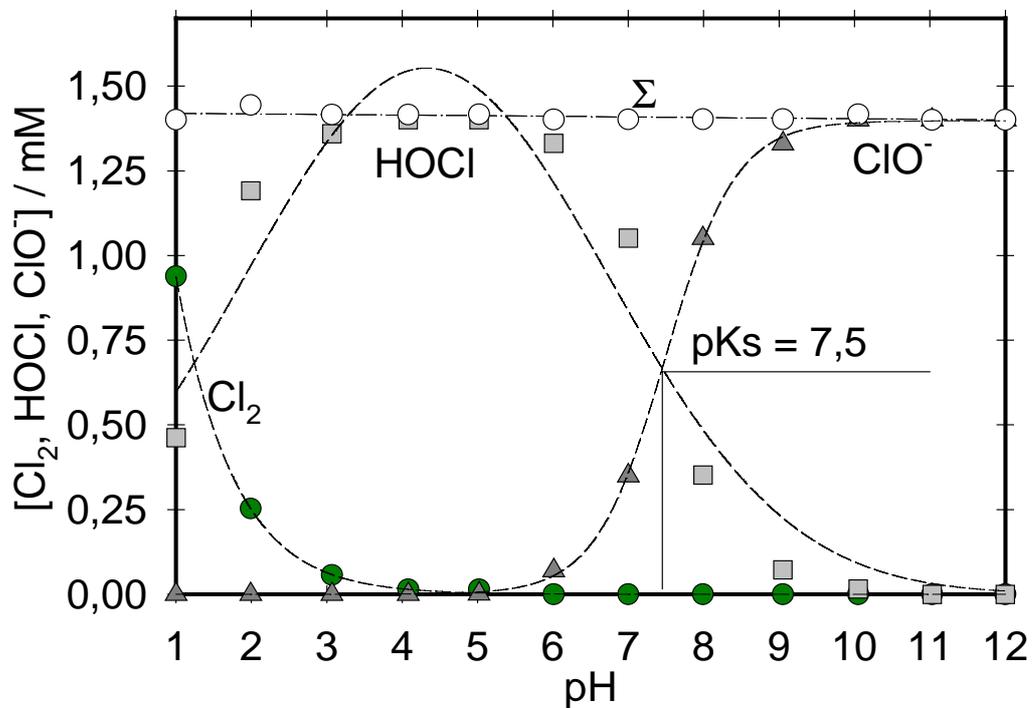


Abbildung 3.9. Bildung von Cl_2 -Spezies in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten bei 295 K ($\text{pK}_{\text{sHOCl}/\text{ClO}^-} = 7,5$).

Die **Abbildung 3.9.** zeigt das Gleichgewicht der Cl_2 -Spezies (Cl_2 , HOCl und ClO^-) in der Flüssigphase, wobei $[\text{HOCl}] = [\text{HOCl}]_{\text{gesamt}} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HOCl/ClO}^-}}$ sowie $[\text{ClO}^-] = [\text{HOCl}]_{\text{gesamt}} \cdot \frac{K_{\text{HOCl/ClO}^-}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HOCl/ClO}^-}}$. (Wang und Margerum, 1994)

Aus **Abbildung 3.9.** kann man folgern dass:

- Cl_2 sich nur bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 4,0$) bildet und HOCl die Hauptkomponente der Lösung von Cl_2 im Bereich von pH 2,0 bis pH 8,0 darstellt;
- Der pK_s -Wert von HOCl/ClO^- 7,5 beträgt, wobei $\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]}$;

Die Chemie des Cl_2 spielt kaum eine Rolle in der Troposphäre (im Vergleich mit der Chemie des Broms), denn dafür werden extrem niedrige pH-Werte benötigt, wie in der **Abbildung 3.9.** gezeigt wurde; Die Chloraktivierung oder der mögliche Beitrag des Cl_2 in Hinblick auf den Verbrauch von Ozon in der Stratosphäre (für die Troposphäre kaum relevant) sind in der **Tabelle 3.2.** dargestellt.

Tabelle 3.2. Verantwortliche Reaktionen und Gleichgewichte für die Chloraktivierung in der Atmosphäre (die XO-Reaktionen finden z.B. an der Oberfläche stratosphärischer Wolken über der Antarktis statt).

Reaktion/Gleichgewicht	Beschreibung
$\text{Cl}_{2\text{gas}} + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl} (\lambda < 400\text{nm})$	Chlor wird in Gasphase photolysiert
$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	Cl-Radikal reagiert mit O_3
$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{OCIO};$ $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO};$ $\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$ $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl}_{\text{gas}}$	Mögliche Produkte von $\text{ClO} + \text{BrO}$ sind Br-Atome, OCIO, ClOO-Radikale und/oder BrCl ; das Vorkommen von ClO-Radikalen ist in der Troposphäre noch nicht nachgewiesen HOCl bildet sich in der Gasphase aus $\text{ClO} + \text{HO}_2$
$\text{HOCl}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{HOCl}_{\text{aq}}$	HOCl_{gas} diffundiert aus der Gasphase zur Flüssigphase und wird aufgenommen
Andere mögliche Quelle von HOCl und Cl_2 werden in der Troposphäre diskutiert:	
$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HOCl}$ (Hanson und Lovejoy, 1996)	
$\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$	
$\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	
$\text{HOCl}_{\text{aq}} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$ (Behnke <i>et al.</i> , 1999)	

Die Chemie des Cl_2 spielt eher eine wichtige Rolle in der Tropopause und Stratosphäre (Solomon *et al.*, 1993; Solomon *et al.*, 1997; Keene *et al.*, 1993; Chartrand und McConnell, 2000; Engel *et al.*, 2000). In dieser Arbeit wurde die Diskussion und Untersuchung auf die Reaktionen konzentriert, die man unter troposphärischen Bedingungen beobachten kann. Die Chemie des Cl_2 kann auch eine gewisse Rolle in der Troposphäre (Singh *et al.*, 1996; Spicer *et al.*, 1998) spielen, aber man benötigt spezielle Bedingungen, wie die heterogene Reaktion $\text{N}_2\text{O}_{5\text{aerosol}} + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{ClONO}_2$ sowie die photolytische Aktivierung von ClONO_2 in der Gasphase ($\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$) (Zetzsch und Behnke, 1992; George *et al.*, 1994; George *et al.*, 1994; Erickson III *et al.*, 1999). Ganz andere photolytische Vorläufer wie CH_3Br , CCl_4 , CH_3CCl_3 , HFC-

134a(CF₃-CH₂F), CFC-113(CCl₂F-CClF₂) sind durch die Bildung von Halogenradikalen hauptverantwortlich für die Zerstörung des stratosphärischen O₃. Die **Abbildung 3.10.** zeigt eine Zusammenfassung der Hauptreaktionen der Chemie des Cl₂ unter einem polaren stratosphärischen Szenario.

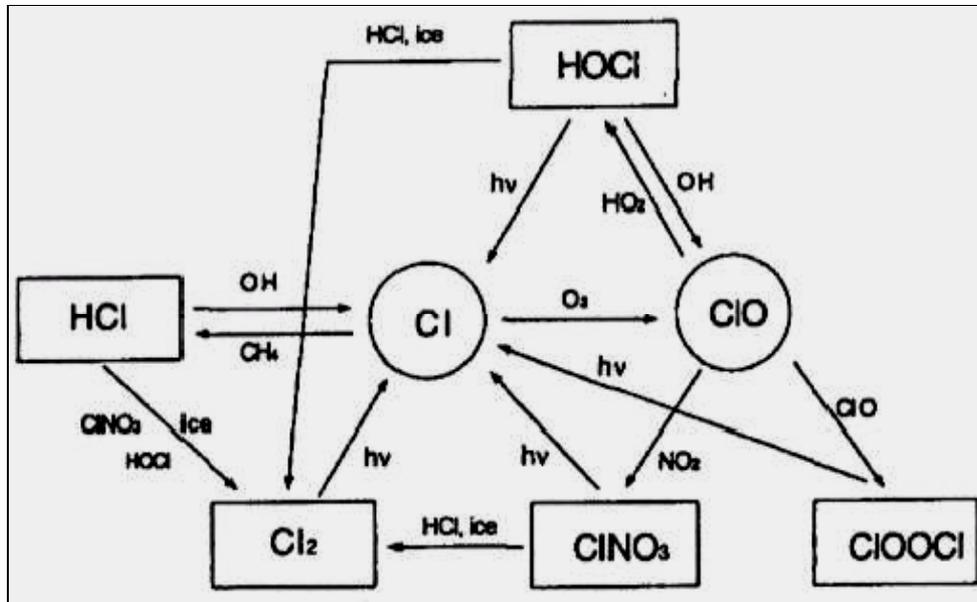


Abbildung 3.10. Zusammenfassung der Hauptreaktionen von Cl₂ Spezies unter polaren stratosphärischen Bedingungen (Quelle: Molina, 1996).

In der Stratosphäre kann man zwei verschiedenen Halogenzyklen beobachten (des Chlors und des Broms). Die **Tabelle 3.3.** zeigt eine Zusammenfassung der Hauptreaktionen beider Zyklen.

Tabelle 3.3. Zusammenfassung der Reaktionen von Brom- und Chlor-Spezies in der polaren Stratosphäre.

Zyklus des Chlors	Zyklus des Broms
$2[\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2]$	$\text{ClO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Cl} + \text{Br} + \text{O}_2$
$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOOCl}$	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
$\text{ClOOCl} + h\nu \rightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$
Netto: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	Netto: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

Die Zerstörung des Ozons ist deutlich in beiden Zyklen, wobei die Reaktionen von Cl-Atomen mit O₃ die Hauptverantwortlichen für den Ozonverbrauch in der Stratosphäre sind.

3.1.1.3. X_3^- (Br_3^- und Cl_3^-)

Die X_3^- -Spezies zeigen normalerweise eine lineare Struktur, sind aber nicht notwendigerweise symmetrisch aufgebaut, denn Moleküle können beispielsweise unterschiedliche X-X Abstände ($X = F, Cl, Br, I$) bilden, sind also in dieser Hinsicht unsymmetrisch gebaut. (Cotton und Wilkinson, 1985)

Tabelle 3.4. beschreibt die Informationen, die für die mathematische Auswertung des Gleichgewichtes des X_3^- Spezies (Raphael, 1988) benutzt wurden.

Tabelle 3.4. Reaktionen, Gleichgewichte und die mathematische Auswertung der Spektren des X_3^- Spezies.

Spezifizierung	Br_3^-	Cl_3^-
Gleichgewicht	$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$	$Cl_2 + Cl^- \rightleftharpoons Cl_3^-$
Gleichgewichtskonstante	$K = [Br_3^-] / [Br_2] \cdot [Br^-]$	$K = [Cl_3^-] / [Cl_2] \cdot [Cl^-]$
Multikomponentenanalyse	$A_j = \{\epsilon_{j1} \cdot [Br_2] + \epsilon_{j2} \cdot [Br_3^-] + \epsilon_{j3} \cdot [HOBr] + \epsilon_{j4} \cdot [BrO^-]\}d$	$A_j = \{\epsilon_{j1} \cdot [Cl_2] + \epsilon_{j2} \cdot [Cl_3^-] + \epsilon_{j3} \cdot [HOCl] + \epsilon_{j4} \cdot [ClO^-]\}d$
Interpretation der Extinktion	$A = \frac{\epsilon_{Br_3^-} \cdot K \cdot [Br^-] \cdot [Br_2]}{1 + K \cdot [Br^-]}$	$\epsilon^* = \frac{\epsilon_{Cl_2} + K_{Cl_3^-} \cdot [Cl^-] \cdot \epsilon_{Cl_3^-}}{1 + K_{Cl_3^-} \cdot [Cl^-]}$ $[Cl_2] = \frac{A + A \cdot K \cdot [Cl^-]}{\epsilon_{Cl_3^-} \cdot K_{Cl_3^-} \cdot [Cl^-]}$

3.1.1.3.1. Gleichgewicht von Br_3^-

Das Gleichgewicht von Br_3^- wurde an verschiedenen Konzentrationen von NaBr (0,01M, 0,1M, 0,5M, 0,75M und 1,0M) und Br_2 (~20 μ M) Lösungen vermessen. Ein bestimmtes Volumen einer konzentrierten Lösung von Br_2 wurde zu 250mL einer Lösung von NaBr hinzugefügt. Der pH-Wert der Lösung von NaBr und Br_2 wurde am Anfang der Untersuchung auf pH = 2,0 eingestellt, und danach wurden nach Zugabe von verschiedenen Volumina von NaOH die Spektren der Lösungen bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. In der Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichts von Br_3^- wurden zwei Hauptgleichgewichte beobachtet, die Hydrolyse von Br_2 und Br_3^- ($Br_2 + H_2O \rightarrow HOBr + Br^- + H^+$; $Br_3^- + H_2O \rightarrow HOBr + 2Br^-$) und das Gleichgewicht von Br_2 mit Br^- : $Br_2 + Br^- \rightarrow Br_3^-$.

Abbildung 3.11. zeigt die Spektren einer Lösung von Br_3^- bei verschiedenen pH-Werten und **Abbildung 3.12.** die mathematische Auswertung (Multikomponentenanalyse) von allen Spektren, die in **Abbildung 3.11.** dargestellt sind.

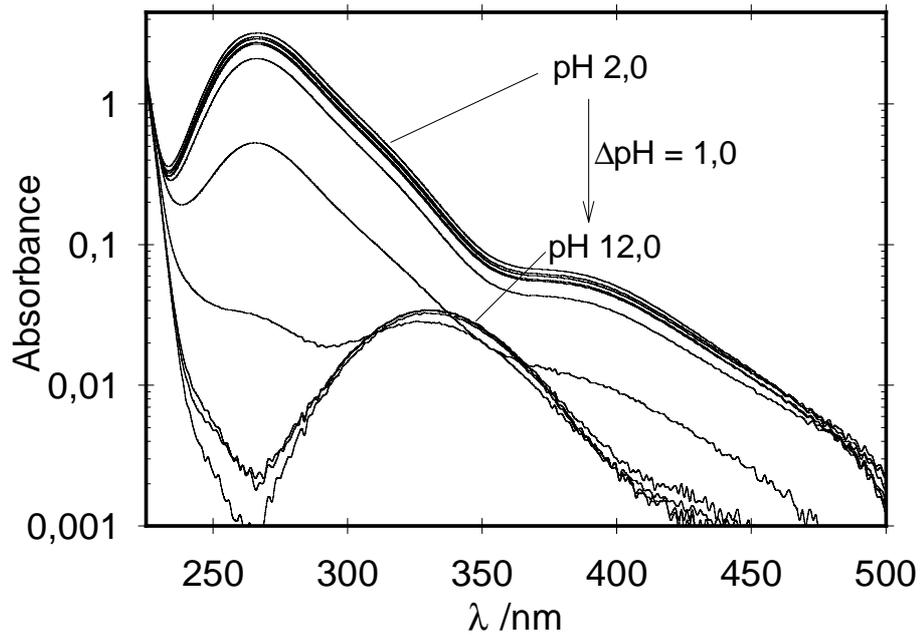


Abbildung 3.11. Spektren einer Lösung von Br_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($[\text{Br}_2]_0 = 21\mu\text{M}$ / $[\text{NaBr}]_0 = 0.1\text{M}$) bei 295K.

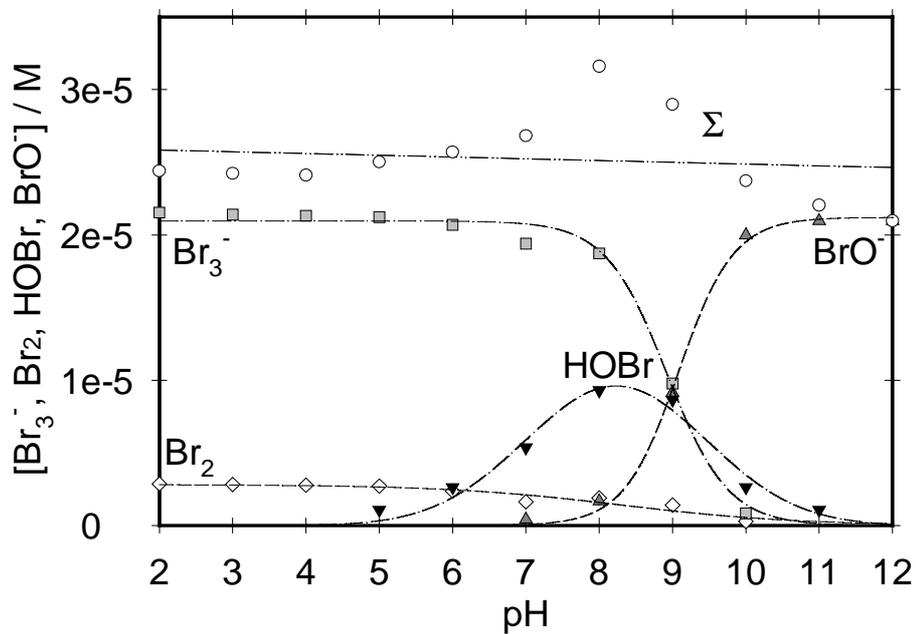


Abbildung 3.12. Gleichgewicht von Br_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($[\text{Br}_2]_0 = 21\mu\text{M}$ / $[\text{NaBr}]_0 = 0.1\text{M}$ bei 295K).

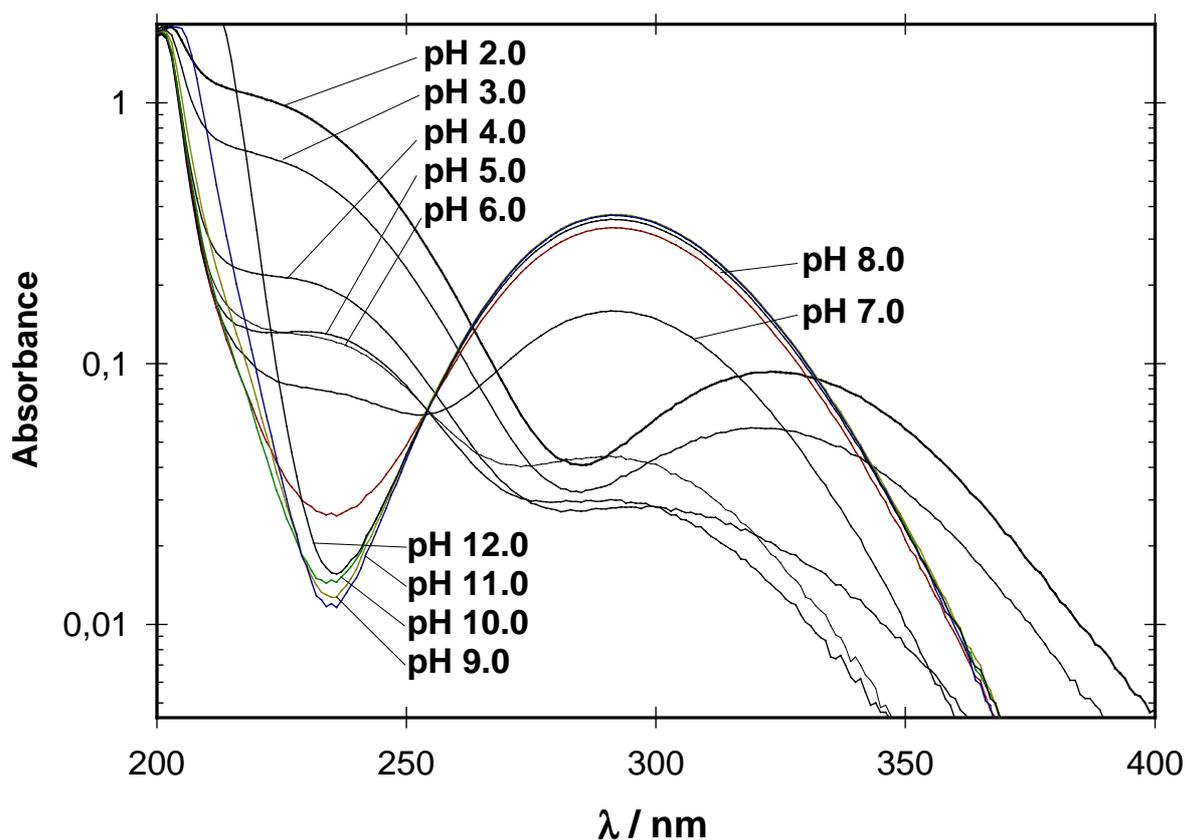
3.1.1.3.2. Gleichgewicht von Cl_3^-

Die Untersuchung des Gleichgewichts des Cl_3^- ist nachfolgend beschrieben:

- 250mL von verschiedenen Konzentrationen von NaCl (0,01M, 0,1M, 0,5M, 1,0M, 2,5M und 5,0M) wurden in 1,0M HClO_4 vorbereitet;
- eine Waschflasche wurde mit einer bestimmten Lösung von NaCl gefüllt; ca. 30-60 Minuten lang wurde 1% Cl_2 in N_2 durch der Waschflasche geleitet;
- das Gleichgewicht des Cl_3^- wurde durch Zugabe von verschiedenen Volumina von NaOH bis zum jeweils gewünschten pH-Wert beobachtet.

Abbildung 3.13. zeigt die Spektren einer Lösung von $[\text{Cl}_2]_0 = 1,3\text{mM}$ (in 1,0M HClO_4) in $[\text{NaCl}]_0 = 0,5\text{M}$ bei verschiedenen pH-Werten. Für die mathematische Auswertung muß man weitere Gleichgewichte beachten, die in diesem System vorkommen: die Hydrolyse von Cl_3^- ($\text{Cl}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$) und von Cl_2 ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$; $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}^+$) und die Bildung von Cl_3^- ($\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$).

Abbildung 3.13. Spektren einer Lösung von Cl_2 (1,3mM) in 0,5M NaCl bei 295K.



In **Abbildung 3.13.** ist die Verteilung der Konzentrationen von Cl_3^- , Cl_2 , HOCl und ClO^- bei verschiedenen pH-Werten dargestellt, wie sie sich aus der mathematischen Auswertung der Spektren in **Abbildung 3.13.** ergibt.

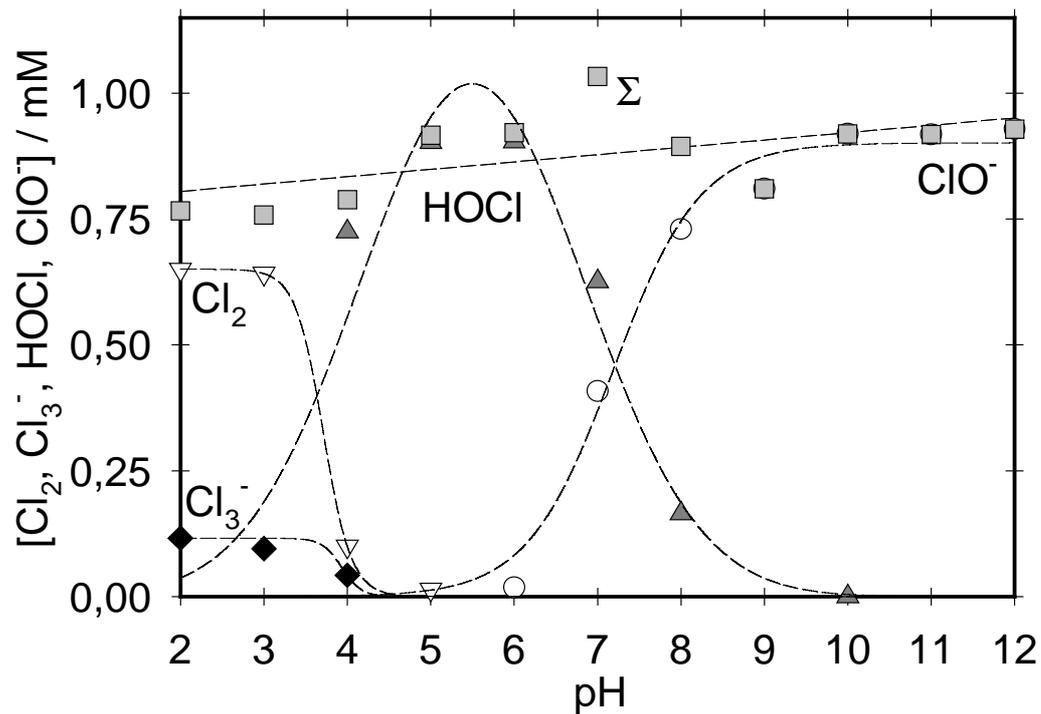


Abbildung 3.14. Gleichgewicht von Cl_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295\text{K}$).

Unterschiede zwischen der Chemie von Cl_3^- und von Br_3^- sind in **Tabelle 3.5.** zusammengefaßt.

Tabelle 3.5. Unterschiede zwischen der Chemie von Br_3^- und Cl_3^- im Hinblick auf das Gleichgewicht.

Br_3^-	Cl_3^-
<ul style="list-style-type: none"> • Br_3^- bildet sich bei $\text{pH} < 9,0$ • Br_3^- kommt sowohl unter einem Meeres-Szenario als auch in einen Aerosolsystem vor 	<ul style="list-style-type: none"> • Cl_3^- bildet sich bei $\text{pH} < 4,0$ • Cl_3^- bildet sich nur unter Aerosolbedingungen (d.h. hohe Salzkonzentration und niedriger pH-Wert)

3.1.1.4. XY und XY₂⁻ (BrCl und BrCl₂⁻)

Die BrCl Lösungen ($\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{BrCl}$) wurden aus einem Gemisch von Br₂- und Cl₂-Lösungen zubereitet. Zuerst wurden die Lösungen von Cl₂ in 0,1M oder 1,0M HClO₄ (in einer Waschflasche) hergestellt und danach wurde ein bestimmtes Volumen von Br₂ zu der Cl₂-Lösung hinzugefügt. Die Lösungen von BrCl₂⁻ wurden aus einer Lösung von BrCl erhalten. Das Gleichgewicht BrCl/BrCl₂⁻ wurde nicht bei verschiedenen pH-Werte untersucht, weil das Ziel dieses Experiments die Bildung des BrCl₂⁻ im Gleichgewicht $\text{BrCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$ ist.

Die mathematische Auswertung der spektrophotometrischen Analyse ist in der Gleichung (20) beschrieben:

$$A_j = \{ \epsilon_{j1} \cdot [\text{Br}_2] + \epsilon_{j2} \cdot [\text{Cl}_2] + \epsilon_{j3} \cdot [\text{BrCl}] + \epsilon_{j4} \cdot [\text{HOCl}] + \epsilon_{j5} \cdot [\text{ClO}^-] \} d \quad (20)$$

Abbildung 3.15. zeigt die Spektren einer Lösung von BrCl (0,5mM Br₂ + 0,9 mM Cl₂) bei verschiedenen pH-Werten (pH 2,0 – 6,0).

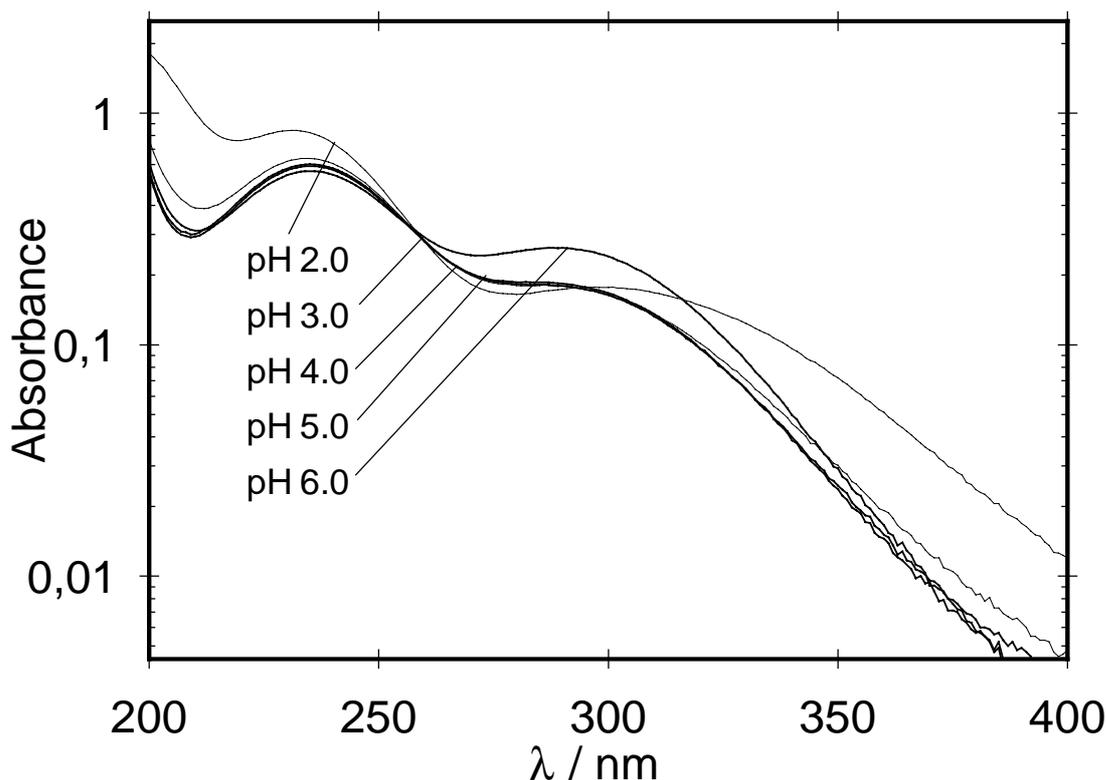


Abbildung 3.15. Spektren einer gemischten Lösung von Br₂ (0,5mM) und Cl₂ (0,9mM) bei 295K.

Abbildung 3.16. zeigt die Spektren von HOCl/CIO⁻ im Gleichgewicht.

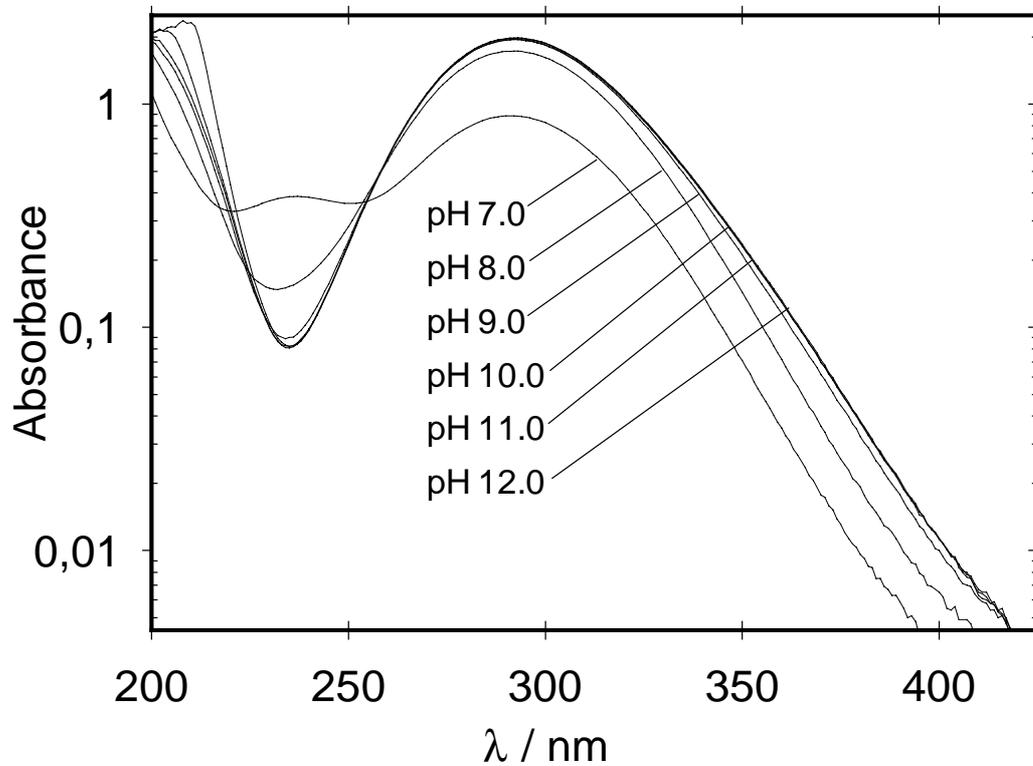


Abbildung 3.16. Spektren einer Lösung, die ein Gemisch einer Lösung von Br₂ und Cl₂ bei pH = 7,0 – 12,0 (bei 295K) enthält.

Die **Abbildung 3.17.** zeigt das Gleichgewicht von BrCl bei unterschiedlichen pH-Werten. (BrCl = 0,5mM Br₂ + 0,9mM Cl₂ bei 295K), wobei die Konzentration von allen Spezies nach **Gleichung (20)** berechnet wurde.

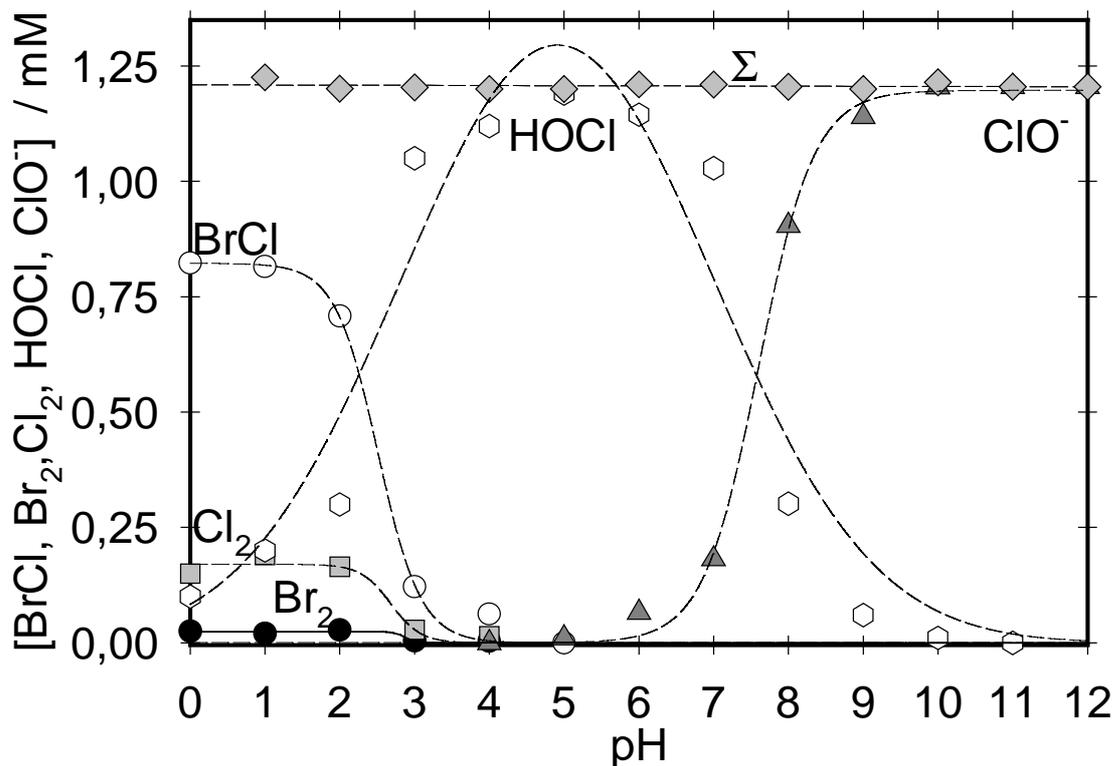


Abbildung 3.17. Das Gleichgewicht von BrCl bei unterschiedlichen pH-Werten (BrCl = 0,5mM Br₂ + 0,9mM Cl₂ bei 295K).

Bei der Untersuchung des Gleichgewichts von BrCl wurde folgendes beobachtet:

- BrCl bildet sich nur bei pH < 4,0;
- Wenn der pH-Wert < 2,0 ist, kann sich BrCl bilden sowie ein Gleichgewicht Flüssig- → Gasphase (BrCl_{aq} → BrCl_{gas}) einstellen;
- Wenn sich BrCl in Gasphase bildet, kann eine Photolyse von BrCl geschehen, und die Produkte sind Br- und Cl-Atome (BrCl + hν → Br + Cl). (Fickert *et al.*, 1999)

Für die Untersuchung des Gleichgewichtes von BrCl₂⁻ wurden verschiedene Anfangskonzentrationen von BrCl benutzt, und zwei Beispiele davon werden in den **Abbildungen 3.18.** und **3.19.** gezeigt.

Die Konzentration von BrCl_{aq} (in Flüssigphase) (BrCl + Cl⁻ ⇌ BrCl₂⁻) wurde nach **Gleichung (21)** berechnet:

$$[\text{BrCl}]_{\text{aq}} = \frac{\text{Extinktion}}{\epsilon_{\text{BrCl}} + \epsilon_{\text{BrCl}_2^-} \cdot K \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (21)$$

In **Abbildung 3.18.** sieht man die Bildung von BrCl_2^- , wobei $\text{BrCl} = (0,5\text{mM Br}_2 + 0,6\text{mM Cl}_2)$ in $1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$ bei 295K . Die Konzentration von NaCl wurde von $0,27\text{mM}$ bis zu $5,0\text{M}$ variiert.

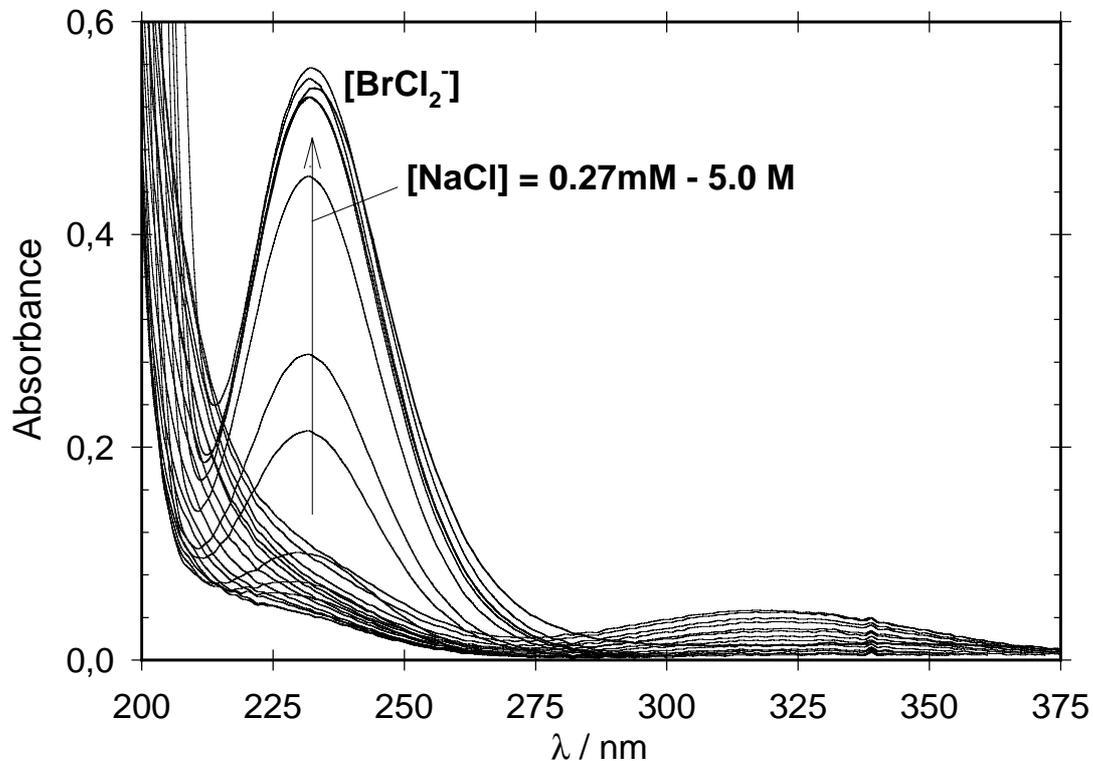


Abbildung 3.18. Spektren von BrCl_2^- nach Zugabe von verschiedenen Konzentrationen von NaCl ($0,27\text{mM} - 5,0\text{M}$) zu einer Lösung von BrCl ($[\text{BrCl}] = 0,5\text{mM Br}_2 + 0,6\text{mM Cl}_2$).

Die **Abbildung 3.19.** zeigt die Spektren von BrCl_2^- , die bei einer Anfangskonzentration von ($\text{BrCl} = 0,75\text{mM Br}_2 + 0,75\text{mM Cl}_2$; $[\text{BrCl}] = 1,5\text{mM}/1,0\text{M HClO}_4$) beobachtet werden, wobei $8,7\text{mM} - 5,0\text{M NaCl}$ bei 295K hinzugefügt wurden.

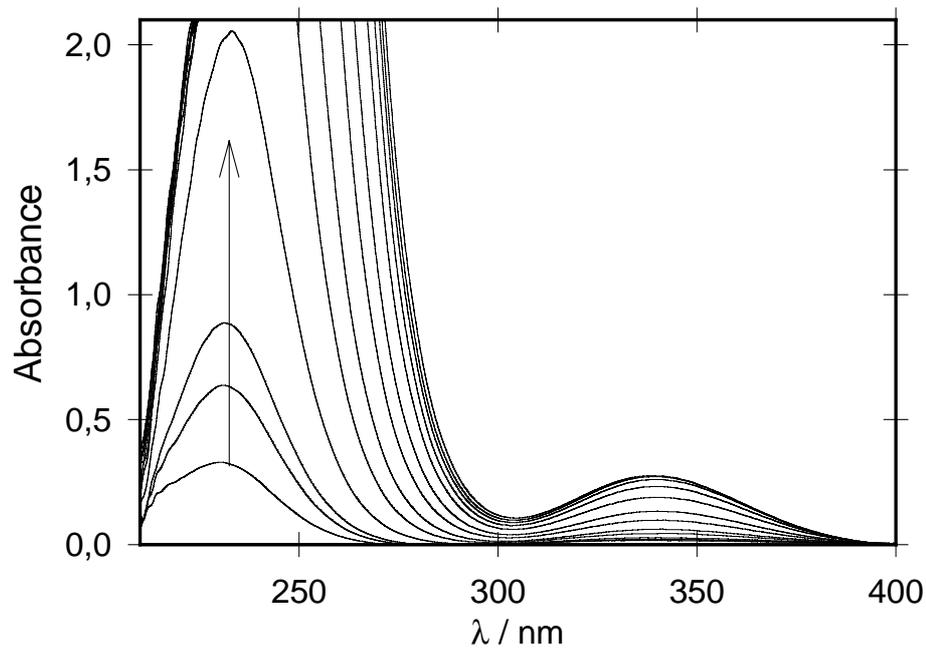


Abbildung 3.19. Bildung von BrCl_2^- von (1.5mM BrCl + 1.4mM – 5.0M NaCl).

Das Gleichgewicht $\text{BrCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration ist in **Abbildung 3.20.** dargestellt, wobei der Verbrauch von BrCl und die Bildung von BrCl_2^- beobachtet werden können.

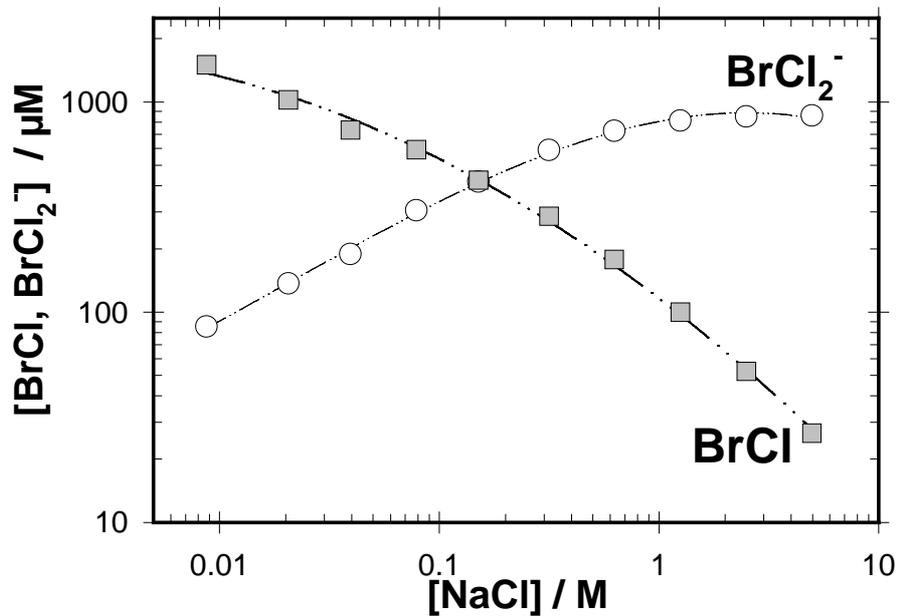


Abbildung 3.20. Abhängigkeit von BrCl und BrCl_2^- von der NaCl-Konzentration bei $T = 295\text{K}$ (1.0M HClO_4).

3.1.1.5. Gleichgewicht von X_2Y (Br_2Cl)

Für die Herstellung der Lösungen von Br_2Cl wurde zuerst eine Lösung von NaCl bei pH 2,0 vorbereitet und danach wurde ein bestimmtes Volumen von Br_2 hinzugefügt, um das Gleichgewicht $Br_2 + Cl^- \rightleftharpoons Br_2Cl^-$ zu beobachten.

$$A_j = \{\epsilon_{j1} \cdot [Br_2] + \epsilon_{j2} \cdot [Br_2Cl^-] + \epsilon_{j3} \cdot [HOBr] + \epsilon_{j4} \cdot [BrO^-]\}d \quad (22)$$

Abbildung 3.21. zeigt die Spektren von einem Gemisch (2,1mM Br_2 + 10mM NaCl) bei verschiedenen pH-Werten, wobei nach **Gleichung (22)** die Konzentration jeder Spezies ausgewertet wurde.

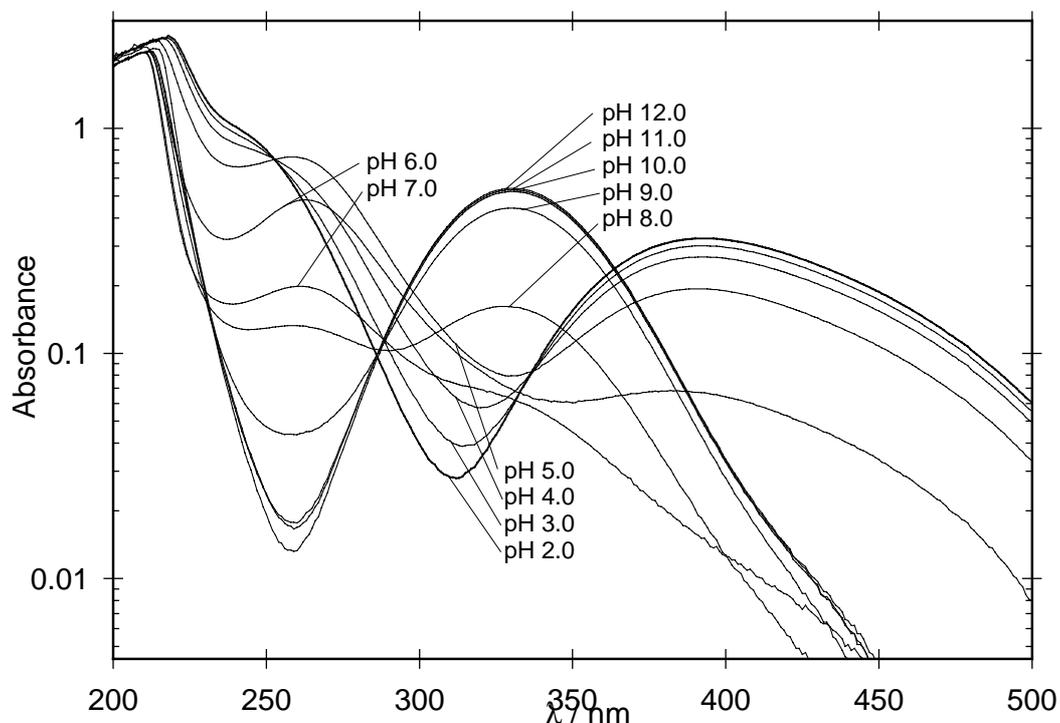


Abbildung 3.21. Spektren einer Lösung von Br_2Cl^- (2,1mM Br_2 + 10mM NaCl) bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295K$).

Abbildungen 3.22. und **3.23.** zeigen das Gleichgewicht von Br_2Cl^- bei verschiedenen pH-Werten, wobei zwei verschiedene Temperaturen (295 und 263K) sowie zwei verschiedene Konzentrationen von NaCl (0,1M und 5,0M) benutzt wurden.

Die hohe Salzkonzentration (5,0M NaCl) bei $-10^\circ C$ entspricht einer Simulation typischer troposphärischer Bedingungen, wobei hier die Löslichkeit von Br_2 in NaCl als Funktion der Temperatur und Ionenstärke gezeigt wird.

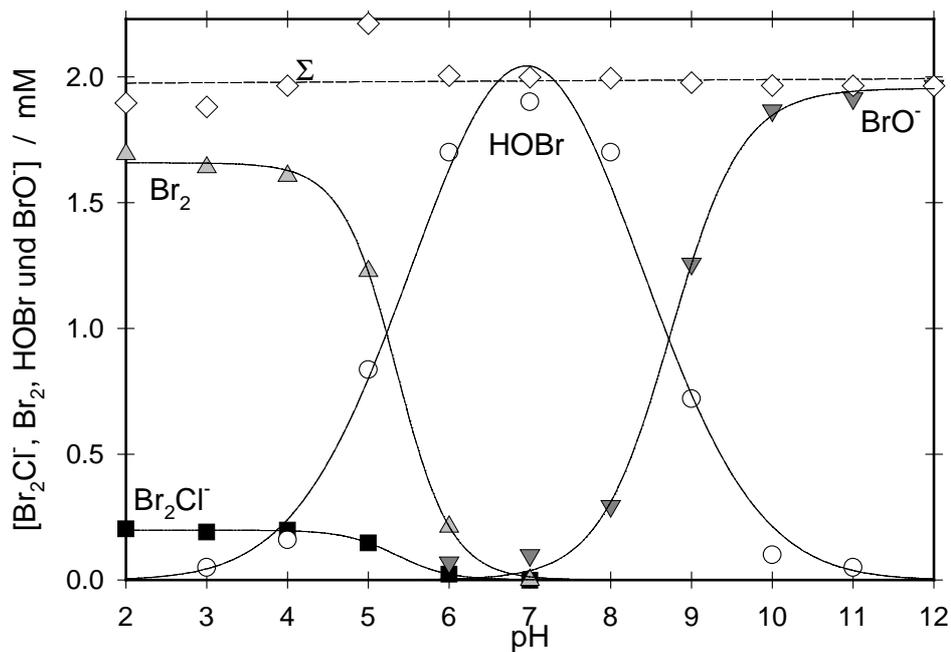


Abbildung 3.22. Auswertung der Spektren der **Abbildung 3.21** $[\text{Br}_2\text{Cl}^-] = 2,1\text{mM Br}_2$ + 10mM NaCl bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295\text{K}$)

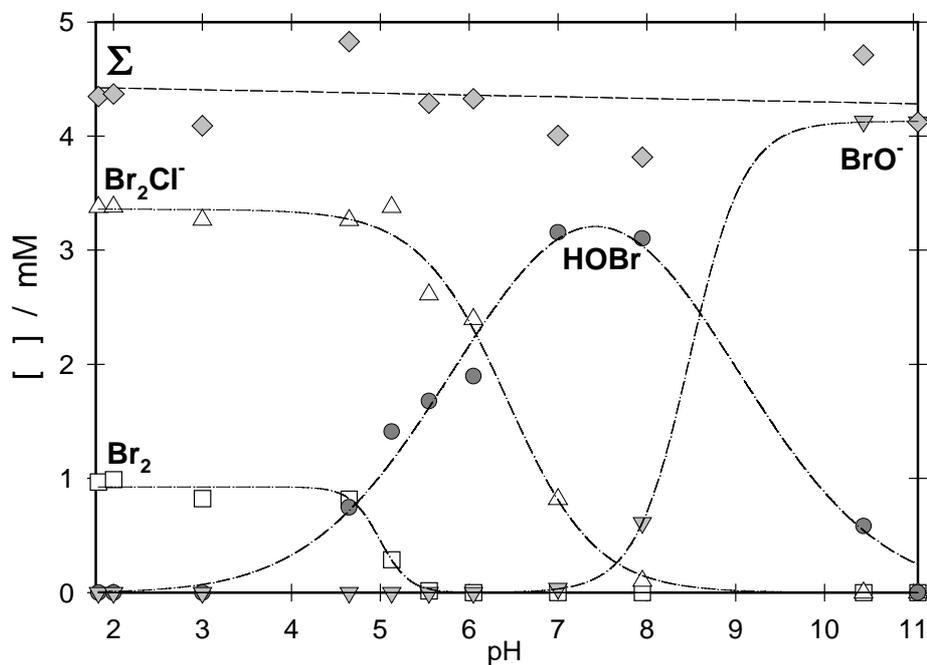


Abbildung 3.23. Gleichgewicht von Br_2Cl^- in 5,0M NaCl bei -10°C .

Für die Untersuchung des Gleichgewichts von Br_2Cl^- sieht man deutlich eine pH-Abhängigkeit der Bildung von Br_2Cl^- , das sich bei $\text{pH} < 5,0$ bildet. Das bedeutet, dass Br_2Cl^- vermutlich nur unter sehr speziellen, troposphärischen Bedingungen bildet, beispielsweise in einem Aerosolsystem. Die Temperaturabhängigkeit und besonders die Salzkonzentration spielen eine wichtige Rolle. Dies wird deutlich, wenn man bei niedriger Temperatur (-10°C) und bei hohen Salzkonzentrationen untersucht (siehe **Abbildung 3.23**). Br_2Cl^- kann natürlich auch eine wichtige Komponente in der troposphärischen Halogenaktivierung sein, denn:

- Br_2Cl^- kann auch aus der Reaktion $\text{BrCl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2\text{Cl}^-$ stammen;
- Br_2Cl^- kann freies Br_2 in der Flüssigphase aus dem Gleichgewicht $\text{Br}_2\text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{Br}_{2\text{aq}} + \text{Cl}^-$ bilden;
- $\text{Br}_{2\text{aq}}$ kann zur Gasphase transportiert und dort photolysiert werden ($\text{Br}_{2\text{gas}} + h\nu \rightarrow 2\text{Br}$) wobei die Br-Atome weiter mit O_3 reagieren (Abbat und Waschewsky, 1998).

Tabelle 3.6 zeigt eine Zusammenfassung aller Gleichgewichte, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Tabelle 3.6. Vergleich zwischen Literaturwerten und den Gleichgewichtskonstanten, die in dieser Arbeit erhalten wurden.

Gleichgewichte	$K_{\text{Literatur}} / \text{M}^{-1}$	$K_{\text{diese Arbeit}} / \text{M}^{-1}$
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$2,0 \cdot 10^9 \text{M}^2^{(1a)}$ $6,1 \cdot 10^9 \text{M}^2^{(2a)}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{M}^2$
$\text{HOBr} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	$2,3 \cdot 10^{-9(1b)}$ $2,6 \cdot 10^{-9(2b)}$ $1,6 \cdot 10^{-9(3b)}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$
$\text{HOCl} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$2,9 \cdot 10^{-8(1c)}$ $3,4 \cdot 10^{-8(2c)}$ $3,4 \cdot 10^{-8(3c)}$ $3,2 \cdot 10^{-8(4c)}$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \Leftrightarrow \text{Br}_3^-$	$16,1^{(1d)}$ $16^{(2d)}$	$20,1 \pm 0,1$
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{Cl}_3^-$	$0,18^{(1e)}$ $0,19^{(2e)}$	$0,2 \pm 0,01$
$\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \Leftrightarrow 2\text{BrCl}$	$7,6 \cdot 10^{-3(1f)}$	$(7,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
$\text{BrCl} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{BrCl}_2^-$	$6,0^{(1g)}$ $3,8^{(2g)}$	$6,0 \pm 0,1$
$\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{Br}_2\text{Cl}^-$	$1,3^{(1h)}$ $1,4^{(2h)}$	$1,1 \pm 0,1$

^(1a)Beckwith *et al.*, 1996 ($\mu = 0$ bei $20,4^\circ\text{C}$); ^(2a)Beckwith *et al.*, 1996 ($\mu = 1,0\text{M}$ bei $20,4^\circ\text{C}$);
^(1b)Kotrly und Sucha, 1985; ^(2b)Liu und Margerum, 2001; ^(2c)Haag und Hoigné, 1983; ^(1c)Kotrly und Sucha, 1985; ^(2c)Liu und Margerum, 2001; ^(3c)Lin und Pehkonen, 1999; ^(4c)Pourbaix, 1966;
^(1d)Wang *et al.*, 1994; ^(2d)Bell und Pring, 1966; ^(1e)Wang *et al.*, 1994; ^(2e)Zimmerman und Strong, 1956; ^(1f)Barlett und Margerum, 1999; ^(1g)Wang *et al.*, 1994; ^(2g)Liu und Margerum, 2001;
^(1h)Wang *et al.*, 1994; ^(2h)Bell und Pring, 1966.

3.1.2. Schwefelspezies (pK_s -Wert)

Die Dissoziationsgleichgewichte von MSIA ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_2^- + \text{H}^+$) und MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{H}^+$) wurden in dieser Arbeit in Hinblick auf den pK_s -Wert untersucht. Der pK_s -Wert wurde aus einer spektrophotometrischen Untersuchung erhalten. Die **Gleichungen (23)** und **(24)** zeigen, wie die Dissoziation von MSIA und MSA berechnet wird:

$$\text{pH} = pK_{s\text{MSIA}} + \lg [\text{MSIA}^-]/[\text{MSIA}] \quad (23)$$

$$\text{pH} = pK_{s\text{MSA}} + \lg [\text{MSA}^-]/[\text{MSA}] \quad (24)$$

Die Gesamtkonzentration von MSIA und MSA kann man wie folgt beschreiben: $c_s = [\text{MSIA}]$ und $c_s = [\text{MSA}]$. MSIA und MSA wurden titriert, wenn der Neutralisationsgrad mit α bezeichnet wird ($\alpha = [\text{MSIA}^-]/c_s$ oder $\alpha = [\text{MSA}^-]/c_s$), so drückt $(1 - \alpha)$ den Bruchteil der restlichen freien Säure aus ($1 - \alpha = [\text{MSIA}]/c_s$, oder $1 - \alpha = [\text{MSA}]/c_s$). Durch Einsetzen in die **Gleichungen (23)** und **(24)** ergibt sich

$$\text{pH} = pK_s + \lg (\alpha / (1 - \alpha)) \quad (25)$$

Die Abhängigkeit des pH-Werts vom Neutralisationsgrad α , der der Menge der zugegebenen Base proportional ist, wird graphisch durch eine sogenannte Titrationskurve (**Gleichung (25)**) dargestellt. Die Kurven wurden direkt als experimentellen Daten dargestellt, wobei die Menge der zugegebenen Base gegen den gemessenen pH-Wert aufgetragen wurde (siehe **Abbildung 3.26.**). Der pH-Wert wurde potentiometrisch bestimmt (siehe **2.2.1**). Wenn der Logarithmus von $[\alpha / (1 - \alpha)]$ gleich Null ist, bedeutet dies, dass der pH-Wert der Lösung gleich den pK_s -Wert ist, oder, dass die Wasserstoffionenkonzentration gleich der Dissoziationskonstante der untersuchten Säure ist (Brdicka, 1965). Der pK_s -Wert wurde für MSIA ($pK_{s\text{MSIA}} = 2,0$) und für MSA ($pK_{s\text{MSA}} \cong 1,0$) erhalten (Barcellos da Rosa *et al.*, 2001a).

3.1.2.1. Der pK_s -Wert von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ (MSIA)

Die **Abbildung 3.24.** zeigt die verschiedenen Spektren von MSIA bei unterschiedlichen pH-Werten. In diesen Fall wurde der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von verschiedenen Mengen von MSA verändert. Da MSA kaum in Flüssigphase absorbiert und im Gegensatz zu HClO_4 keine oxidierenden Eigenschaften besitzt, wurde diese Säure zur Einstellung des pH-Werts von MSIA auf niedrige pH-Werte benutzt. Für höhere pH-Werte wurde MSIA mit NaOH titriert, und aus **Abbildung 3.1.2.1.** wurde der α -Koeffizient erhalten. Als Nachweiswellenlänge der Auswertung wurde jeweils 203nm verwendet. In Vergleich mit anderem Literaturwerten (Babbs und Gale, 1987) ist der pK_s -Wert von MSIA ($pK_s = 2,0$) plausibel.

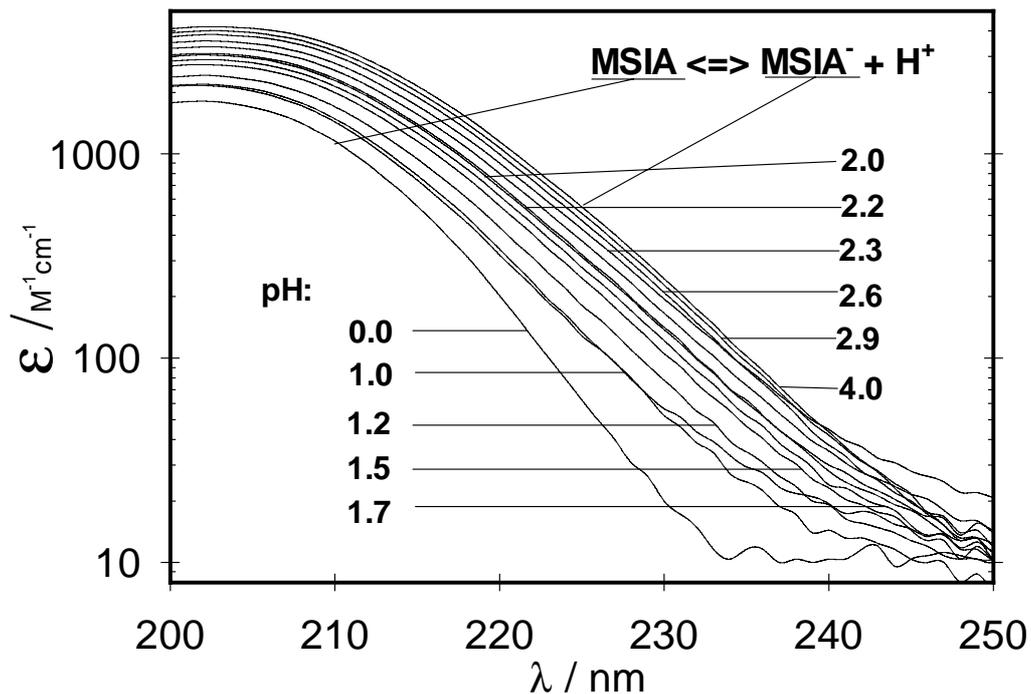


Abbildung 3.24. Spektren von MSIA (0,25mM) in MSA bei verschiedenen pH-Werten. Der α -Koeffizient wurde aus dem Extinktionskoeffizienten bei 203nm ausgewertet.

3.1.2.2. Der pK_s -Wert von CH_3SO_3H (MSA)

Für die Untersuchung des pK_s -Werts von MSA wurde eine Lösung von 0,1M MSA vorbereitet, zu der verschiedene Volumina von NaOH bis zum gewünschten pH-Wert zugegeben wurde. Für die niedrigen pH-Werte wurden höherkonzentrierte Lösungen von MSA benutzt und die Spektren aufgenommen.

In der **Abbildung 3.25.** sieht man die Spektren von MSA bei verschiedenen pH-Werten, wobei der Extinktionskoeffizient von MSA bei 200nm für die Bestimmung des α -Koeffizienten benutzt wurde. Der Literaturwert $pK_{s\ MSA} = -4,3$ (March, 1992) zeigt einen wesentlich niedrigeren pK_s -Wert für MSA, der aber nur berechnet wurde und nicht gemessen, wie in dieser Arbeit.

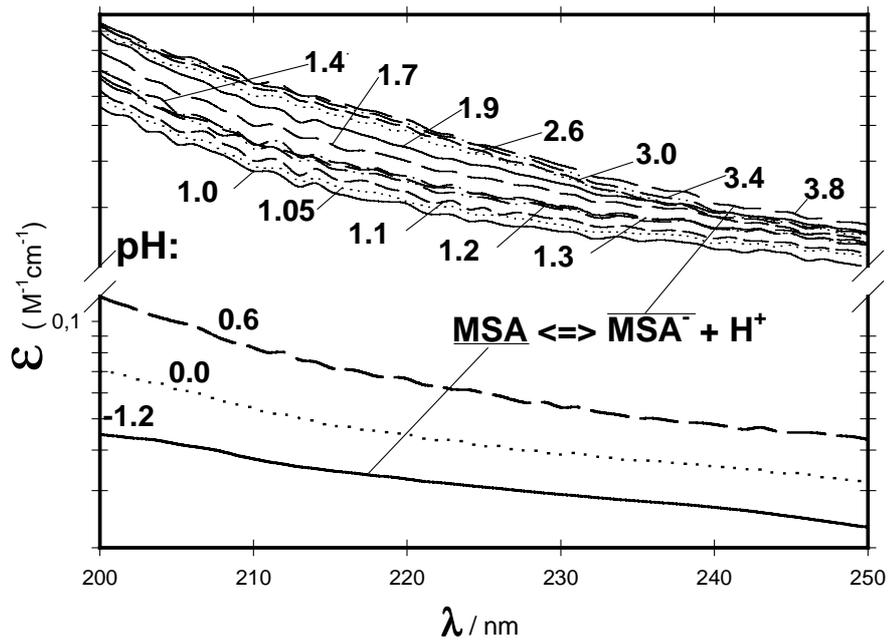


Abbildung 3.25. Spektren von MSA bei verschiedenen pH-Werten. Der α -Koeffizient wurde aus dem bei 200 nm beobachteten Extinktionskoeffizienten von MSA berechnet.

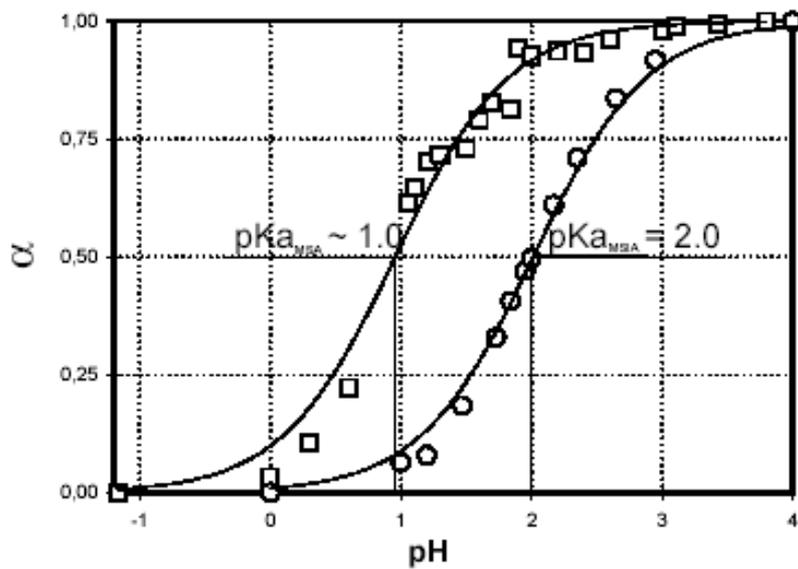


Abbildung 3.26. Dissoziationsgleichgewichte von MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{H}^+$) ($\text{pKs} \sim 1,0$) und MSIA ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_2^- + \text{H}^+$) ($\text{pKs} = 2,0$).

3.2. Heterogenes Gleichgewicht von CH_3SCH_3

Die atmosphärische Oxidation von CH_3SCH_3 (DMS) spielt eine wichtige Rolle in der Natur, wenn man beispielsweise die klimatischen Auswirkungen der DMS-Oxidationsprodukte auf die Wolkenbildung, das globale Strahlungsbudget, die Beiträge der möglichen heterogenen Reaktionen von DMS unter troposphärische Bedingungen, die Deposition von Säuren, die Bildung von Aerosolen und das Strahlungsgleichgewicht der Erde bedenkt (Charlson *et al.*, 1987; Chin *et al.*, 1996; Neubauer *et al.*, 1996; Sciare *et al.*, 2000).

Die DMS-Einflüsse über dem Ozean (DMS-Transport oder der Übergang von der Oberfläche des Ozeans in die Gasphase) und der meteorologische Einfluß von DMS auf die heterogenen Reaktionen in der Troposphäre ist eingehend in der Literatur beschrieben (Jodwalis *et al.*, 2000).

Die Untersuchung des Gleichgewichts von DMS (Henry-Konstante) kann mit einem heterogenen Strömungsreaktor („Wetted-Wall Flow Tube“ - WWFT) auf eine ähnliche Weise simuliert werden, wie das heterogene Gleichgewicht ($\text{Gas} \rightarrow \text{Flüssig}$) von DMS, daß sich auch in der Atmosphäre einstellt (Sander, 1996).

3.2.1. Henry-Konstante von DMS

Die Untersuchung des Gleichgewichts $\text{Gas} \rightarrow \text{Flüssig}$ von CH_3SCH_3 wurde im Abschnitt 2.3.2.2. **Henry-Konstante von DMS** beschrieben.

Die Henry-Konstante von DMS wurde durch Messung der Aufnahme von DMS_{gas} auf H_2O oder auf NaCl ($\text{DMS}_{\text{gas}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{DMS}_{\text{gas}} \rightarrow 1,0\text{M}$ oder $4,0\text{M}$ NaCl) bestimmt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und Kontaktzeiten von DMS_{gas} mit der Oberfläche der Flüssigkeit im Strömungsreaktor (WWFT) gemessen.

Die **Abbildung 3.27.** zeigt Spektren von DMS_{gas} während der Aufnahme in H_2O im Strömungsreaktor (strichpunktierte Kurven) und ohne Aufnahme in den Wasserfilm, direkt zum Detektor geleitet (durchgezogene Kurven) bei 274,4K; wobei die Quelle von DMS_{gas} 400mL einer 1,0mM DMS-Lösung in einer Waschflasche ist. Ein Luftstrom wird durch die Waschflasche geleitet und trägt DMS_{gas} entweder zum Strömungsreaktor oder direkt zum Detektor (siehe **Abbildung 2.9.**). Eine zeitliche Abnahme der DMS-Konzentration wird durch die Abreicherung im DMS-Vorrat der Waschflasche bewirkt, die durch diese alternierende Messung berücksichtigt werden kann.

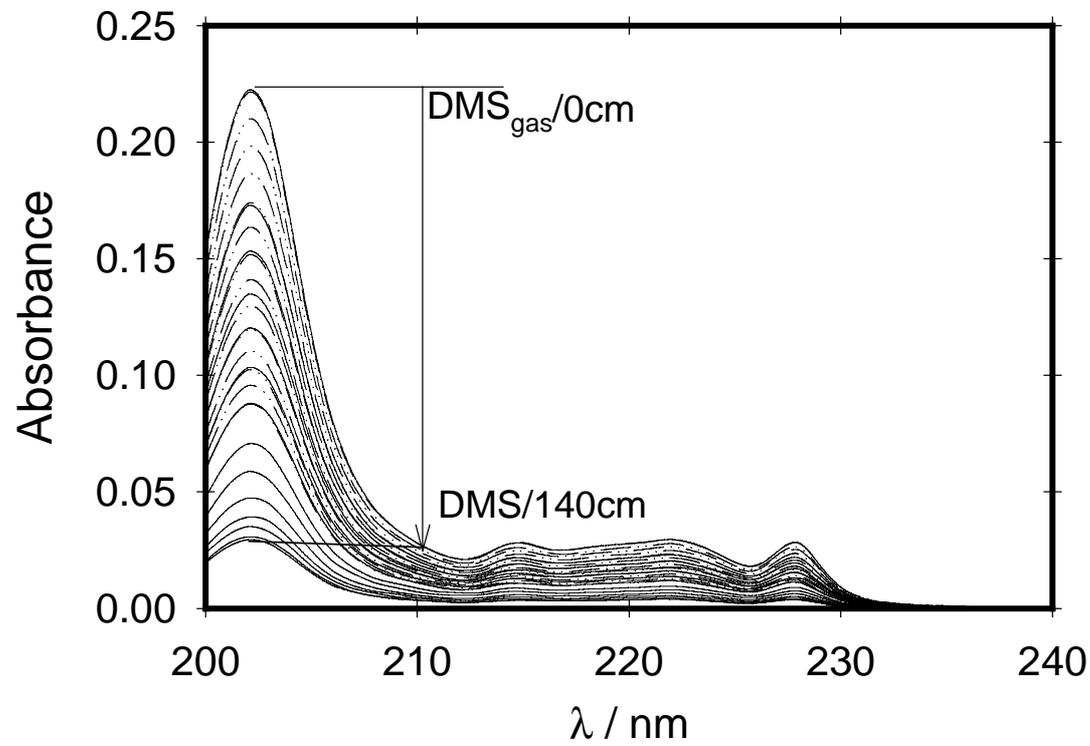


Abbildung 3.27. Spektren von DMS_{gas} während der Aufnahme von DMS auf einem Wasserfilm (bei 274,4K) im Strömungsreaktor (durchgezogene Kurven) und ohne Passieren des Reaktors (strichpunktierte Kurven). Die Kontaktzeiten wurden bei verschiedenen Kontaktlängen im Strömungsreaktor (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100, 120 und 140 cm) aufgenommen.

In **Abbildung 3.28.** wird der interpolierte Verbrauch von DMS_{gas} (Kreise) durch die Aufnahme (siehe **Abbildung 3.27.**) mit einer numerischen Modellrechnung verglichen (Softwarepaket FACSIMILE, AEA Technology, 1994, gestrichelte Kurve). Die Modellrechnung beschreibt die radiale Diffusion in der Gasphase und im Flüssigkeitsfilm des Strömungsreaktors, wobei im Modell 50 zylindrische ineinandergeschachtelte Schalen verwendet werden.

Die mathematische Beschreibung der Modellrechnung ist im **Anhang A** zu finden.

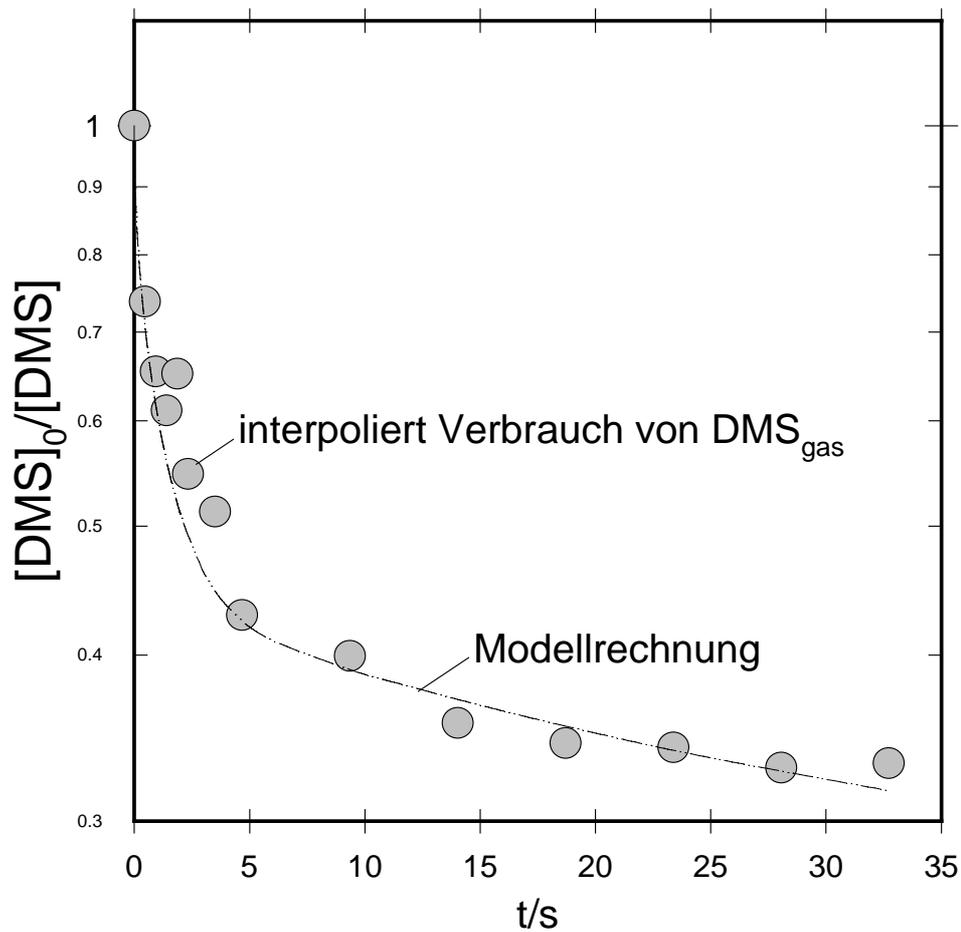


Abbildung 3.28. Das Gleichgewicht von DMS_{gas} auf Wasser bei 274,4K, wobei die Punkte den interpolierten Verbrauch von DMS_{gas} (siehe **Abbildung 3.27.**) darstellen und die Kurve die Modellrechnung unter Berücksichtigung der radialen Diffusion von DMS im Strömungsreaktor.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Henry-Konstante von DMS (auf bidestilliertem Wasser, 1,0M und 4,0M NaCl) dieser Arbeit ist in Tabelle 3.7. zu finden.

Tabelle 3.7. Zusammenfassung der Henry-Konstanten von DMS aus der vorliegenden Arbeit.

[NaCl] /M	T/K	H / M·atm ⁻¹
0 (in H ₂ O)	274,4	2,2±0,5
	383,4	1,5±0,3
	291	0,7±0,2
	303,4	0,6±0,1
	313,4	0,3±0,1
1,0	275,7	1,6±0,4
	291	0,8±0,1
	313	0,3±0,2
4,0	275,7	0,4±0,1
	291	0,2±0,05

Die experimentellen Daten aus **Tabelle 3.7.** sind zum Vergleich mit anderen Literaturwerten in **Abbildung 3.29** graphisch dargestellt. NaCl ist nicht nur die Hauptkomponente des Meersalz-Aerosols ([Cl⁻] = 550mM in Meerwasser; Jaenicke, 1988) sondern auch auf der globalen Skala dominierend (NaCl trägt ca. 60% zur natürlichen Quelle der Aerosolpartikel bei und stellt einen Anteil von 40-60% der gesamte Aerosolmasse der Natur, Pruppacher and Klett, 1997). Die Löslichkeit von DMS wurde demgemäß in verschiedenen Konzentrationen von NaCl gemessen, die höchste Konzentration wurde in dieser Arbeit verwendet.

Die Messung der Henry-Konstante bei hohen Ionenstärken (4.0M NaCl) ist wichtig, da Aerosole meist Lösungen mit einer extrem hohen Molalität sind (NaCl ≥ 10 Mol/kg) (Tang, 1997). An die Henry-Konstanten der vorliegenden Arbeit wurde **Gleichung (26)** angepasst:

$$(\ln H)^{-1} = -a \cdot T + b \cdot \mu^2 + c \cdot \mu \cdot T^{-1} + d \quad (26)$$

wobei die Konstanten $a = -4061 \pm 318$; $b = 0,052 \pm 0,030$; $c = 50,9 \pm 27,0$ und $d = 14,0 \pm 1,1$ erhalten wurden. Verwendung einer linearen Abhängigkeit ($b \cdot \mu$) anstelle der quadratischen ($b \cdot \mu^2$) von der Ionenstärke (oder auch zusätzliche zu der quadratischen) ergab keine signifikante Verbesserung der Anpassung.

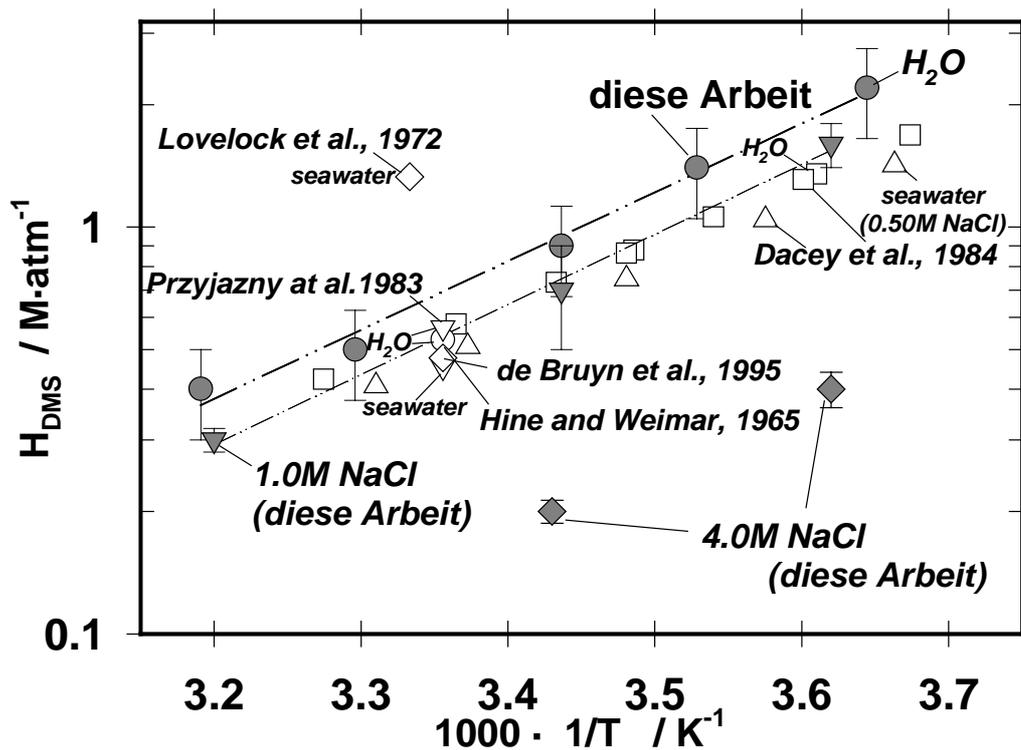


Abbildung 3.29. Henry-Konstanten dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten.

Ein Vergleich mit den Literaturwerten zeigt, dass die Daten dieser Arbeit nahezu einen Faktor 3 niedriger liegen als die Daten von Lovelock *et al.*, 1972, sowie 30% höher als die Daten von Hine und Weimar, 1965, Przyani *et al.*, 1983, Dacey *et al.*, 1984, und von de Bruyn *et al.*, 1995, wobei die Abhängigkeit von der Molalität bestätigt wurde (bei Dacey *et al.*, 1984 und de Bruyn *et al.*, 1995) sowie die Abhängigkeit von der Temperatur.

Trotz experimenteller Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Konzentration von DMS in der Gasphase (die für die Messung von DMS verwendete Wellenlänge von 202 nm liegt nahe an der nutzbaren Grenze des Spektrophotometers für kurze Wellenlängen, die durch Streulicht, schwache Lampenintensität und die beginnende Absorption von Sauerstoff gegeben ist, siehe Alebic-Juretic *et al.*, 1991), sind die Daten dieser Arbeit noch recht zufriedenstellend.

Die Henry-Konstante steht im direkten Zusammenhang mit dem Gleichgewicht von Spurengasen in der Wolkenchemie und bestimmt Aerosolbildung und Aerosolwachstum. Die Unsicherheiten der Modellrechnungen bei hohen Salzkonzentrationen werden durch die vorliegende Arbeit verringert.

Die Laborsimulation des Transportes und der Reaktion eines Moleküls wie DMS in der Flüssigphase ist der erste Schritt für ein Verständnis der möglichen chemischen Effekte auf dieses heterogene System und auch warum enorme tages- und jahreszeitliche Veränderungen der Konzentration von DMS auf der Meeresoberfläche beobachtet werden.

Eine Bestimmung der Henry-Konstante von DMS ist auch wegen der Auswirkung (Crutzen und Lawrence, 2000) auf das Auswaschen von Luftverunreinigungen durch Niederschläge während des Ferntransports der Spurengase und der Auswirkungen auf die Meteorologie im Hinblick auf den globalen Treibhauseffekt notwendig.

Kapitel 4. Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit gliedern sich in zwei Teile, heterogene ($O_3 + \text{DMS/NaCl}$ und $O_3 + \text{NaBr}$) und homogene Reaktionen ($O_3 + \text{NaBr}$ und $\text{HOBr} + \text{DMS}$, DMSO , MSIA und MSA).

4.1. Heterogene Untersuchung

Die heterogene kinetische Untersuchung entspricht der experimentellen Simulation eines heterogenen Prozesses, wie er auch in der Troposphäre abläuft: Hier wie dort begleitet der diffusive Transport der Spezies von der Gasphase zur (und in der) Flüssigphase die Reaktion und ermöglicht somit erst die Reaktion in der Flüssigphase, weil der Reaktand erst aus der Gasphase zu dem anderen Reaktanden in der Flüssigphase wandern muss. Im nachfolgenden Abschnitt werden Untersuchungen der heterogenen Reaktionen von O_3 mit CH_3SCH_3 mit und ohne Anwesenheit von NaCl sowie der heterogenen Reaktion von O_3 mit verschiedenen Konzentrationen von NaBr beschrieben.

4.1.1. Reaktion $O_3 + \text{DMS}$ in Gegenwart von NaCl

Die heterogene Reaktion von O_3 mit DMS wurde in dieser Arbeit in Gegenwart von NaCl untersucht. **Abbildung 4.1.** demonstriert die gleichzeitige spektrophotometrische Charakterisierung von O_3 und DMS in der Gasphase. Die Beschreibung der Messmethode ist in **Kapitel 2** beschrieben (**2.3.2. Heterogene Methode (Wetted-Wall Flow Tube, WWFT)**).

Abbildung 4.1. zeigt auch die gleichzeitige Aufnahme von O_3 in eine Lösung von DMS (**A**) und den Transport und das Gleichgewicht $\text{DMS}_{\text{aq}} \rightarrow \text{DMS}_{\text{gas}}$ (**B**). Die verschiedenen Spektren wurden bei verschiedenen Höhen des verschiebbaren Teflonschlauchs, d.h. Kontaktzeit des Gases (O_3) mit der Flüssigkeit (DMS) aufgenommen, wobei die Spektren, die in **Abbildung 4.1.** gezeigt werden, Reaktionslängen von 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 100 und 140 cm des Strömungsreaktors WWFT entsprechen. Die entsprechende Kontaktzeit für die Reaktion beträgt dann bis zu 14 s unter den gewählten Strömungsbedingungen.

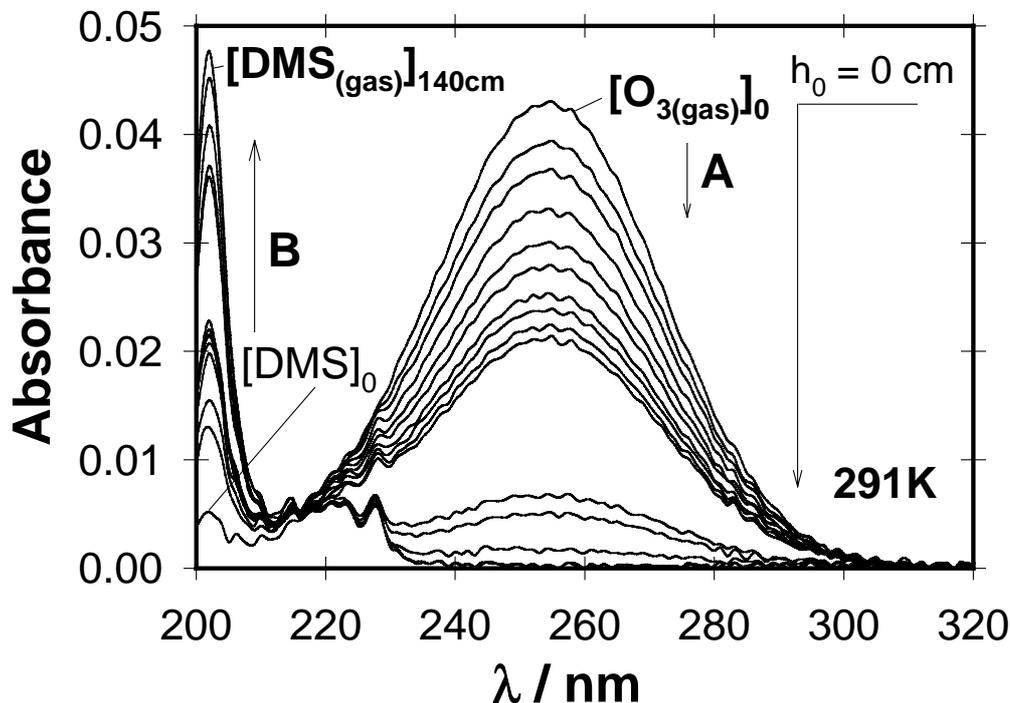


Abbildung 4.1. Gleichzeitige spektralphotometrische Charakterisierung der Aufnahme (A) von $O_{3(gas)}$ (16 ppm) in $DMS_{(aq)}$ ($130\mu M$) und des Gleichgewichts Flüssig \leftrightarrow Gas von DMS (B) entlang des Strömungsreaktors (WWFT) mit Hilfe des UV-Spektralphotometers (10 cm Absorptionsweglänge).

Abbildung 4.2. zeigt die Aufnahme von O_{3gas} in verschiedene Konzentrationen von DMS_{aq} in Lösung bei 274,4K. Die Punkte entsprechen einer Vor-Auswertung der Experimente und die Kurve dem Ergebnis einer Modellrechnung (siehe *Anhang A*).

Für die Bestimmung des Henry'sches Gesetzes von O_3 wurden die Daten von Kosak-Channing und Helz, 1983, benutzt:

$$H = 1,1 \cdot 10^{-2} \exp [(2300 \text{ K}) \cdot (1/T - 1/T_0)] \text{ M atm}^{-1} \quad (T_0=298 \text{ K}) \quad (4.1)$$

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des O_3 von der Ionenstärke (μ) ist in der **Gleichung (4.2)** wiedergegeben

$$(\ln H)^{-1} = -2297 T^{-1} + 2,659 \mu + 688 \mu T^{-1} + 12,19 \quad (4.2)$$

Für den Diffusionskoeffizienten von O_3 in Flüssigphase wurde der Ausdruck

$$D_{aq} = 2,0 \cdot 10^{-2} \exp (-2200 \text{ K}/T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.3)$$

von Johnson und Davis, 1996 benutzt.

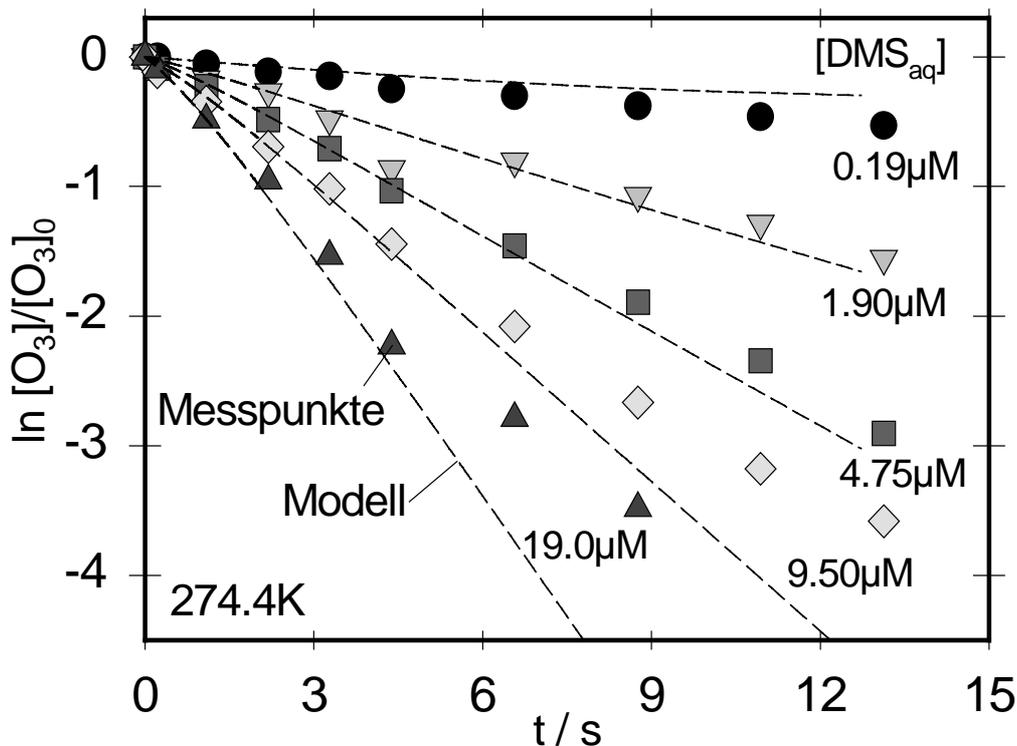


Abbildung 4.2. Aufnahme von $O_{3\text{gas}}$ ($[O_3]_0 = 75 \text{ ppb}$) in verschiedene Konzentrationen von DMS_{aq} (in Flüssigphase) bei 274,4 K.

Eine Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die in dieser Arbeit für die Reaktion von O_3 mit DMS erhalten wurden, ist im Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 4.1. zusammengefasst, die kinetische Daten der Reaktion $O_3 + DMS$ in Lösung und in 0,1M und 1,0M NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen wiedergibt.

Der Aufnahmewahrscheinlichkeitskoeffizient (γ) wurde in dieser Arbeit gemessen, wobei die Werte im Bereich $\gamma = (1-15) \cdot 10^{-6}$ lagen. Für eine genauere Interpretation der experimentellen Daten wurde eine Modellrechnung durchgeführt (beschrieben bei Behnke *et al.*, 1997) bei der die Profile der Konzentrationen der reagierenden Spezies in der Gasphase und im Flüssigkeitsfilm entlang des Strömungsreaktors berechnet und simuliert werden. Die Modellrechnung entspricht einem eindimensionalen Modell, das mit Zylinderkoordinaten die radiale Diffusion des Gases in die Flüssigkeit sowie die chemische Reaktion in Flüssigphase beschreibt und durch numerische Integration mit Hilfe des Softwarepakets FACSIMILE berechnet. Die axiale Diffusion wird durch die Simulation nicht beschrieben (sie ist bei den beobachteten Aufnahmekoeffizienten von $< 10^{-4}$ vernachlässigbar), und der axiale Transport wird durch den Verlauf der Zeit beschrieben.

Die gestrichelten Kurve in Abbildung 4.2. sind näherungsweise Geraden. Sie ergeben sich aus der Modellrechnung und würden vermutlich exakte Geraden, wenn man einen hinreichenden Überschuss von DMS im Vergleich zu O₃ einstellt (siehe Gleichung 4 und 5 in Tabelle 2.4. Der Hauptvorteil der Modellrechnung liegt bei Fällen, in denen der Quotient [DMS]/[O₃] unzureichend ist, besonders aber am Ende der Reaktion, wenn fast alles DMS verbraucht ist.

Tabelle 4.1. Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Flüssigphase (k'') dieser Arbeit und Literaturwerten.

Diese Arbeit			Lee and Zhou, 1994		Gershenzon <i>et al.</i> , 2001	
[NaCl]/M	$(k'' \pm \Delta k'') / 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	T / K	$k'' / 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	T / K	$k'' / 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	T / K
0	4.1±1.2	291	6.1	298	11	300
	2.15±0.65	283.4	3.3	288	8.6	293
	1.8±0.5	274.4	1.9	278	5.9	283
					5.1	274
0.1	3.2±1.0	288				
	1.7±0.5	282	--	--	--	--
	1.3±0.4	276				
1.0	3.2±1.0	288				
	1.3±0.4	282	--	--	--	--
	1.2±0.4	276				

Der Oxidationsmechanismus der Reaktion O₃ + DMS kann im Hinblick auf zwei chemische Einflüsse interpretiert werden:

- Den chemischen Angriff des nukleophilen S am elektrophilen O₃;
- Die Mitwirkung des Lösungsmittels bei der Bildung des Produktes DMSO.

Die Daten in NaCl-Lösung sind niedriger als die in reinem Wasser. Dies könnte auf ein experimentelles Problem mit dem kleineren Überschuss von DMS hinweisen, teilweise aber auch durch die etwas niedrigeren Diffusionskonstanten der Reaktanden in den salzhaltigen Lösungen verursacht worden sein. Es ist bekannt, dass die Viskosität von Lösungen mit dem Salzgehalt steigt und demnach die Diffusionskoeffizienten sich umgekehrt proportional dazu verhalten. Bei 20°C ist die Viskosität einer 1,0 M NaCl Lösung ca. 9,5% höher als diejenige des reinen Wassers (CRC Handbook, 1982) und der Einfluß des Salzgehalts von Meerwasser (1·[Br⁻]/600·[Cl⁻]: 0,8mMNaBr/0,55M

NaCl; Behnke *et al.*, 1999) auf die Viskosität ist bekanntermaßen etwas kleiner bei niedrigerer Temperatur (d'Ans Lax, 1967). Der Einfluss einer niedrigeren Diffusionskonstante in 1,0M NaCl verglichen mit 0,1M hebt die Geschwindigkeitskonstanten entsprechend an und bringt die zwei Messreihen mit NaCl in Übereinstimmung miteinander und nahezu in Übereinstimmung mit der Messreihe in reinem Wasser. Die Messungen im reinen Wasser wurden mit einem niedrigeren Niveau von O₃ mit einem Ozon-Analysator beobachtet und stellen durch den größeren DMS-Überschuss günstigere Bedingungen für die kinetische Auswertung dar. Die Datensätze ergeben zusammengenommen eine Arrhenius-Aktivierungsenergie ((32±10) kJ·mol⁻¹ in H₂O; (49,5±15,5) kJ·mol⁻¹ in 0,1M NaCl und (54±17) kJ·mol⁻¹ in 1,0M NaCl) die der ähnlich ist, die von Lee und Zhou, 1994 ((40±16) kJ·mol⁻¹), erhalten wurde.

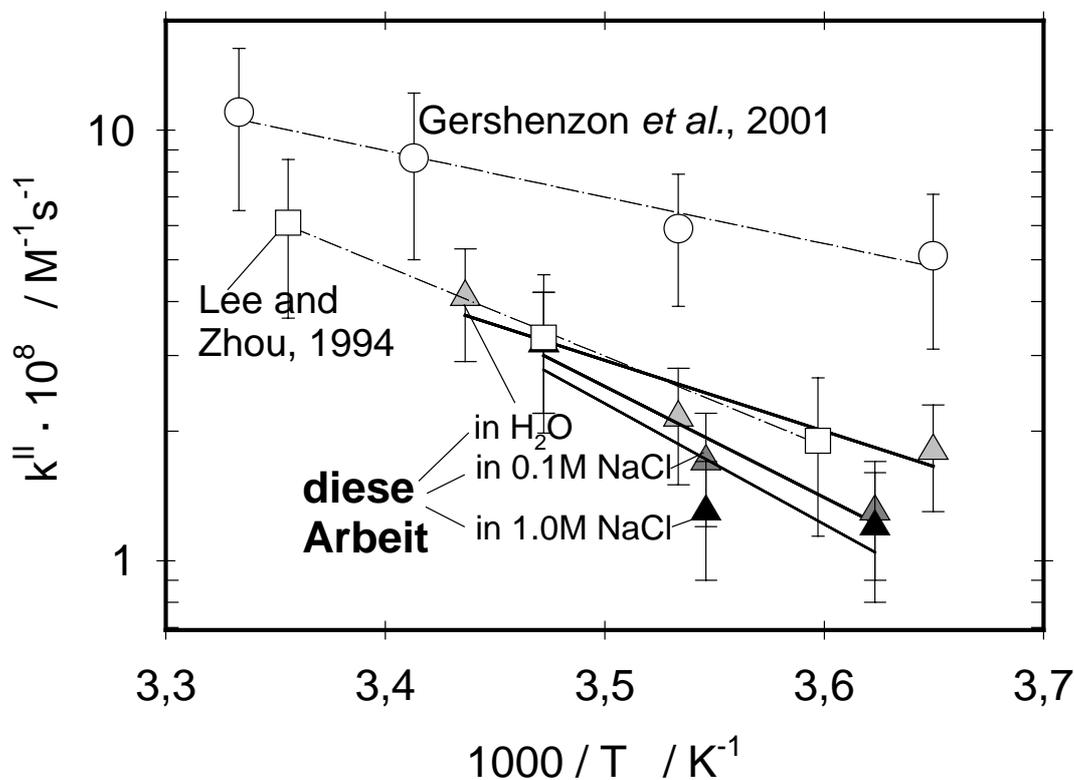


Abbildung 4.3. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung dieser Arbeit und anderer Arbeiten.

Die Chemie und das Transportgleichgewicht Gas↔Flüssigkeit von DMS stellen ein interessantes Thema für das Verständnis der troposphärischen heterogenen Reaktionen dar, welche die Flüssigphase mit einbeziehen und betrachten, daß die Kinetik O₃ + DMS als Schlüsselreaktion im Vergleich mit anderen Reaktanden, wie den Radikalen NO₃, OH, BrO und Cl, gesehen werden kann, da es eine außergewöhnlich schnelle

Flüssigphasenreaktion und fast die einzige Nachtsenke des Ozons in der Chemie der Grenzschicht der maritimen Reinluftatmosphäre ist.

In dieser Hinsicht ist zu erwarten dass die Reaktion von DMS in bromidhaltigem Seesalz-Aerosol mit gasförmigem Ozon als Inhibitor mit der Halogenaktivierung in der wäßrigen Phase konkurrieren kann.

In den letzten 10 Jahren ist die hohe Reaktivität der Halogene in der Atmosphäre in Bezug auf ihre Rolle im weithin bekannt gewordenen Ozonloch in der Stratosphäre über der Antarktis untersucht worden, wo die Wechselwirkungen zwischen Gasphase und Partikelphase und die heterogene Chemie eine tragende Rolle spielen (Brasseur *et al.*, 1999). In der Stratosphäre spielt DMS jedoch keine Rolle, da es in der Stratosphäre nicht vorkommt und in der Troposphäre vollständig oxidiert wird. Die Schwefelsäure der Stratosphäre wird durch Oxidation von COS gebildet, das (neben SF₆) das weitgehend einzige schwefelhaltige Gas ist, das die Tropopause zu durchdringen vermag.

Andererseits kann DMS in der Grenzschicht der Troposphäre als ein Förderer der Halogenaktivierung in der Gasphase wirken, indem es die Wiederverwertung von BrO zum mit Ozon reagierenden Br unterstützt.

Das Verständnis und die Simulation der troposphärischen heterogenen Flüssigphasenreaktionen und des molekularen Gas/Flüssig-Gleichgewicht (Henry'sches Gesetz) sind Grundlagen für die Verwendung in den globalen Modellrechnungen und für die atmosphärische Chemie.

Die heterogene Reaktion O₃ + DMS in der wässrigen Phase ist eine Ausnahme, weil Gasphasenreaktionen normalerweise verglichen mit der gleichen Reaktion in der Flüssigphase schneller sind. Wie in dieser Arbeit und in Übereinstimmung mit vorhergehenden Arbeiten beobachtet (Lee und Zhou, 1994; Gershenson *et al.*, 2001), wird für die Reaktion O₃ + DMS in der wäßrigen Phase gezeigt, dass die Reaktion um einen Faktor von ungefähr einer Million schneller abläuft als in der Gasphase; dies motiviert diese experimentelle Untersuchung.

Wir nehmen an, daß die heterogene Reaktion bei der Bestimmung von gasförmigem DMSO in Feldmessungen durch Denuder bei hohen Ozonniveaus (30ppb in Gasphase sowie 0.4nM in Ozean; Schwartz, 1992) zu einer Verfälschung der Messwerte führen kann, daß sie eine bedeutende Nachtsenke von DMS (ca. 40nM in der Ozeanoberfläche; Andrea und Raemdonck, 1983) darstellt und DMSO in der Meeresatmosphäre produziert, in der DMSO weiter zu H₂SO₄ oxidiert wird.

Ein anderer Aspekt dieser Arbeit ist, daß die experimentelle Anordnung und das verwendete Konzept von anderen Arbeiten vollständig verschieden sind – „*bubbler-type gas-liquid Reactor*“ (Lee and Zhou, 1994) und „*horizontal bubble train apparatus*“ (Swartz *et al.*, 1997; Gershenson *et al.*, 2001), und daher wird das Verständnis einer wichtigen troposphärischen Reaktion mit dieser präzisen und vielseitigen Technik (WWFT) ergänzt.

4.1.2. Heterogene/Homogene Reaktion $O_3 + Br^-$

Die Heterogene Reaktion von $O_3 + NaBr$ wurde mit dem Strömungsreaktor WWFT gemessen. Der pH-Wert spielt eine sehr wichtige Rolle bei dieser Reaktion, denn bei verschiedenen pH-Werten können sich HOBr und Br_2 in Flüssigphase bilden, wie in **Kapitel 3**. gezeigt wurde (siehe **Abbildung 3.5**). Die Bildung von HOBr und Br_2 in Flüssigphase als Folgeprodukte der Reaktion $O_3 + Br^-$ bedeutet auch die Bildung von möglicherweise photoaktiven Halogenspezies in Flüssigphase, die auch zur Gasphase transportiert werden können.

Die **Tabelle 4.2**. zeigt die Hauptreaktionen und Gleichgewichte Flüssig- \rightarrow Gasphase zwischen den möglichen Produkten der Oxidation von Br^- (HOBr/ BrO^- und Br_2), die sich in Flüssigphase bilden können, wenn man den pH-Wert berücksichtigt. In **Kapitel 3** (siehe **Abbildung 3.6**) wurden die Beiträge von HOBr und Br_2 in Hinblick auf die Halogenaktivierung in der Troposphäre beschrieben, wobei die Folgereaktionen von $HOBr_{gas}$ und Br_{2gas} hauptverantwortlich für den Verbrauch von O_3 in der Troposphäre sind (Sander *et al.*, 1997; Abbatt und Waschewsky, 1998 und Alebic-Juretic *et al.*, 2000; Adams *et al.*, 2002). Die heterogene Reaktion von O_3 und Br^- wurde kürzlich auch im Labor untersucht (Anastasio und Mozurkewich, 2002), wobei die Einflüsse von Faktoren wie Luftfeuchtigkeit, Konzentration von Aerosol und der Transport und die Reaktion von O_3 an der Oberfläche von Glas untersucht wurde.

Tabelle 4.2. Hauptreaktionen und Gleichgewichte Flüssig- \leftrightarrow Gasphase, die man in der Reaktion $O_3 + Br^-$ beobachten kann.

Reaktionen und Gleichgewichte	$k^H / M^{-1}s^{-1}$
$O_3 + Br^- \rightarrow BrO^{-(a)}$ oder $O_3 + Br^- \rightarrow BrOOO^{-(b)}$	$k^H \rightarrow$ (siehe Tabelle 4.1.3)
$BrO^- + H^+ \leftrightarrow HOBr_{aq}^{(c)}$ oder $BrOOO^- + H^+ \rightarrow HOBr + O_2$	$3,7 \cdot 10^3$
$BrOOO^- + H_2O \rightarrow HOBr + O_2 + OH^-$	
$HOBr_{aq} \leftrightarrow HOBr_{gas}$	
$HOBr + Br^- + H^+ \leftrightarrow Br_{2(aq)} + H_2O^{(d)}$	$1,6 \cdot 10^{10} M^{-2}s^{-1}$
$Br_{2aq} \leftrightarrow Br_{2gas}$	
$Br_2 + Br^- \leftrightarrow Br_3^{-(e)}$	$\sim 10^{10}$
$O_3 + BrO^- \rightarrow Br^- + 2 O_2^{(f)}$	330
$O_3 + HOBr \rightarrow BrO_2^- + O_2 + H^{+(g)}$	0,01
$2O_3 + BrO^- \rightarrow BrO_3^- + 2 O_2^{(h)}$	100
$O_3 + BrO_2^- \rightarrow BrO_3^{-(i)}$	$>10^5$

^(a)Haruta und Takeyama, 1981; Haag und Hoigné, 1983 und Hoigné *et al.*, 1985 ; ^(b)Liu *et al.*, 2001; ^(c)Beckwith und Margerum, 1997 (bei pH = 7,4); ^(d)Beckwith *et al.*, 1996 und Liu und Margerum, 2001; ^(e) von Gunten und Oliveras, 1998; ^(f)Haag und Hoigné, 1983; ^(g)Pinkernell und von Gunten, 2001; ^(h)Haag und Hoigné, 1983; ⁽ⁱ⁾von Gunten und Hoigné, 1994.

Die Spezies HOBr und Br₂ wurden nicht in dieser Arbeit nachgewiesen, denn die spektrometrische Methode (UV), die in diesen Fall benutzt wurde, ist nicht empfindlich genug, diese Spezies zu nachzuweisen sowie das Folgeprodukt BrO₃⁻, wegen des großen Unterschiedes zwischen den Konzentrationen von O₃ und Br⁻ ($[O_3] \ll [Br^-]$). Die HOBr wurde in Flüssigphase gebildet, denn der pH-Wert der Lösung lag immer bei pH = 5,3±0,2 (siehe **Abbildung 3.5.**). HOBr ist in Gleichgewicht mit der Gasphase aber wie die Konzentration von HOBr_{gas} auch unter der Nachweisgrenze der spektrometrische Methode lag, wurde HOBr auch nicht in Gasphase nachgewiesen. Für die Bildung von BrO₃⁻ braucht man einen Überschuss von O₃ im Vergleich mit der Konzentration von Br⁻ ($[O_3] \gg [Br^-] \rightarrow [BrO_3^-]$), wie die Literatur zeigt (Haag und Hoigné, 1983; von Gunten und Hoigné, 1994, und Pinkernell und von Gunten, 2001).

Die Untersuchung der Reaktion O₃ + Br⁻ ist in **Kapitel 2** (siehe **2.3.2.** und **2.3.2.1.**) beschrieben. **Abbildung 4.4.** zeigt die Aufnahme von O_{3gas} in eine Lösung von NaBr (100mM) bei 2,8°C längs des Strömungsreaktors WWFT (0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 und 140 cm Kontaktlänge).

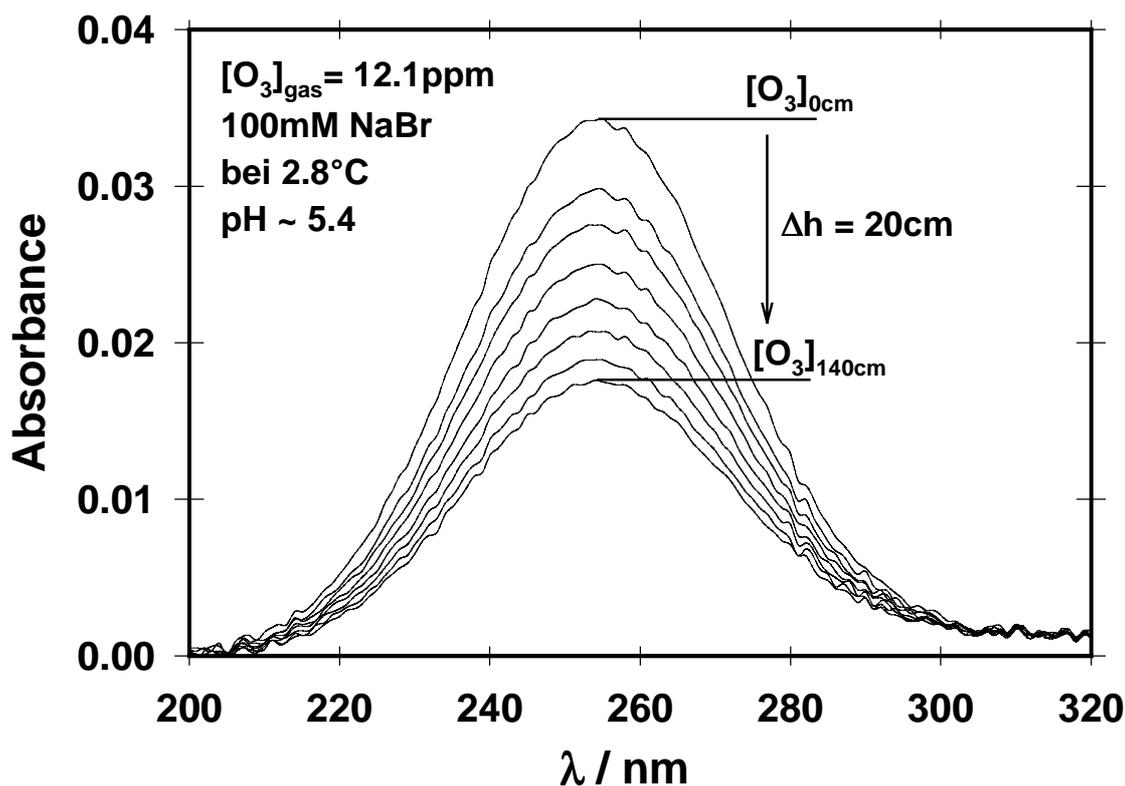


Abbildung 4.4. Spektren von O_{3gas} bei der Aufnahme von O₃ (12,1 ppm) in 100mM NaBr bei 2,8°C.

Die Aufnahme von O_3 (10 – 20 ppm) in NaBr (10 – 500 mM) wurde bei verschiedenen Temperaturen (275,7K, 283K, 288K und 292K) gemessen, wobei der γ -Koeffizient in k^I/s^{-1} und $k^{II}/M^{-1}s^{-1}$ (in Flüssigphase) umgerechnet wurde, indem temperaturabhängige Werte $D_{aq} = (7,0 - 12,0) \cdot 10^{-10} m^2/s$ bei 274 – 294K, (angegeben in Arrhenius-Form bei Gershenzon *et al.*, 2001) sowie $H_{O_3} = (2,1 - 1,2) \cdot 10^{-2} M atm^{-1}$ bei 274 – 294K (angegeben bei von Glasow *et al.*, 2002) benutzt wurden.

In **Abbildung 4.5.** ist die Aufnahme von O_3 in verschiedene Lösungen von NaBr dargestellt, wobei die Steigung in der halblogarithmischen Darstellung jeweils die Geschwindigkeitskonstante k_{gas} ergibt, die man für die Berechnung des γ -Koeffizienten benötigt ($k_{gas} = \gamma \cdot \langle c \rangle / 2r$; wenn $\langle c \rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}$ und $r = 3 \cdot 10^{-3} m$).

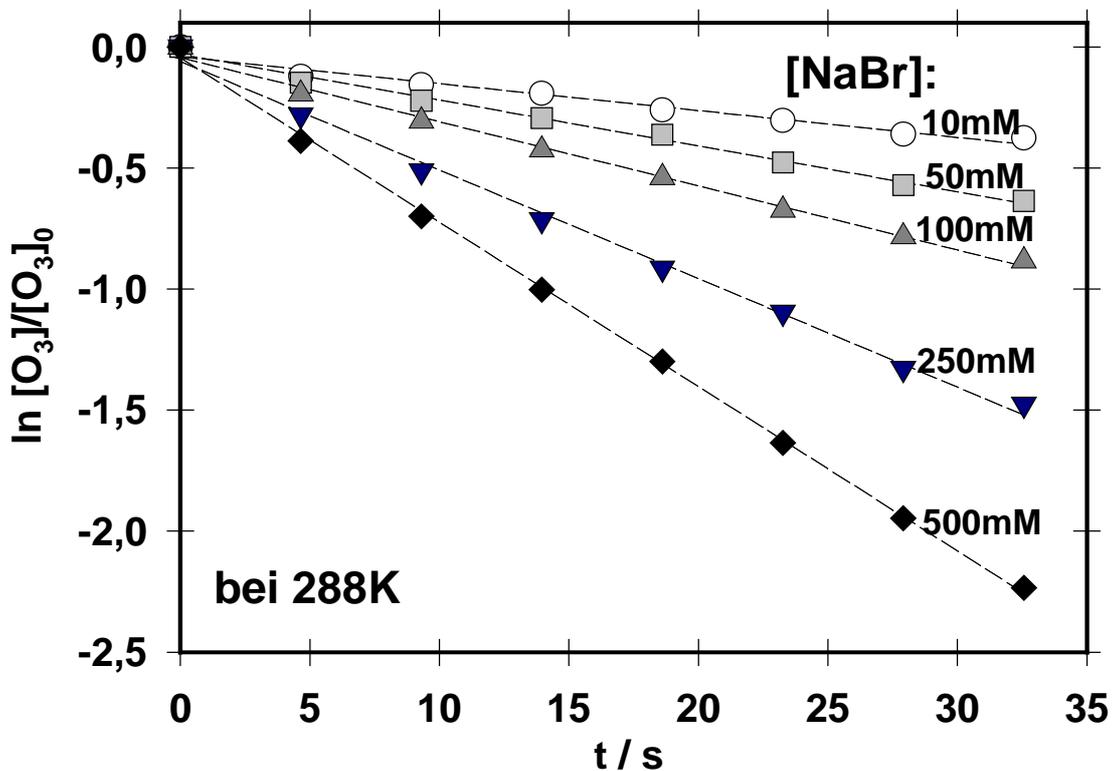


Abbildung 4.5. Die Aufnahme von O_3 ($12,0 \pm 0,2$ ppm) in verschiedene Lösungen von NaBr bei 288K.

Abbildung 4.6. zeigt die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, $k^{II}/M^{-1}s^{-1}$ ($k^{II} = k^I \cdot [NaBr]^{-1}$; $k^I = (\gamma \cdot \langle c \rangle / 4HRT)^2 / D_{aq}$) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr.

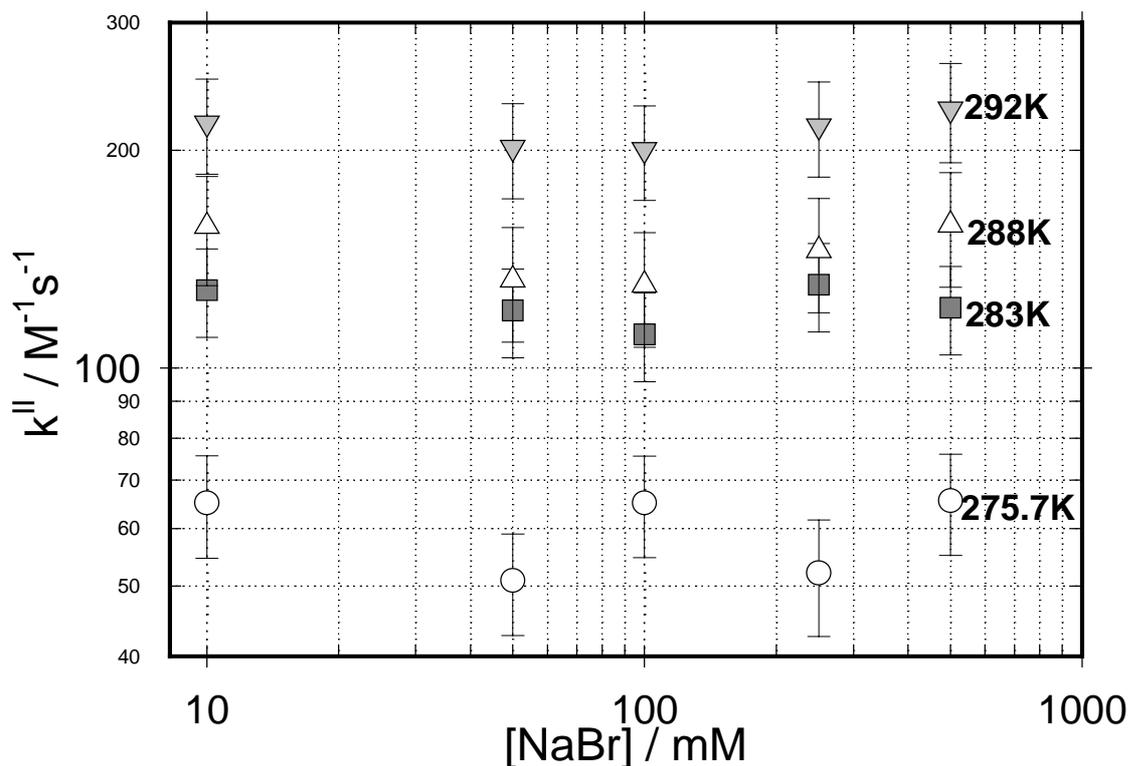


Abbildung 4.6. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k''/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) für die heterogene Reaktion $\text{O}_3 + \text{NaBr}$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr.

Die kinetische Untersuchung der Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ wurde zum Vergleich auch mit der homogenen Stopped-Flow-Methode (SF) durchgeführt., wobei der Verbrauch von O_3 ($[\text{O}_3]_0 = 50\mu\text{M} - 130\mu\text{M}$) bei 258nm gemessen wurde. Die Konzentrationen von NaBr wurden von 10 - 100mM variiert, wobei die Reaktion auch bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde (siehe **Abbildung 4.6.a.**).

Abbildung 4.6.a. zeigt die mit der SF-Methode gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k''/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) für die homogene Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr

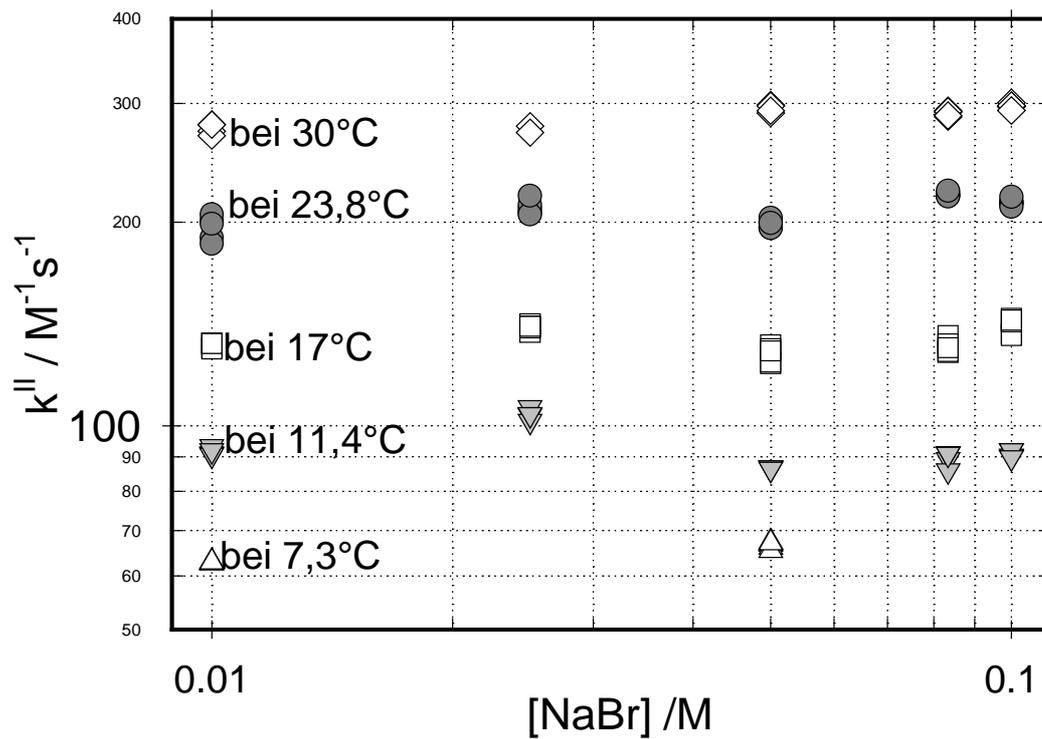


Abbildung 4.6.a. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k''/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) für die homogene Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr, gemessen mit SF Technik. Bei höheren NaBr-Konzentrationen (0,5 M) traten Messprobleme auf (u.a. Schlierenbildung), die nicht restlos geklärt werden konnten.

Tabelle 4.3. zeigt einen Vergleich zwischen der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (k'') der Literaturwerte und den Daten dieser Arbeit. **Abbildung 4.7.** illustriert die Temperaturabhängigkeit der Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ als Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 4.3. Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k^{II}) verschiedener Literaturwerte und den Daten, die in dieser Arbeit gemessen wurden.

Literaturwerte	pH	T (°C)	$k^{\text{II}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
diese Arbeit^(a)	5,3±0,2	2,7	60±17
WWFT_{Messungen}	5,3±0,2	10	126±45
	5,3±0,2	15	166±45
	5,3±0,2	19	215±40
	5,3±0,2	7,3	65±2
diese Arbeit SF_{Messungen}	5,3±0,2	11,4	92±6
	5,3±0,2	17	134±6
	5,3±0,2	23,8	207±10
	5,3±0,2	30	288±10
	5,3±0,2	30	288±10
Taube, 1942 ^(b)	3,0	0	27
	3,0 – 7,0	27	90
Garland <i>et al.</i> , 1980 ^(c)	3,0	20	230
	6,3	25	301
Haruta und Takeyama, 1981 ^(d)	3,0	0	57
	7,0 – 9,0	20	164
	3,0	27	228
	1,7	27	211
Haag und Hoigné, 1983 ^(e)	3,0 – 7,0	20	160
Liu <i>et al.</i> , 2001 ^(f)	5,9	5	97
	5,9	15	163
	5,9	25	258
	1,0M H ₂ SO ₄	5	2410
	1,0M H ₂ SO ₄	15	7590
	1,0M H ₂ SO ₄	25	11000
	1,0M HClO ₄	5	977
	1,0M HClO ₄	15	1990
1,0M HClO ₄	25	3640	

^(a) μ = verschiedene Konzentrationen von NaBr (10mM – 500mM); ^(b)keine Information über die Ionenstärke; ^(c)keine Information über die Ionenstärke; ^(d) μ = 0,1M Na₂SO₄; ^(e) μ = 0,05 – 0,7M NaClO₄; ^(f) μ = 0,46M NaClO₄ bei pH = 5,9, μ = 1,0M NaClO₄ bei 1,0M H₂SO₄ und 1,0M HClO₄.

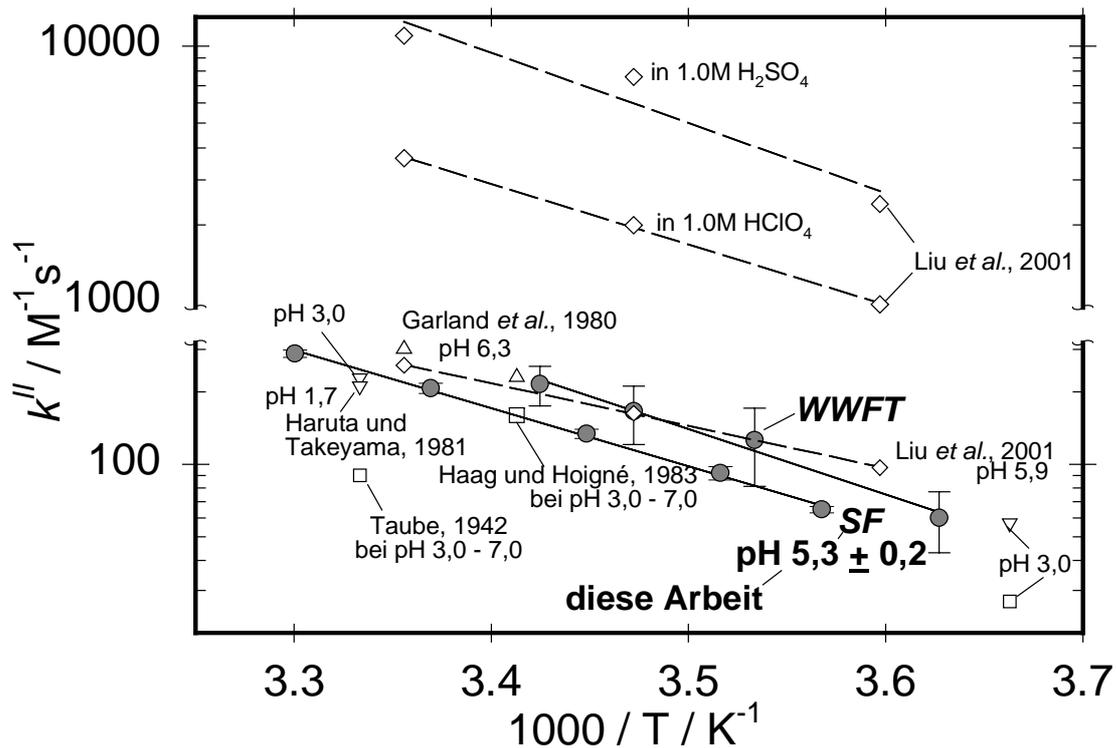


Abbildung 4.7. Arrheniusdarstellung der Daten für die Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ in Vergleich mit verschiedenen Literaturwerten. Die ausgewählten Literaturwerte, die in hier dargestellt sind, sind die unterstrichenen Daten der **Tabelle 4.3**.

Aus Abbildung 4.7. lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Diese Arbeit (SF Messungen) bestätigt die Geschwindigkeitskonstanten, die von Haag und Hoigné, 1983 und Haruta und Takeyama, 1981 erhalten wurden;
- Die Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ zeigt eine höhere Geschwindigkeitskonstante bei der Messung mit dem Strömungsreaktor WWFT. Das kann bedeuten, dass die heterogene Reaktion in diesen Fall (die in der Oberfläche einer Flüssigkeit stattfinden kann, wie Anastasio und Mozurkewich, 2002 auch für die Glasoberfläche beobachtet haben) schneller als die in einem homogenen System abläuft;
- die Geschwindigkeitskonstanten, die Garland *et al.*, 1980 und Liu *et al.*, 2001 mit dem SF Technik erhalten haben, wurden mit dem WWFT Messungen bestätigt. Garland *et al.* und Liu *et al.* haben die Reaktion $\text{O}_3 + \text{Br}^-$ mit dem Strömungsreaktor SF gemessen und eine schnellere Reaktion gefunden in Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit mit der gleichen SF Technik. Faktoren wie hohe Ionenstärke (Schliereneffekt bei dem Millisekunden Messungen) und eine zu kurze Wartezeit für die Stabilisierung der Temperatur in dem SF können die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante stören und eine große Fehlerquelle für die Messungen sein.

4.2. Homogene Untersuchung

Die Reaktionen zwischen HOBr/BrO⁻ und CH₃SCH₃, CH₃SOCH₃, CH₃SO₂H und CH₃SO₃H wurden in diesem Teil der Arbeit untersucht, denn:

- es gab bis jetzt in der Literatur keine brauchbare Information über die möglichen Beiträge der Oxidation der wichtigsten biogenen Schwefelspezies, ob diese mit Halogenverbindungen in der Flüssigphase reagieren können;
- mit dieser kinetische Information kann man Informationen über solche Reaktionen bekommen, die mitverantwortlich bei der Aufrechterhaltung von Aerosolquellen in der Troposphäre sind.
- aufgrund der extrem hohen Löslichkeit aller Oxidationsprodukte (DMSO, MSIA und MSA) ist die Untersuchung der Reaktionen in Flüssigphase sinnvoll.

4.2.1. HOBr/BrO⁻ + DMS, DMSO, MSIA, MSA

Die Stopped-Flow-Methode (siehe *Kapitel 2 – 2.3*) wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der Reaktionen HOBr/BrO⁻ + CH₃SCH₃, CH₃SOCH₃, CH₃SO₂H und CH₃SO₃H benutzt. Konzentration der Spezies **Tabelle 4.4.** (siehe **Abbildung 2.1** und **2.5**) spektrometrische Bestimmung

Tabelle 4.4. pH-Werte, die in der kinetische Untersuchung der Reaktionen HOBr/BrO⁻ + DMS, DMSO, MSIA und MSA benutzt wurden.

Reaktion	Erklärung
CH ₃ SCH ₃ + BrO ⁻	pK _S DMS > 20 ^(a) ; pK _S HOBr/BrO ⁻ = 8,8 ^(b) ; pH_{DMS} ~ 4,0 und pH_{BrO⁻} ~ 10,0
CH ₃ SOCH ₃ + BrO ⁻	pK _S DMSO ~ 13 ^(c) ; pK _S HOBr/BrO ⁻ = 8,8; pH_{DMSO} ~ 7,0 und pH_{BrO⁻} ~ 10,0
CH ₃ SO ₂ ⁻ + HOBr	pK _S MSIA = 2,0 ^(d) ; pK _S HOBr/BrO ⁻ = 8,8; pH_{MSIA} ~ 6,5 und pH_{HOBr} ~ 7,5
CH ₃ SO ₃ ⁻ + HOBr	pK _S MSA ~ 1,0 ^(e) ; pK _S HOBr/BrO ⁻ = 8,8; pH_{MSA} ~ 4,0 und pH_{HOBr} ~ 7,5

^(a)March, 1992; ^(b)diese Arbeit; ^(c)March, 1992; ^(d)diese Arbeit; ^(e)diese Arbeit

Die **Abbildungen 4.8.** bis **4.11.** zeigen den Verbrauch von HOBr, oder von BrO⁻ bei verschiedenen Zeitskalen und Wellenlängen (λ/nm), wenn verschiedene Konzentrationen von Schwefelspezies und HOBr/BrO⁻ bei bestimmten pH-Werten und Temperaturen miteinander reagieren. Die experimentellen Bedingungen der jeweiligen Untersuchung sind in **Tabelle 4.5** zu finden, wo die Steigung der halblogarithmischen Darstellung der **Abbildungen 4.8** bis **4.11** jeweils die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung (k^I/s^{-1}) ergibt. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k^{II}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) entspricht dann dem Quotienten aus k^I und der Konzentration der Schwefelspezies ($k^{II} = k^I / [\text{Schwefel}]$) als Überschuss-Reaktionspartner.

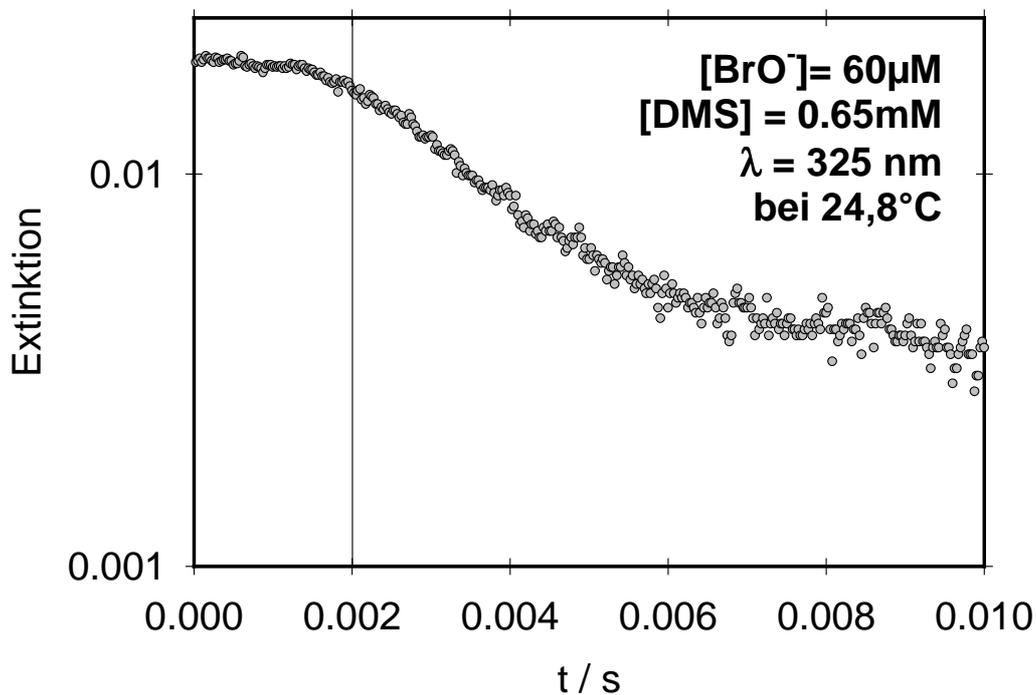


Abbildung 4.8. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von BrO⁻ in der Reaktion BrO⁻ + CH₃SCH₃. Die Durchmischungszeit beträgt ca. 1 ms, die Geschwindigkeitskonstanten k^I wurden daher im Bereich von 0,02 bis 0,01s angepasst.

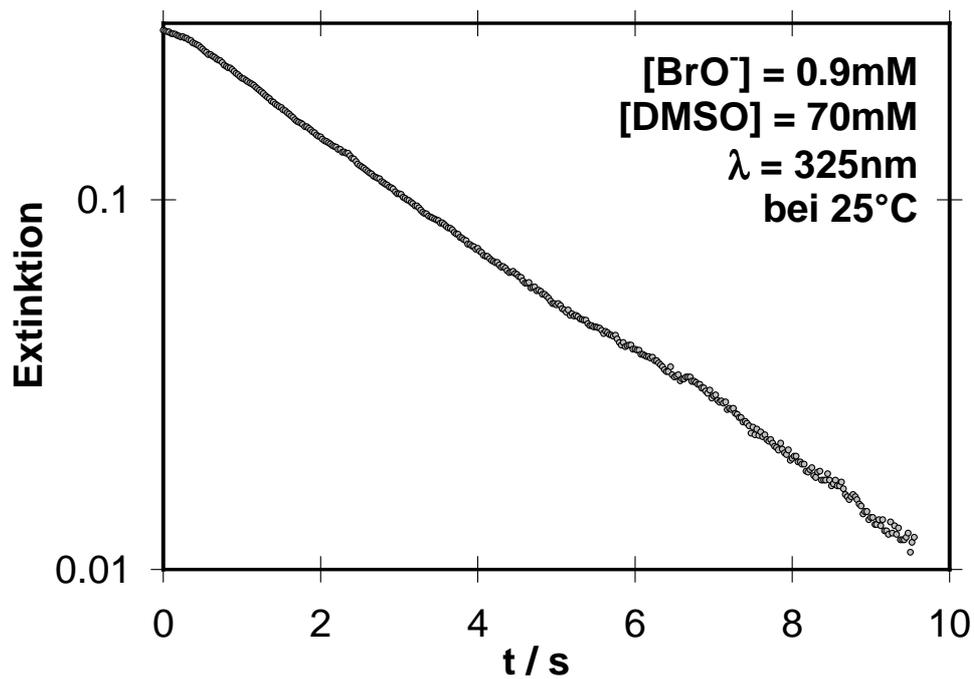


Abbildung 4.9. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von BrO^- in der Reaktion $\text{BrO}^- + \text{CH}_3\text{SOCH}_3$.

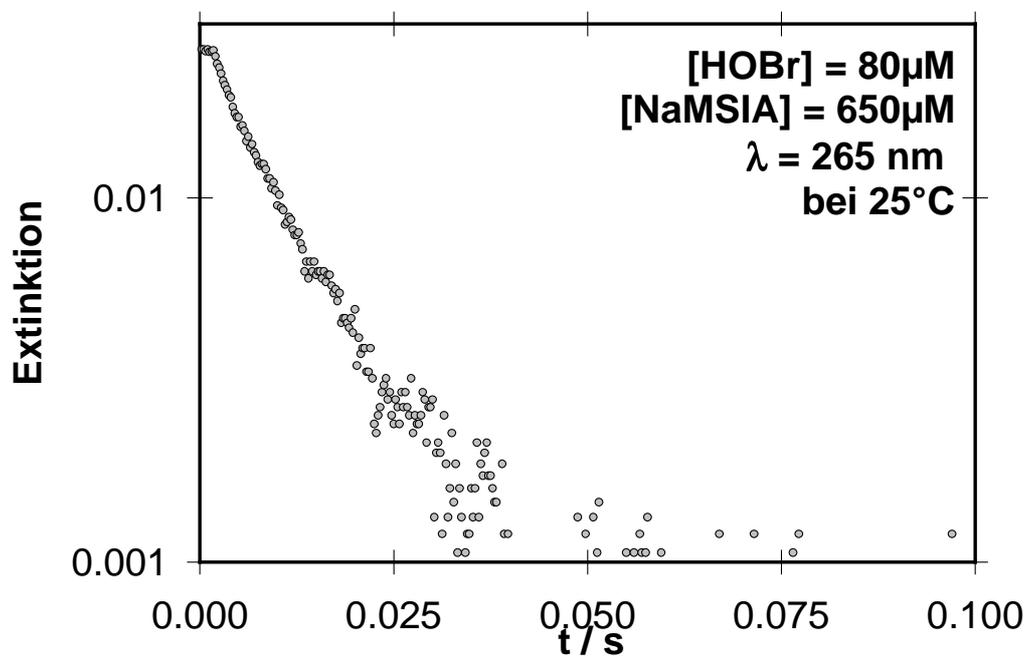


Abbildung 4.10. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von HOBr in der Reaktion $\text{HOBr} + \text{CH}_3\text{SO}_2^-$.

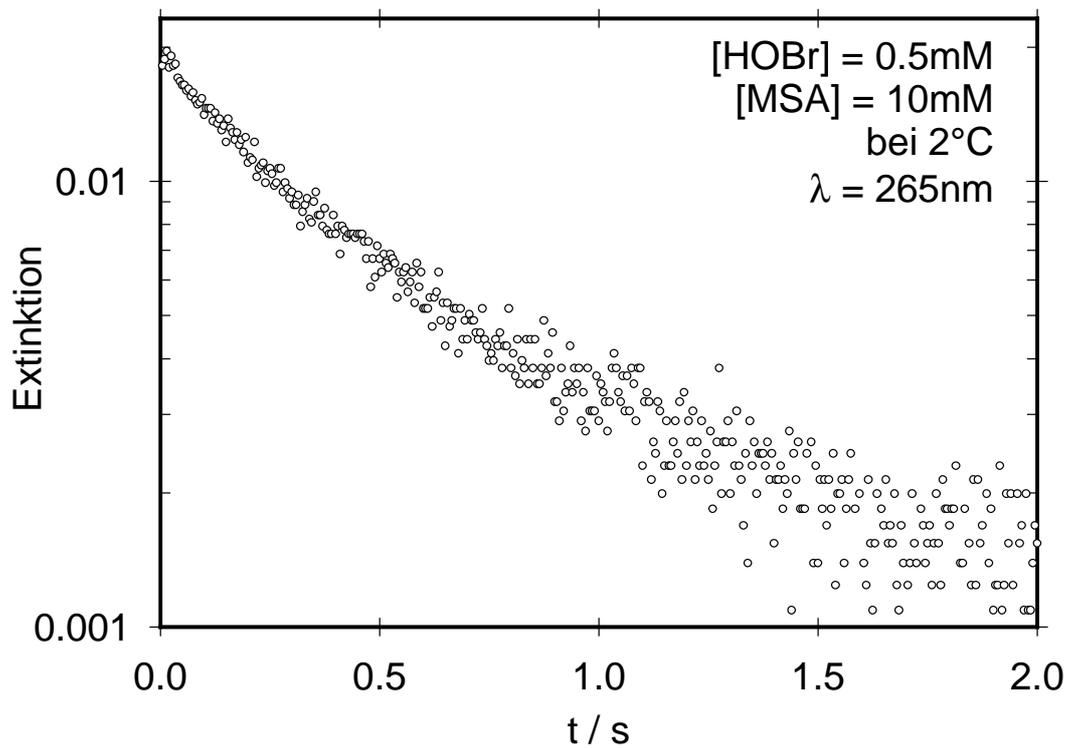


Abbildung 4.11. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von HOBr in der Reaktion $\text{HOBr} + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die für die Reaktionen $\text{HOBr}/\text{BrO}^- + \text{CH}_3\text{SCH}_3$, CH_3SOCH_3 , CH_3SO_2^- und CH_3SO_3^- gemessen wurden, sind in **Tabelle 4.5** zusammengefasst und als Arrhenius-Auftragung in **Abbildung 4.12.** dargestellt. Die Parameter der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten ($A =$ präexponentieller Faktor und $E_a =$ Aktivierungsenergie) enthält **Tabelle 4.6.**

Tabelle 4.5. Ergebnisse (Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bei verschiedenen Temperaturen) und experimentelle Bedingungen zur Untersuchung der Reaktionen $\text{HOBr}/\text{BrO}^- + \text{CH}_3\text{SCH}_3$, CH_3SOCH_3 , CH_3SO_2^- und CH_3SO_3^- .

<i>Experimentelle Bedingungen</i>	CH_3SCH_3 DMS	CH_3SOCH_3 DMSO	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ MSIA	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ MSA
[Schwefel]/M	0,05–5mM	5 – 500mM	0,25 – 25mM	5 – 700mM
$\text{pH}_{\text{SCHWEFEL}}$	4,0±0,5	7,0 ± 0,5	6,5 ± 0,5	4,0 ± 0,3
$\text{pH}_{\text{HOBr}/\text{BrO}^-}$	10,0±0,1	10,0 ± 0,1	7,5 ± 0,1	7,5 ± 0,1
$[\text{HOBr}/\text{BrO}^-]/\text{M}$	25–120µM	0,1 – 10mM	0,1 - 2mM	0,3 – 50mM
$\lambda(\text{nm})_{\text{Messung}}$	325 _{BrO}^-^(a)}	325 _{BrO}^-}	265 _{HOBr}} ^(b)	265 _{HOBr}}
Zeit (s)	10–100ms	10-200s	0,1-5s	0,2-2s
T(°C)	$k'' \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k'' / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k'' \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k'' / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
2.0 ± 0.2	1.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.35 ± 0.04	0.20 ± 0.04
7.0 ± 0.2	2.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.75 ± 0.04	0.4 ± 0.1
12.0 ± 0.2	2.7 ± 0.3	2.2 ± 0.5	0.95 ± 0.04	0.5 ± 0.2
17.0 ± 0.2	3.0 ± 0.4	2.6 ± 0.7	1.40 ± 0.06	0.85 ± 0.30
25.0 ± 0.2	3.9 ± 0.5	3.8 ± 1.8	1.85 ± 0.09	1.2 ± 0.5

^(a)Extinktion von BrO^- (siehe in *Kapitel 2 – Abbildung 2.1*); ^(b)Extinktion von HOBr (siehe *Kapitel 2 – Abbildung 2.1*)

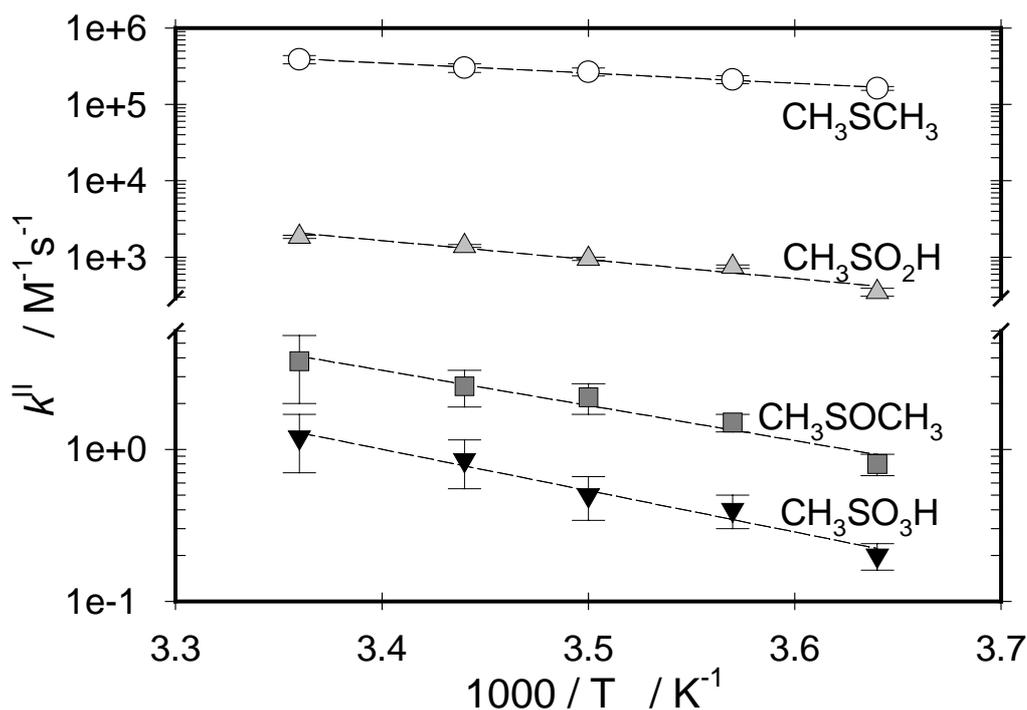


Abbildung 4.12. Arrheniusdarstellung der Reaktionen $\text{HOBr}/\text{BrO}^- + \text{CH}_3\text{SCH}_3$, CH_3SOCH_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Tabelle 4.6. zeigt die Arrhenius-Parameter der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten ($k = A e^{-E_a/RT}$) für die Reaktionen, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Tabelle 4.6. Arrhenius-Parameter für die Reaktionen, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Reaktionen	A / M⁻¹s⁻¹(a)	E_a / kJ mol⁻¹(b)
$\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{SCH}_3$ in H_2O	$2,1 \cdot 10^{13}$	32 ± 10
0,1M NaCl	$2,8 \cdot 10^{16}$	50 ± 16
1,0M NaCl	$1,5 \cdot 10^{17}$	54 ± 17
Lee und Zhou, 1994	$6,5 \cdot 10^{15}$	40
Gershenzon <i>et al.</i> , 2001	$4,2 \cdot 10^{12}$	21
$\text{O}_3 + \text{NaBr}$ (WWFT)	$4,4 \cdot 10^{10}$	52 ± 15
$\text{O}_3 + \text{NaBr}$ (SF)	$2,6 \cdot 10^{10}$	46 ± 5
$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{BrO}^-$	$1,1 \cdot 10^{10}$	25 ± 5
$\text{CH}_3\text{SOCH}_3 + \text{BrO}^-$	$0,2 \cdot 10^9$	44 ± 8
$\text{CH}_3\text{SO}_2^- + \text{HOBr}$	$4,5 \cdot 10^{10}$	47 ± 5
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{HOBr}$	$0,2 \cdot 10^{10}$	52 ± 10

(a) A = präexponentieller Faktor; (b) E_a = Aktivierungsenergie

Aus **Tabelle 4.6.** lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Die präexponentiellen Faktoren für die Reaktionen $\text{O}_3 + \text{NaBr}$ und $\text{HOBr}/\text{BrO}^- +$ Schwefelverbindungen zeigen vernünftige Ergebnisse, denn der präexponentielle Faktor liegt in der Nähe der Diffusionsgrenze der Flüssigphase. Die präexponentiellen Faktoren für die Reaktion $\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{SCH}_3$ zeigen, wie auch Lee und Zhou und Gershenzon et al. beobachtet haben, einen höheren präexponentiellen Faktor als die erwartete Diffusionsgrenze der Geschwindigkeitskonstante. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt sehr stark mit der Temperatur zu, wobei die kombinierte negative Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von O_3 und DMS durch die positive Temperaturabhängigkeit der kinetische Reaktion überkompensiert wird. Dies könnte als noch unverstandener Beitrag einer erhöhten Oberflächenreaktivität gedeutet werden, wogegen jedoch die Ergebnisse in NaCl sprechen, die unterhalb der Messung in reinem Wasser liegen. Bei den eigenen Messungen sind allerdings die in Wasser erhaltenen mit einer höheren Genauigkeit zu bewerten (die auch in geringeren statistischen Fehlern zum Ausdruck kommt) als die in NaCl-Lösung.

Über die Reaktionen $\text{HOBr}/\text{BrO}^- + \text{DMS}$, DMSO , MSIA und MSA lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- a. es gibt eine schnelle Bildung von DMSO in der Flüssigphase durch die Reaktion $\text{BrO}^- + \text{DMS}$, die somit zur Bildung eines Aerosolvorläufers in der Atmosphäre beitragen kann;
- b. die Reaktion von CH_3SOCH_3 mit BrO^- ist langsam, wie auch für andere Reaktionen in Flüssigphase beobachtet ($\text{O}_3 + \text{DMSO} \rightarrow \sim 5,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}/293\text{K}$; Gershenzon *et al.*, 2001 und Lee und Zhou, 1994). Das bedeutet, dass eine atmosphärisch relevante Bildung von MSIA eher in der Gasphase (über $\text{DMSO} + \text{OH}$) vorkommen wird;
- c. im Gegensatz zu CH_3SCH_3 besitzt CH_3SOCH_3 eine polarisierte S-O Bindung $[(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}]$, in der CH_3SOCH_3 als ein O-haltiges Nukleophil (bzw. S-haltiges Elektrophil) reagiert. Die Art des Angriffs hängt vom jeweiligen Reaktionspartner ab;
- d. MSIA ($\text{pK}_s = 2,0$) + HOBr ($\text{pK}_s = 8,8$) scheint eine schnelle Reaktion zu sein, wenn man sie unter Aerosolbedingungen betrachtet;
- e. Die Reaktion $\text{MSA} + \text{HOBr} \rightarrow$ in Flüssigphase hat sich als mögliche Quelle von H_2SO_4 oder von HSO_4^- für die atmosphärische Chemie als unwichtig erwiesen, die kinetische Untersuchung wurde aber benötigt, da es bisher keine Messwerte dieser Reaktion gab.
- f. Im Hinblick auf die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k'' : ($\text{CH}_3\text{SCH}_3 > \text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{SOCH}_3 > \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) kann man vermuten, dass DMS und MSIA die Spezies sind, die in der Atmosphäre eine sehr wichtige Rolle in der Natur spielen können. Wenn man dies aber im Hinblick auf die Löslichkeit der Spezies betrachtet, sind DMSO und MSA wichtig, denn diese beiden Stoffe tragen direkt zum Aerosolbudget in der Troposphäre bei.

Literaturverzeichnis

Abbatt, J. P. D. und G. C. G. Waschewsky. Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃ and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature. *J. Phys. Chem. A*, *102*, 3719 – 3725, 1998.

Adams, P.J., J.H. Seinfeld und D.M. Koch. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, *104*, 13791–13823, 1999.

Adams, J. W. , N. S. Holmes, und J. N. Crowley. Uptake and reaction of HOBr on frozen and dry NaCl/NaBr surfaces between 253 and 233K. *Atmos. Chem. Phys.*, *2*, 79 – 91, 2002.

Adeyuyi, Y. G. *Oxidation of biogenic sulfur compounds in aqueous media: kinetics and environmental implications*, ACS Symposium Series 393, Ch. 34, American Chemical Society, Washington, 1989.

Adeyuyi, Y. G., und G. R. Carmichael. Kinetics of oxidation of dimethyl sulfide by hydrogen peroxide in acidic and alkaline medium. *Environ. Sci. Technol.*, *20*, 1017 – 1022, 1986.

AEA Technology: FACSIMILE Version 3.0, AEA Technology, Harwell, DIOCOT, Oxfordshire, OX11 0RA, UK, 1994

Albert, M. R., A. M. Grannas, J. Bottenheim, P. B. Shepson, und F. E. Perron. Processes and properties of snow-air transfer in the high arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada. *Atmos. Environ.*, *36*, 2779 – 2787, 2002.

Alebic-Juretic, A., T. Cvitas, und L. Klasinc. Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere*, *41*, 667 – 670, 2000.

Alebic-Juretic, A., Güsten, H. und C. Zetzsch. Absorption spectra of hexachlorobenzene adsorbed on SiO₂ powders, *Fresenius J. Anal. Chem.*, *340*, 380-383, 1991.

Amels, P., H. Elias, und K. J. Wannowius. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethyl sulfide by hydroperoxides in aqueous medium. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *93*(15), 2537 – 2544, 1997.

Anastasio, C., und M. Mozurkewich. Laboratory studies of bromide oxidation in the presence of ozone: evidence for glass-surface mediated reaction. *J. Atmos. Chem.*, *41*, 135 – 162, 2002.

Andreae, M.O. und H. Raemdonck, Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view, *Science*, *221*, 744 – 777, 1983.

Andreae, M.O., W. Elbert, Y. Cai, T.W. Andreae und J. Gras. Non-seasalt sulfate, methanesulfonate, and nitrate aerosol concentrations and size distributions at Cape Grim, Tasmania. *J. Geophys. Res.*, 104, 21695-21706, 1999.

Angeletti G. und Ø. Hov. Report 75: European tropospheric research: summary results of EC clusters of projects within the second phase of the environment and climate programme, 1998 – 2000, fourth framework programme, *European Commission.*, 2001.

Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.

Atkinson, A., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson Jr., R.F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. und J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1329 – 1499, 1997.

Ayers, G. P., R. W. Gillett, J. M. Cainey, und A. L. Dick. Chloride and bromide loss from sea-salt particles in southern ocean air. *J. Atmos. Chem.*, 33, 299 – 319, 1999.

Babbs, C. F., und M. J. Gale. Colorimetric assay for methanesulfinic acid in biological samples. *Anal. Biochem.*, 163, 67 – 73, 1987.

Bandy, A. R., D. C. Thornton, B. W. Blomquist, S. Chen, T. P. Wade, J. C. Ianni, G. M. Mitchell, und W. Nadler. Chemistry of dimethyl sulfide in the equatorial pacific atmosphere. *Geophys. Res. Letters*, 23(7), 7441 – 7444, 1996.

Barcellos da Rosa, M., M. Elend, und C. Zetzsch. Some reactions of DMSO and MSIA in the aqueous phase of sea-spray. CMD annual report 2000, EUROTRAC-2, GSF-Forschungszentrum, München, 131 – 135, 2001a.

Barcellos da Rosa, M., und C. Zetzsch. Influence of pH and halides on halogen species in the aqueous phase. *J. Aerosol. Sci.*, 32(S1), S311 – S312, 2001b.

Bardouki, H., M. Barcellos da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm, und C. Zetzsch. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulphinic acid (MSI) by OH radicals in aqueous medium. *Atmos. Environ.*, 36, 4627 – 4634, 2002.

Barlett, W. P., und D. W. Margerum. Temperature dependencies of the henry's law constant and the aqueous phase dissociation constant of bromine chloride. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3410 – 3414, 1999.

Barnes, I., Becker, K.H., und I. Patroescu. The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: A new source of carbonyl sulfide, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2389 – 2392, 1994.

Barone, S. B., A. A. Turnipseed, und A. R. Ravishankara. Reaction of OH with dimethyl sulfide (DMS). 1. Equilibrium constant for OH + DMS reaction and the kinetics of the OH·DMS + O₂ reaction. *J. Phys. Chem.*, 100, 14694 – 14702, 1996.

-
- Barrie, L., und U. Platt. Arctic tropospheric chemistry: an overview. *Tellus*, 49B, 450 – 454, 1997.
- Bates, T. S., Cline, J. D., Gammon, R. H., und S. Kelly-Hansen. Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 92, 2930-2938, 1987.
- Beckwith, R. C. , J. N. Cooper, und D. W. Margerum. Kinetics and mechanism of the oxidation of hydroxylamine by aqueous bromine. *Inorg. Chem.*, 33, 5144 – 5150, 1994.
- Beckwith, R. C., T. X. Wang, und D. W. Margerum. Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis. *Inorg. Chem.*, 35, 995 – 1000, 1996.
- Beckwith, R. C., und D. W. Margerum. Kinetics of hypobromous acid disproportionation. *Inorg. Chem.*, 36, 3754 – 3760, 1997.
- Bedjanian, Y., G. Poulet, und G. Le Bras. Kinetic study of the reaction of BrO radicals with dimethylsulphide. *Intern. J. Chem. Kinetics.*, 28, 383 – 389, 1996.
- Behnke, W., C. George, V. Scheer, und C. Zetzsch. Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments. *J. Geophys. Res.*, 102(D3), 3795 – 3804, 1997.
- Behnke, W., K. Levsen, V. Scheer, und C. Zetzsch. Interaction of gaseous pollutants with cultured cells and at the liquid interface of the lung: An exploratory study on the uptake of ozone. In: Relationships between respiratory disease and exposure to air pollution, ILSI Press, Washington, 314 – 319, 1998.
- Behnke, W., M. Elend, U. Krüger, und C. Zetzsch. The influence of NaBr/NaCl ratio on the Br[•]: Catalysed production of halogenated radicals. *J. Atmos. Chem.*, 34, 87 – 99, 1999.
- Bell, R. P., und M. Pring. Stability constants and absorption spectra of the ions Br₂Cl⁻ and BrCl₂⁻. *Inorg. Phys. Theor.*, 1607 – 1609, 1966.
- Benkovitz, C. M., Scholtz, M. T., Pacyna, J., Tarrasón, L., Dignon, J., Voldner, E. V., Spiro, P. A., Logan, J. A., und T. E. Graedel. Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.* 101, 29239- 29253, 1996.
- Betts, R. H., und A. N. Mackenzie. Formation and stability of hypobromous acid in perchloric acid solutions of bromine and bromate ions, *Can. J. Chem.*, 29, 666 – 677, 1951.
- Bittrich, H.-J., D. Haberland, und G. Just. *Methoden chemisch-kinetischer Berechnungen*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1979.

Brausser, G. P., Orlando, J. J. und G.S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York, Oxford, 1999.

Brdicka, R. *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. DVW Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1965.

Campolongo, F., A. Saltelli, N.R. Jensen, J. Wilson, und J. Hjorth. The role of multiphase chemistry in the oxidation of dimethylsulphide (DMS). *J. Atmos. Chem.*, 32, 327 – 356, 1999.

Capaldo, K.P., und S.N. Pandis. Dimethylsulfide chemistry in the remote marine atmosphere: Evaluation and sensitivity analysis of available mechanisms. *J. Geophys. Res.*, 102, 23251-23267, 1997.

Capaldo, K, J. J. Corbett, P. Kasibhatla, P. Fischbeck, und S. N. Pandis. Effects of ship emissions on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean. *Nature*, 400, 743 – 746, 1999.

Chameides, W. L., und A. W. Stelson. Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: a mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. *J. Geophys. Res.*, 97, 20565 – 20580, 1992.

Charlson, R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., und S. G. Warren. Oceanic hytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326, 655 - 661, 1987.

Chartrand, D. J., und J. C. McConnell. Heterogeneous chemistry and the O₃ budget in the lower mid-latitude stratosphere. *J. Atmos. Chem.*, 35, 109 – 149, 2000.

Chen, G., D. D. Davis, P. Kasibhatla, A. R. Bandy, D. C. Thornton, B. J. Huebert, A. D. Clarke, und B. W. Blomquist. A study of DMS oxidation in the tropics: Comparison of Christmas Island field observations of DMS, SO₂, and DMSO with model simulations. *J. Atmos. Chem.*, 37, 137 – 160, 2000.

Chin, M., D. J. Jacob, G. M. Gardner, M. S. Foreman-Fowler, und P. A. Spiro. A global three-dimensional model of tropospheric sulfate. *J. Geophys. Res.*, 101, 18667 – 18690, 1996.

Chin, M., und D. J. Jacob. Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: a global model analysis. *J. Geophys. Res.*, 101, 18691 – 18699, 1996.

Chinake, C. R., und R. H. Simoyi. Kinetics and mechanisms of the complex bromate-iodine reaction. *J. Phys. Chem.*, 100, 1643 – 1656, 1996.

Cotton, F. A., und G. Wilkinson. *Anorganische Chemie: eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene*, 4., völlig neu bearbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.

CRC Handbook on Physics and Chemistry (Ed. R.C. Weast): 62nd Edition, Boca Raton (FL), USA, 1981 – 1982.

Crutzen, P. J., and M. G. Lawrence. The impact of precipitation scavenging on the transport of trace Gases: A 3-dimensional model sensitivity study. *J. Atmos. Chem.*, 37, 81 – 112, 2000.

Dacey, J. W. H., S. G. Wakeham, and B. L. Howes. Henry's law constants for dimethylsulfide in freshwater and seawater. *Geophys. Res. Letters*, 11(10), 991 – 994, 1984.

Dankwerts, P. *Gas-liquid reactions*, Chemical Engineering series, Mc-Graw Hill, New York, 1970.

D'Ans-Lax. *Tschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3rd Edition, Vol. I (Eds. E. Lax und C. Synowietz), Springer, Heidelberg, 1967.

Davis, D., Chen, G., Bandy, A., Thornton, D., Eisele, F., III, L. M., Tanner, D., Lenschow, D., Fuelberg, H., Huebert, B., Heath, J., Clarke, A., and D. Blake. Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial pacific: comparison of model simulations with field observations for DMS, SO₂, H₂SO_{4(g)}, MSA_(g), MS, and NSS. *J. Geophys. Res.*, 104, 5765-5784, 1999.

De Bruyn, W. J., E. Swartz, J. H. Hu, J. A. Shorter, and P. Davidovits. Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulfur species obtained from gas-liquid uptake measurements. *J. Geophys. Res.*, 100, 7245 – 7251, 1995.

Engel, A., Müller, R., Schmidt, U., Carslaw, K.S. und R.A. Stachnik. Indications of heterogeneous chlorine activation on moderately cold aerosol based on chlorine observations in the Arctic stratosphere. *Atmos. Environ.*, 34, 4283 – 4289, 2000.

Erickson III, D. J., C. Seuzaret, W. C. Keenne, and S. L. Gong. A general circulation model based calculation of HCl and ClNO₂ production from sea-salt dechlorination: reactive chlorine emissions inventory. *J. Geophys. Res.*, 104, 8347 – 8372, 1999.

Fahey, D. W., S. R. Kawa, E. L. Woodbrigde, P. Tin, J. C. Wilson, H. H. Johnson, J. E. Dyes, D. Baumgardner, S. Borrmann, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, M. K. W. Ko, D. E. Anderson, M. R. Schoeber, and K. R. Chan. In situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in mid-latitude ozone depletion. *Nature*, 363, 509 – 514, 1993.

Falbe-Hansen, H. S. S., Jensen, N.R., Pedersen, T. und J. Hjorth. Atmospheric gas phase reactions of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO₃ radicals, Cl atoms and ozone. *Atmos. Environ.*, 34, 1543 - 1551, 2000.

Fan, S.-M., und D. J. Jacob. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *Nature*, 359, 522 – 524, 1992.

Fickert, S., J. W. Adams, und J. N. Crowley. Activation of Br₂ and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions. *J. Geophys. Res.*, 104, 23719 – 23727, 1999.

Finlayson-Pitts, B. J., F. E. Livingston, und H. N. Berko. Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the arctic spring. *Nature*, 343, 622 – 625, 1990.

Finlayson-Pitts, B. J., und J. N. Pitts, Jr. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Academic Press, San Diego, 2000.

Fogelman, K. D., D. M. Walker, und D. W. Margerum. Non-metal redox kinetics: hypochlorite and hypobromous acid reactions with sulfite. *Inorg. Chem.*, 28, 986 – 993, 1989.

Furman, C. S. und D. W. Margerum. Mechanism of chlorine dioxide and chlorate ion formation from the reaction of hypobromous acid and chlorite ion, *Inorg. Chem.*, 37, 4321-4327, 1998.

Frenzel, A. *Eigenschaften und Gas-Lösungen-Reaktionen von Nitrylbromid*. Ph.D. Thesis, Universität Hannover, 1997.

Frenzel, A., W. Scheer, R. Sikorski, C. George, W. Behnke, und C. Zetzsch. Heterogeneous interconversion reactions of BrNO₂, ClNO₂, Br₂ and Cl₂. *J. Phys. Chem.*, 102, 1329 – 1337, 1998.

Fridling, A. M., und M. Z. Jacobson. A study of gas-aerosol equilibrium and aerosol pH in the remote marine boundary layer during the first aerosol characterisation experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.*, 105, 17325 – 17340, 2000.

Frost, A. A., und R. G. Pearson. *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1964.

Garland, J. A., A. W. Elzerman, und S. A. Penkett. The mechanism for dry deposition of ozone to seawater surfaces. *J. Geophys. Res.*, 85, 7488 – 7492, 1980.

George, C., J. L. Ponche, P. Mirabel, W. Behnke, V. Scheer, und C. Zetzsch. Study of the uptake of N₂O₅ by water and NaCl solutions. *J. Phys. Chem.*, 98(35), 8780 – 8784, 1994.

George, C., W. Behnke, V. Scheer, C. Zetzsch, L. Magi, J. L. Ponche, und P. Mirabel. Fate of ClNO₂ over aqueous solutions containing iodide. *Geophys. Res. Letters*, 22(12), 1505 – 1508, 1995.

Gershenson, M., P. Davidovits, J. T. Jayne, C. E. Kolb, und D. R. Worsnop. Simultaneous uptake of DMS and ozone on water. *J. Phys. Chem.*, 105, 7031 – 7036, 2001.

Graedel, T. E., und C. J. Weschler. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Geophys. Space Phys.*, 19(4), 505 – 539, 1981.

Grashoff, K.; *Determination of pH*, in: K. Grashoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (eds.), *Methods of seawater analysis*, 2nd ed., VCH Verlagsgesellschaft, 1983.

Haag, W. R., und J. Hoigné. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 261 – 267, 1983.

Hanson, D. R., und E. R. Lovejoy. Heterogeneous reactions in liquid sulfuric acid: HOCl + HCl as a model system. *J. Phys. Chem.*, 100, 6397 – 6405, 1996.

Hanson, D. R. Surface-specific reactions on liquids. *J. Phys. Chem. B*, 101, 4998 – 5001, 1997.

Haruta, K., und T. Takeyama, Kinetics of oxidation of aqueous bromide ion by ozone. *J. Phys. Chem.*, 85(16), 2383 – 2388, 1981.

Hausmann, M., und U. Platt. Spectroscopic measurements of bromine oxide and ozone in the arctic during polar sunrise experiment 1992. *J. Geophys. Res.*, 99, 25399 – 25413, 1994.

Hearn, C. H., E. Turcu, und J. A. Joens. The near U.V. absorption spectra of dimethyl sulfide, diethyl sulfide and dimethyl disulfide at T = 300K. *Atmos. Environ.*, 24A(7), 1939 – 1944, 1990.

Herrmann, H., B. Ervens, H. -W. Jacobi, P. Nowacki, R. Wolke, und R. Zellner. A chemical aqueous phase radical mechanism for the tropospheric chemistry. *Chemosphere*, 38(6), 1223 – 1232, 1999.

Herrmann, H., B. Ervens, H. -W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki, und R. Zellner. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 36, 231 – 284, 2000.

Hine, J., und R. D. Weimar. Carbon basicity, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3387 – 3396, 1965.

Hoigné, J., H. Bader, W.R. Haag, und J. Staehelin. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III, Inorganic compounds and radicals. *Water Res.*, 19(8), 993 – 1004, 1985.

Impey, G. A. , C. M. Mihele, K. G. Anlauf, L. A. Barrie, D. R. Hastie, und P. B. Shepson. Measurements of photolyzable halogen compounds and bromine radicals during the polar sunrise experiment 1997. *J. Atmos. Chem.*, 34, 21 – 37, 1999.

Jaenicke, R. Aerosol Physics and Chemistry. In Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik* , 4b, 391– 457. Springer, 1988.

Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, and H. Berresheim. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *J. Geophys. Res.*, *103*, 1647 – 1656, 1998.

Jia, Z., M. G. Salaita, and D. W. Margerum. Kinetics and mechanisms of the oxidation of hydrazinium ion (N_2H_5^+) by aqueous Br_2 , Cl_2 and BrCl . Electrophilicity scale for halogens and Interhalogens. *Inorg. Chem.*, *39*, 1974 – 1978, 2000a.

Jia, Z., D. W. Margerum, and J. S. Francisco. General-acid-catalyzed reactions of hypobromous acid and acetyl hypochlorite with chlorite ion. *Inorg. Chem.*, *39*, 2614 – 2620, 2000b.

Jodwalis, C. M., R. L. Benner, and D. L. Eslinger. Modelling of dimethyl sulfide ocean mixing, biological production, and sea-to-air flux for high latitudes. *J. Geophys. Res.*, *105*, 14387 – 14399, 2000.

Johnson, P.N. und R.A. Davis, Gas solubilities in aqueous solutions of organic substances, *J. Chem. Eng. Data*, *41*, 1485 – 1487, 1996.

Katoshevski, D., Nenes, A., und J. H. Seinfeld. A study of processes that govern the maintenance of aerosols in the marine boundary layer. *J. Aerosol. Sci.*, *30*(4), 503 – 532, 1999.

Katrib, Y. G. Deiber, F. Schweitzer, P. Mirabel, und C. George. Chemical transformation of bromine chloride at the air/water interface. *J. Aerosol. Sci.*, *32*, 893 – 911, 2001.

Keene, W. C., J. R. Maben, A. A. P. Pszenny, und J. N. Galloway. Measurement technique for inorganic chlorine gases in the marine boundary layer. *Environ. Sci. Technol.*, *27*, 866 – 874, 1993.

Keene, W. C., R. Sander, A. A. P. Pszenny, R. Vogt, P. J. Crutzen, und J. N. Galloway. Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and model evaluation. *J. Aerosol. Sci.*, *29*(3), 339 – 356, 1998.

Kerminen, V-M., R., E. Hillamo, und A. S. Wexler. Model simulations on the variability of particulate MSA to non-sea-salt sulfate ratio in the marine environment. *J. Atmos. Chem.*, *30*, 345 – 370, 1998.

Kettle, A. J., Andreae, M. O., Amouroux, D., Andreae, T. W., Bates, T. S., Berresheim, H., Bingemer, H., Boniforti, R., Curran, M. A. J., DiTullio, G. R., Helas, G., Jones, G. B., Keller, M. D., Kiene, R. P., Leck, C., Lévassieur, M., Maspero, M., Matrai, P., McTaggart, A. R., Mihalopoulos, N., Nguyen, B. C., Novo, A., Putaud, J. P., Rapsomanikis, S., Roberts, G., Schebeske, G., Sharma, S., Simo, R., Staubes, R., Turner, S., und G. Uher. A global database of sea surface dimethylsulphide (DMS) measurements and a simple model to predict sea surface DMS as a function of latitude,

longitude and month. Global concentrations in and around Antarctica. *J. Geophys. Res.* *102*, 12839-12854, 1999.

Koga, S. und H. Tanaka. Numerical study of the oxidation process of dimethylsulfide in the marine atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, *17*, 201 – 228, 1993.

Koop, T., A. Kapilashrami, L. T. Molina, und M. J. Molina. Phase transitions of sea-salt/water mixtures at low temperatures: implications for ozone chemistry in the polar marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, *105*, 26393 – 26402, 2000.

Kosak-Channing, L.F. und G. Helz. Solubility of Ozone in aqueous solution of 0 – 0.6M ionic strength, *Environ. Sci. Technol.*, *17*, 145 – 149, 1983.

Kotrly, S. und L. Sucha. Handbook of Chemical equilibria in analytical chemistry. Ellis Horwood Limited, 1985.

Kshirsagar, G., und R. J. Field. A kinetic and thermodynamic study of component processes in the equilibrium $5\text{HOBr} \rightleftharpoons 2\text{Br}_2 + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. *J. Phys. Chem.*, *92*, 7074 – 7079, 1988.

Kumar, K., und D. W. Margerum. Kinetics and mechanism of the general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid. *Inorg. Chem.*, *26*, 2706 – 2711, 1987.

Lee, Y. N., und X. Zhou. Aqueous reactions kinetics of ozone and dimethyl sulfide and its atmospheric implications. *J. Geophys. Res.*, *99*, 3597 – 3605, 1994.

Lehrer, E., D. Wagenbach und U. Platt. Aerosol chemical composition during tropospheric ozone depletion at Ny Alesund/Svalbard, *Tellus*, *49B*, 486 – 495, 1997.

Leriche, M., Voision, D., Chaumerliac, N., Monod, A. und B. Aumont. A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment, *Atmos. Environ.*, *34*, 5015 – 5036, 2000.

Lin, C-J., und S. O. Pehkonen. Aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine: implications for atmospheric mercury chemistry. *Chemosphere*, *38*(6), 1253 – 1263, 1999.

Liu, Q., und D. W. Margerum. Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis. *Environ. Sci. Technol.*, *35*, 1127 – 1133, 2001a.

Liu, Q., L. M. Schurter, C. E. Muller, S. Aloisio, J. S. Francisco, und D. W. Margerum. Kinetics and mechanisms of aqueous ozone reactions with bromide, sulfite, hydrogen sulfite, Iodide, and nitrite ions. *Inorg. Chem.*, *40*, 4436 – 4442, 2001b.

Lovelock, J. E., Maggs, R. J., und R. A. Rasmussen. Atmospheric dimethylsulfide and the natural sulfur cycle, *Nature*, *237*, 452 – 453, 1972.

- March, J. *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*, 4 Ed., John Wiley & Sons, 1992.
- Mauldin III, R. L., A. Wahner, und A. R. Ravishankara. Kinetics and mechanism of the self-reaction of BrO radical. *J. Phys. Chem.*, *97*, 7585 – 7596, 1993.
- McConnell, J. C., G. S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C. H. Langford, und E. M. J. Templeton. Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion. *Nature*, *355*, 150 – 152, 1992.
- McElroy, C. T., C. A. McLinden, und J. C. McConnell. Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the arctic polar sunrise. *Nature*, *397*, 338 – 341, 1999.
- Michalowski, B. A., J. S. Francisco, Li, S.-M., L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, und P. B. Shepson. A computer model study of multiphase chemistry in the arctic boundary layer during polar sunrise. *J. Geophys. Res.*, *105*, 15131 – 15145, 2000.
- Molina, M. J. Role of chlorine in stratospheric chemistry. *Pure Appl. Chem.*, *68*(9), 1749 – 1756, 1996.
- Mozukewich, M. Mechanism for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions. *J. Geophys. Res.*, *100*, 14199 – 14207, 1995.
- Neubauer, K. R., S. T. Sum, M. V. Johnston, und A. S. Wexler. Sulfur speciation in individual aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, *101*, 18701 – 18707, 1996.
- Nicoson, J. S., und D. W. Margerum. Kinetics and mechanisms of aqueous chlorine reactions with chlorite ion in the presence of chloride ion and acetic acid/acetate buffer. *Inorg. Chem.*, *41*(2) 342 – 347, 2002a.
- Nicoson, J. S., L. Wang, R. H. Becker, K. E. H. Hartz, C. E. Muller, und D. W. Margerum. Kinetics and mechanisms of the ozone/bromite and ozone/chlorite reactions. *Inorg. Chem.*, *41*(11), 2975 – 2980, 2002b.
- Pauster, E. C., und R. Mulvaney. Migration of methane sulphonate in Antarctic firn and ice. *J. Geophys. Res.*, *105*, 11525 – 11534, 2000.
- Perkampus, H.-H. *Analytische Anwendungen der UV-VIS-Spektroskopie*. Analytiker-Taschenbuch, Band 3, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- Perkampus, H.-H. *UV-VIS- Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- Pinkernell, U., B. Nowack, H. Gallard, und U. von Gunten. Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS. *Wat. Res.*, *34*(18), 4343 – 4350, 2000.

Pinkernell, U., und U. von Gunten. Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.*, *35*, 2525 – 2531, 2001.

Platt, U., und G. K. Moortgat. Heterogeneous and Homogeneous chemistry of reactive halogen compounds in the lower troposphere. *J. Atmos. Chem.*, *34*, 1 – 8, 1999.

Portmann, R. W., S. Solomon, R. R. Garcia, L. W. Thomason, L. R. Poole, und M. P. McCormick. Role of aerosol variations in Anthropogenic ozone depletion in the polar regions. *J. Geophys. Res.*, *101*, 22991 – 23006, 1996.

Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Pergamon Press Ltd., Brussels, 1966.

Pruppacher, H. R., and J. D. Klett. *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic Pub., London, 1997.

Przyjazny, A., Janicki, W., Chrzanowski, W., and R. Staszewski. Headspace gas chromatographic determination of distribution coefficients of selected organosulfur compounds and their dependence on some parameters, *J. Chromatography*, *280*, 249 – 260, 1983.

Raphael, L. *The UV spectra of bromine, chlorine and bromine chloride in aqueous solution*, in: *Bromine compounds: "chemistry + applications"*. Ch. 13, Elsevier, 1988.

Restelli, G., und G. Angeletti. *Dimethylsulphide: oceans, atmosphere and climate*. Proceedings of the international symposium held in Belgirate, Commission of the European Communities, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

Sander, R., und P. J. Crutzen. Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea. *J. Geophys. Res.*, *101*, 9121 – 9138, 1996.

Sander, R. *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. <http://www.science.yorku.ca/cac/people/sander/res/henry.html>, version 2, 1996.

Sander, R., R. Vogt, G. W. Harris, und P. J. Crutzen. Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring. *Tellus*, *49B*, 522 – 532, 1997.

Scheer, V., A. Frenzel, W. Behnke, C. Zetzsch, L. Magi, Ch. George, und P. Mirabel. Uptake of Nitroyl Chloride (NOCl) by aqueous solutions. *J. Phys. Chem. A*, *101*, 9359 – 9366, 1997.

Sciare, J., E. Badoukas, R. Hancy, N. Mihalopoulos, und B. C. Nguyen. Seasonal variation of dimethylsulfoxide in rainwater at Amsterdam Island in the southern Indian ocean: implications on the biogenic sulfur cycle. *J. Atmos. Chem.*, *30*, 229 – 240, 1998.

Sciare, J. , N. Mihalopoulos, and F. J. Dentener. Interannual variability of atmospheric dimethylsulfide in the southern Indian ocean. *J. Geophys. Res.*, *105*, 26369 – 26377, 2000.

Schmidt, W. *Optische Spektroskopie: eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994.

Schmieser, M., und E. Schuster. In bromine and its compounds. Ch. 8: Bleaching, M. Lewin, Ed. Benn Ltd. London, 1966.

Schwartz, S.E., Factors governing dry deposition of gases to surface water, in Precipitation, Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange, Band. 2, Hemisphere, Washington, D.C., 789 – 801, 1992.

Silverstein, R.M., Bassler, G. C. und T. C. Morrill. Spectrometric identification of organic compounds. 5 ed., John Wiley & Sons, 1991.

Singh, H. B., G. L. Gregory, B. Anderson, E. Browell, G. W. Sachse, D. D. Davis, J. Crawford, J. D. Bradshaw, R. Talbot, D. R. Blake, D. Thornton, R. Newell, and J. Merrill. Low ozone in the marine boundary layer of the tropical pacific ocean: photochemical loss, chlorine atoms, and entertainment. *J. Geophys. Res.*, *101*, 1907 – 1917, 1996.

Skoog, D. A., D. M. West, und F. J. Holler. *Analytical chemistry: an introduction*. sixth ed., Saunders College Publishing, 1994.

Solomon, S., R. W. Sanders, R. R. Garcia, und J. G. Keys. Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Monte Pinatubo. *Nature*, *363*, 245 – 248, 1993.

Solomon, S., S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Winker, und M. P. McCornick. Heterogeneous chlorine chemistry in the Tropopause region. *J. Geophys. Res.*, *102*, 21411 – 21429, 1997.

Sorensen, S., H. Falbe-Hansen, M. Mangoni, J. Hjorth, und N. R. Jensen. Observation of DMSO and CH₃S(O)OH from the gas phase reaction between DMS and OH. *J. Atmos. Chem.*, *24*, 299 – 315, 1996.

Spicer, C. W., E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast, und C. M. Berkowitz. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*, *394*, 353 – 356, 1998.

Spicer, C. W. , W. S., R. A. Plastridge, K. L. Foester, B. J. Finlayson-Pitts, J. W. Bottenheim, A. M. Grannas, und P. B. Shepson. Molecular halogens before and during ozone depletion events in the arctic at polar sunrise: concentrations and sources. *Atmos. Environ.*, *36*, 2721 – 2731, 2002.

Spiro, P. A., Jacob, D. J., und J. A Logan. Global inventory of sulfur emissions with 1 x 1 resolution. *J. Geophys. Res.* 97, 6023-6036, 1992.

Swartz, E., J. Boniface, I.Tchertkov, O. V. Rattigan, D. V. Robinson, und P. Davidovits. Horizontal bubble train apparatus for heterogeneous chemistry studies: uptake of gas-phase formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2634 – 2641, 1997.

Tang, I. N., Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric interest, *J. Geophys. Res.*, 102, 1883 – 1893, 1997.

Tarasick, D. W., und J. W. Bottenheim. Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozonesonde records. *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 197 – 205, 2002.

Taube, H. Reactions in solutions containing O₃, H₂O₂, H⁺ and Br⁻. The specific rate of the reaction O₃ + Br⁻, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2468-2474, 1942.

Troy, R. C. und D. W. Margerum. Non-Metal Redox Kinetics: Hypobromite and Hypobromous Acid Reactions with Iodide and with Sulfite and the Hydrolysis of Bromosulfate", *Inorg. Chem.*, 30, 3538-3543, 1991.

Ullmanns, Encyklopädie der Technischen Chemie (Butadien bis Cytostatica), Band 9, Verlag Chemie, Weinheim, 317 – 372, 1975.

Vogt, R., P. J. Crutzen, und R. Sander. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature*, 383, 327 – 330, 1996.

von Glasow, R. *Modeling the gas and aqueous phase chemistry of the marine boundary layer. Ph.D. Thesis*, Universität Mainz, 2001.

von Glasow, R. und R. Sander. Variation of sea salt aerosol pH with relative humidity. *Geophys. Res. Letters*, 28(2), 247 – 250, 2001.

von Glasow, R., M. G. Lawrence, R. Sander, und P. J. Crutzen. Modeling the chemical effects of ship exhaust in the cloud-free marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2, 525 – 575, 2002.

von Glasow, R., R. Sander, A. Bott, und P. J. Crutzen. Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer 1. Cloud-free MBL. *J. Geophys. Res.*, 107, 4341 – 4357, 2002.

von Gunten, U., und J. Hoigné. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 28(7), 1234 – 1242, 1994.

von Gunten, U., und Y. Oliveras. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: implication on water treatment and natural systems. *Wat. Res.*, 31(4), 900 – 906, 1997.

von Gunten, U., und Y. Oliveras. Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 63 – 70, 1998.

Wang, T. X., M. D. Kelley, J. N. Cooper, R. C. Beckwith, und D. W. Margerum. Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species. *Inorg. Chem.*, 33, 5872 – 5878, 1994.

Wang, T. X. und D.W. Margerum. Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General- Acid/Base-Assisted Mechanisms, *Inorg. Chem.*, 33, 1050-1055, 1994.

Warneck, P. *Heterogeneous and liquid phase processes: laboratory studies related to aerosols and clouds*. Vol. 2., Ch. 6., 153 – 189, Springer-Verlag Berlin, 1996.

Zetzsch, C., und W. Behnke. Heterogeneous Photochemical sources of Atomic Cl in the Troposphere. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96(3), 488 – 493, 1992.

Zimmerman, G. und F.C. Strong. Equilibria and spectra of aqueous chlorine solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2063 – 2066, 1957.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Zusammenfassung von verschiedenen heterogenen Prozessen, die direkt verantwortlich für die Halogenaktivierung (Verbrauch von Ozon) in der Troposphäre sind. (Quelle: Angeletti G. und Ø. Hov, 2001).....	03
Abbildung 2.1. Extinktionskoeffizienten von Br ₂ -Spezies in wässriger Lösung (Br ₂ , HOBr/BrO ⁻ , Br ₃ ⁻).....	10
Abbildung 2.2. Extinktionskoeffizienten von Cl ₂ -Spezies in wässriger Lösung (Cl ₂ , HOCl/ClO ⁻ und Cl ₃ ⁻).....	10
Abbildung 2.3. Extinktionskoeffizienten von gemischten XY-, X ₂ Y- und XY ₂ -Spezies in wässriger Lösung (BrCl, Br ₂ Cl ⁻ und BrCl ₂ ⁻).....	11
Abbildung 2.4. Extinktionskoeffizient von O ₃ in wässriger Lösung und in Gasphase.....	11
Abbildung 2.5. Extinktionskoeffizienten von DMS(CH ₃ SCH ₃), DMSO(CH ₃ SOCH ₃), MSIA(CH ₃ SO ₂ ⁻ bei pH 4,0; pK _{SMSIA} = 2,0) und MSA(CH ₃ SO ₃ ⁻ bei pH 3,8; pK _{SMSA} ~1,0) in wässriger Lösung.....	12
Abbildung 2.6. Extinktionskoeffizient von DMS (CH ₃ SCH ₃) in Gasphase... ..	12
Abbildung 2.7. Schemazeichnung der Stopped-Flow-Methode (SF). Bei einem SF- Experiment werden die beiden Lösungen A (250µL) und B (250µL) mit den reagierenden Substanzen schnell (mit 8bar N ₂ , in I) in die Mischkammer (K , mit 10 mm Schichtdicke) eingebracht, danach wird die zeitliche Veränderung der Konzentration photometrisch (M , L = Monochromator (Gitter auf 250nm optimiert) und Lichtquelle, 150W XBO Xenon-Kurzbogenlampe) verfolgt, wobei D der Detektor ist. (Quelle: Atkins, 1988).....	14
Abbildung 2.8. Schemazeichnung der Gas-Flüssigkeits-Reaktoren (Wetted Wall Flowtube, WWFT). P ₁ und P ₂ sind die Schlauchpumpen.....	17
Abbildung 2.9. Schemazeichnung des Reaktors (WWFT) für die Messung der Henry-Konstante von DMS.....	20
Abbildung 3.1. Gleichgewichte der Halogenspezies, die in dieser Arbeit untersucht wurden.....	23
Abbildung 3.2. Vereinfachtes Schema der Bromaktivierung in der Gasphase der Troposphäre. Die Halogenaktivierung in der Troposphäre entspricht einer Verflüchtigung von Brom als Br ₂ aus der Flüssigphase (Aerosol) mit nachfolgender Photolyse, Oxidation zu BrO-Radikalen (d.h. in Gegenwart von HO ₂ -Radikalen HOBr-Bildung) sowie Aufnahme in die Flüssigphase und Bildung von weiterem Br ₂ . Photolyse von HOBr wirkt einer Halogenaktivierung entgegen.. Eine Beschreibung aller Reaktionen, die in dieser Abbildung vorkommen, ist in Tabelle 3.1 zusammengefaßt (Quelle: Sander und Crutzen, 1996).....	24
Abbildung 3.3. Spektren von 3,9mM Br ₂ bei 295K im Gleichgewicht mit HOBr: Br ₂ + H ₂ O ⇌ HOBr + Br ⁻ + H ⁺ . (pH = 2,0 – 5,0 ; ΔpH = 1,0).....	25
Abbildung 3.4. Spektren von 3,9mM Br ₂ bei 295K im Gleichgewicht mit HOBr: HOBr ⇌ H ⁺ + BrO ⁻ . (pH = 8,0 – 12,0; ΔpH = 1,0).....	26
Abbildung 3.5. Das Gleichgewicht von Br ₂ in Flüssigphase bei 295K.....	27
Abbildung 3.6. Beiträge von Bromspezies (Br ₂ und HOBr) und anderen halogenhaltigen Spezies (BrCl und BrONO ₂) zur Freisetzung von photoaktiven Halogenspezies aus der Flüssig- in die Gasphase. (Quelle: Fickert <i>et al.</i> , 1999).....	28

Abbildung 3.7. Löslichkeit von Cl_2 bei verschiedenen Konzentrationen von HCl , NaCl und H_2SO_4 ($T = 293\text{K}$). (Quelle: Ullmann, 1975).....	29
Abbildung 3.8. Spektren einer Lösung von Cl_2 -Spezies ($[\text{Cl}_2]_0 = 0,9\text{mM}$ in $1,0\text{M HClO}_4$) bei verschiedenen pH-Werten bei 295K	30
Abbildung 3.9. Bildung von Cl_2 -Spezies in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten bei 295K ($\text{pK}_{\text{sHOCI/ClO}_2^-} = 7,5$).....	30
Abbildung 3.10. Zusammenfassung der Hauptreaktionen von Cl_2 Spezies unter polaren stratosphärischen Bedingungen (Quelle: Molina, 1996).....	32
Abbildung 3.11. Spektren einer Lösung von Br_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($[\text{Br}_2]_0 = 21\mu\text{M}$ / $[\text{NaBr}]_0 = 0,1\text{M}$) bei 295K	34
Abbildung 3.12. Gleichgewicht von Br_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($[\text{Br}_2]_0 = 21\mu\text{M}$ / $[\text{NaBr}]_0 = 0,1\text{M}$ bei 295K).....	34
Abbildung 3.13. Spektren einer Lösung von Cl_2 ($1,3\text{mM}$) in $0,5\text{M NaCl}$ bei 295K	35
Abbildung 3.14. Gleichgewicht von Cl_3^- bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295\text{K}$).....	36
Abbildung 3.15. Spektren einer gemischten Lösung von Br_2 ($0,5\text{mM}$) und Cl_2 ($0,9\text{mM}$) bei 295K	37
Abbildung 3.16. Spektren einer Lösung, die ein Gemisch einer Lösung von Br_2 und Cl_2 bei $\text{pH} = 7,0 - 12,0$ (bei 295K) enthält.....	38
Abbildung 3.17. Das Gleichgewicht von BrCl bei unterschiedlichen pH-Werten ($\text{BrCl} = 0,5\text{mM Br}_2 + 0,9\text{mM Cl}_2$ bei 295K).....	39
Abbildung 3.18. Spektren von BrCl_2^- nach Zugabe von verschiedenen Konzentrationen von NaCl ($0,27\text{mM} - 5,0\text{M}$) zu einer Lösung von BrCl ($[\text{BrCl}] = 0,5\text{mM Br}_2 + 0,6\text{mM Cl}_2$).....	40
Abbildung 3.19. Bildung von BrCl_2^- von ($1,5\text{mM BrCl} + 1,4\text{mM} - 5,0\text{M NaCl}$).....	41
Abbildung 3.20. Abhängigkeit von BrCl und BrCl_2^- von der NaCl -Konzentration bei $T = 295\text{K}$ ($1,0\text{M HClO}_4$).....	41
Abbildung 3.21. Spektren einer Lösung von Br_2Cl^- ($2,1\text{mM Br}_2 + 10\text{mM NaCl}$) bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295\text{K}$).....	42
Abbildung 3.22. Auswertung der Spektren der Abbildung 3.21 $[\text{Br}_2\text{Cl}^-] = 2,1\text{mM Br}_2 + 10\text{mM NaCl}$ bei verschiedenen pH-Werten ($T = 295\text{K}$).....	43
Abbildung 3.23. Gleichgewicht von Br_2Cl^- in $5,0\text{M NaCl}$ bei -10°C	43
Abbildung 3.24. Spektren von MSIA ($0,25\text{mM}$) in MSA bei verschiedenen pH-Werten. Der α -Koeffizient wurde aus dem Extinktionskoeffizienten bei 203nm ausgewertet.....	46
Abbildung 3.25. Spektren von MSA bei verschiedenen pH-Werten. Der α -Koeffizient wurde aus dem bei 200nm beobachteten Extinktionskoeffizienten von MSA berechnet.....	47
Abbildung 3.26. Dissoziationsgleichgewichte von MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{H}^+$) ($\text{pK}_s \sim 1,0$) und MSIA ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SO}_2^- + \text{H}^+$) ($\text{pK}_s = 2,0$).....	47
Abbildung 3.27. Spektren von DMS_{gas} während der Aufnahme von DMS auf einem Wasserfilm (bei $274,4\text{K}$) im Strömungsreaktor (durchgezogene Kurven) und ohne Passieren des Reaktors (strichpunktierte Kurven). Die Kontaktzeiten wurden bei verschiedenen Kontaktlängen im Strömungsreaktor ($0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100, 120$ und 140cm) aufgenommen.....	49
Abbildung 3.28. Das Gleichgewicht von DMS_{gas} auf Wasser bei $274,4\text{K}$, wobei die Punkte den interpolierten Verbrauch von DMS_{gas} (siehe Abbildung 3.27.) darstellen und die Kurve die Modellrechnung unter	

Berücksichtigung der radialen Diffusion von DMS im Strömungsreaktor.....	50
Abbildung 3.29. Henry-Konstanten dieser Arbeit im Vergleich mit Literaturwerten.....	52
Abbildung 4.1. Gleichzeitige spektralphotometrische Charakterisierung der Aufnahme (A) von $O_{3(gas)}$ (16 ppm) in $DMS_{(aq)}$ (130 μ M) und des Gleichgewichts Flüssig \leftrightarrow Gas von DMS (B) entlang des Strömungsreaktors (WWFT) mit Hilfe des UV-Spektralphotometers (10 cm Absorptionsweglänge).....	55
Abbildung 4.2. Aufnahme von O_{3gas} ($[O_3]_0 = 75$ ppb) in verschiedene Konzentrationen von DMS_{aq} (in Flüssigphase) bei 274,4 K.....	56
Abbildung 4.3. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung dieser Arbeit und anderer Arbeiten.....	58
Abbildung 4.4. Spektren von O_{3gas} bei der Aufnahme von O_3 (12,1 ppm) in 100mM NaBr bei 2,8°C.....	61
Abbildung 4.5. Die Aufnahme von O_3 (12,0 \pm 0,2 ppm) in verschiedene Lösungen von NaBr bei 288K.....	62
Abbildung 4.6. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k''/M^{-1}s^{-1}$) für die heterogene Reaktion $O_3 + NaBr$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr.....	63
Abbildung 4.6.a. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k''/M^{-1}s^{-1}$) für die homogene Reaktion $O_3 + Br^-$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen von NaBr, gemessen mit SF Technik. Bei höheren NaBr-Konzentrationen (0,5 M) traten Messprobleme auf (u.a. Schlierenbildung), die nicht restlos geklärt werden konnten.....	64
Abbildung 4.7. Arrheniusdarstellung der Daten für die Reaktion $O_3 + Br^-$ in Vergleich mit verschiedenen Literaturwerten. Die ausgewählten Literaturwerte, die in hier dargestellt sind, sind die unterstrichenen Daten der Tabelle 4.3	66
Abbildung 4.8. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von BrO^- in der Reaktion $BrO^- + CH_3SCH_3$. Die Durchmischungszeit beträgt ca. 1 ms, die Geschwindigkeitskonstanten k^I wurden daher im Bereich von 0,02 bis 0,01s angepasst.....	68
Abbildung 4.9. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von BrO^- in der Reaktion $BrO^- + CH_3SOCH_3$	69
Abbildung 4.10. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von $HOBr$ in der Reaktion $HOBr + CH_3SO_2^-$	69
Abbildung 4.11. Spektralphotometrisch gemessener Verbrauch von $HOBr$ in der Reaktion $HOBr + CH_3SO_3^-$	70
Abbildung 4.12. Arrheniusdarstellung der Reaktionen $HOBr/BrO^- + CH_3SCH_3, CH_3SOCH_3, CH_3SO_2H$ und CH_3SO_3H	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1. Allgemeine spektrometrische Informationen von allen Spezies, gemessen in Flüssig- und Gasphase.....	08
Tabelle 2.2. Zusammenfassung der Gleichgewichte der Abbildungen 2.1, 2.2 und 2.3	13
Tabelle 2.3. Physikalische Beschreibung des Strömungsreaktors (WWFT).....	15
Tabelle 2.4. Physikalische Gleichungen und Größen, die in dieser Arbeit für die heterogenen kinetischen Untersuchungen benutzt wurden, um die Daten des Strömungsreaktors (WWFT) auszuwerten.....	18
Tabelle 2.5. Spezifikationen der Chemikalien, die in dieser Arbeit benutzt wurden.....	21
Tabelle 3.1. Gleichgewichte und Reaktionen, die zu einer Halogenaktivierung in der Troposphäre beitragen.....	22
Tabelle 3.2. Verantwortliche Reaktionen und Gleichgewichte für die Chloraktivierung in der Atmosphäre (die XO-Reaktionen finden z.B. an der Oberfläche stratosphärischer Wolken über der Antarktis statt).....	31
Tabelle 3.3. Zusammenfassung der Reaktionen von Brom- und Chlor-Spezies in der polaren Stratosphäre.....	32
Tabelle 3.4. Reaktionen, Gleichgewichte und die mathematische Auswertung der Spektren des X_3^- Spezies.....	33
Tabelle 3.5. Unterschiede zwischen der Chemie von Br_3^- und Cl_3^- im Hinblick auf das Gleichgewicht.....	36
Tabelle 3.6. Vergleich zwischen Literaturwerten und den Gleichgewichtskonstanten, die in dieser Arbeit erhalten wurden.....	44
Tabelle 3.7. Zusammenfassung der Henry-Konstanten von DMS aus der vorliegenden Arbeit.....	51
Tabelle 4.1. Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Flüssigphase (k'') dieser Arbeit und Literaturwerten.....	57
Tabelle 4.2. Hauptreaktionen und Gleichgewichte Flüssig- \leftrightarrow Gasphase, die man in der Reaktion $O_3 + Br^-$ beobachten kann.....	60
Tabelle 4.3. Vergleich zwischen den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k'') verschiedener Literaturwerte und den Daten, die in dieser Arbeit gemessen wurden.....	65
Tabelle 4.4. Wellenlängen und pH-Werte, die in der kinetische Untersuchung der Reaktionen $HOBr/BrO^- + DMS$, $DMSO$, $MSIA$ und MSA benutzt wurden.....	67
Tabelle 4.5. Ergebnisse (Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bei verschiedenen Temperaturen) und experimentelle Bedingungen zur Untersuchung der Reaktionen $HOBr/BrO^- + CH_3SCH_3$, CH_3SOCH_3 , $CH_3SO_2^-$ und $CH_3SO_3^-$	71
Tabelle 4.6. Arrhenius-Parameter für die Reaktionen, die in dieser Arbeit untersucht wurden.....	72

Anhang A

Auszug aus dem Quelltext des Modells

```

* KERN UEBERNOMMEN VOM ORIGINAL MODELL VON A. FRENZEL , 1997;
* Aufnahme VON O3 auf DMS;
* DATEN FUER MESSUNGEN MIT FOLGENDER WWF-TUBE;
* DURCHMESSER = .6 CM;
* (RADFT = 0.3);
* T = 15 OC ;
* (TEMP = 288.16);
* FLOW FLUESSIGKEIT = 3.0 ML/MIN;
* (FVOL = 0.05);
* FLOW GAS = 68.53 ML/MIN;
* (GVOL = 1.192);
* -----;
*   MODELL MIT KORR. DES VOLUMENS DER FLUSSIGEN PHASE;
*   ZUR BER"UCKSICHTIGUNG DER UNTERSCH. GESCHW. FL/GAS ;
*   BESCHLEUNIGUNG DER ZEITABH. PROZESSE IN DER FL. PHASE;
*   ZUR BER"UCKSICHTIGUNG DER UNTERSCH. GESCHW. FL/GAS ;
*
*   MIT KORRIGIERTEN SUMMEN FUR FL"USSIGPHASE;
*   ANFANGSKONZENTRATIONEN FEST;
*
*   ZELLVOLUMEN FLUESS./GAS WIRD MIT 1/(R-R0) KLEINER;
*
*   SPECIES GASPHASE:   ;
*       DMS, O3;
*   SPECIES FLUESSIGPHASE: ;
*       DMSO, O3, DMS, H+;
*
* #NCELLF, #NCELLG ZAHL DER ZELLEN FLUESSIG/GAS;
* FDICKE FILMDICKE;
* RADINT RADIUS DER GRENZFLAECHE;
* RADFT RADIUS DES GLASROHRES;
* FVOL, GVOL VOLUMENFLUSS DER FUESSIGKEIT, DER GASE;
* VLSG, VGAS MITTLERE GESCHW. FLUESSIGKEIT, GAS;
* VISKO VISKOSITAET;
* FDICHTE DICHTEN DER FL ;
* GRAVI ERDBESCHLEUNIGUNG;
* RADF, RADG RADII DER ZELLEN;
* DELTARADF, DELTARADG MITTLERE SCHRITTWEITE ZUR GRADIENTENBER.;
* VOLG, VOLG VOLUMEN DER ZELLEN/(PI*H);
* RGAS ALLGEM. GASKONST.;
* TEMP TEMPERATUR;
* VGXXXX MOLEKULARE GASGESCHW.;
* HXXXX HENRYKONSTANTE;
* MXXXX MOLMASSE;
* DXXXXG, DXXXXF DIFF.KOEFF. FLUESSIG-/GAS-PHASE;
* XXXXF, XXXXG KONZ IN FL.- / GAS-PHASE;
* GXXXXGXX MITTLERE GASPHASENKONZENTRATION;
* -----;
*
*   DEKLARATIONEN ;
*
* -----;

TEXT #TITEL
"DMS2.FAC, 50 ZELLEN 7.11.01 15:30";
INTEGER #NCELLF 50 #NCELLG 50;

```

```

PARAMETER <5000> WORK;
PARAMETER
    FDICKE RADINT RADFT STEPSUMF
    STEPSUMG I J K L M N O P
    RGAS TEMP VISKO FDICHTE
    PI GRAVI POWER GFKONV
;
*
* VOLUMENSTROEME, GESCHWINDIGKEITEN, KORREKTURFAKTOR ;
*
PARAMETER
    VLSG FVOL GVOL VGAS
    VKORR
;
*
* STOFFABHAENGIGE GROESSEN;
*
PARAMETER
    IPW KW KWR
;
PARAMETER
    DO3F DO3G HO3 MO3
    VGO3 IGO3 OGO3
    DDMSF DDMSG HDMS MDMS
    VGDMS IGDMS OGDMS HDMSI
    DDMSOF DDMSOG HDMSO MDMSO
    VGDMSO IGDMSO OGDMSO
    DPUFF DHPF
;
* +++++++ MITTLERE KONZENTRATIONEN;
PARAMETER
    GO3F20 GO3G20 GDMSF20 GDMSG20
    GDMSOF20 GDMSOG20 GHPF20 GPUFF20
    GO3F21 GO3G21 GDMSF21 GDMSG21
    GDMSOF21 GDMSOG21 GHPF21 GPUFF21
    GO3F22 GO3G22 GDMSF22 GDMSG22
    GDMSOF22 GDMSOG22 GHPF22 GPUFF22
    GO3F23 GO3G23 GDMSF23 GDMSG23
    GDMSOF23 GDMSOG23 GHPF23 GPUFF23
    GO3F24 GO3G24 GDMSF24 GDMSG24
    GDMSOF24 GDMSOG24 GHPF24 GPUFF24
;
* +++++++ REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN;
PARAMETER
    KO3DMS DMSFAK
;
* +++++++ TRANSPORTKOEFFIZIENTEN ;
PARAMETER <#NCELLF>
    VOLF RADF DELTARADF EO3F
    WO3F EDMSF WDMSF EDMSOF
    WDMSOF WHPF EHPF HPF
    EPUFF WPUFF
;
PARAMETER <#NCELLG>
    VOLG RADG DELTARADG EO3G
    WO3G EDMSG WDMSG EDMSOG
    WDMSOG
* +++++++ KONZENTRATIONEN ;
VARIABLE <#NCELLG>
    O3G20 DMSG20 DMSOG20
    O3G21 DMSG21 DMSOG21
    O3G22 DMSG22 DMSOG22
    O3G23 DMSG23 DMSOG23
    O3G24 DMSG24 DMSOG24

```

```

VARIABLE <#NCELLF>
      O3F20 DMSF20 DMSOF20 HPF20 OHM20 PUFF20
      O3F21 DMSF21 DMSOF21 HPF21 OHM21 PUFF21
      O3F22 DMSF22 DMSOF22 HPF22 OHM22 PUFF22
      O3F23 DMSF23 DMSOF23 HPF23 OHM23 PUFF23
      O3F24 DMSF24 DMSOF24 HPF24 OHM24 PUFF24
;
COMPILE INSTANT;
OPEN 8 "DMS20.GAS";
OPEN 9 "DMS20.LIQ";
OPEN 10 "DMS21.GAS";
OPEN 11 "DMS21.LIQ";
OPEN 12 "DMS22.GAS";
OPEN 13 "DMS22.LIQ";
OPEN 14 "DMS23.GAS";
OPEN 15 "DMS23.LIQ";
OPEN 16 "DMS24.GAS";
OPEN 17 "DMS24.LIQ";

WRITE 8=8, #TITEL %;
WRITE 9=9, #TITEL %;
WRITE 10=10, #TITEL %;
WRITE 11=11, #TITEL %;
WRITE 12=12, #TITEL %;
WRITE 13=13, #TITEL %;
WRITE 14=14, #TITEL %;
WRITE 15=15, #TITEL %;
WRITE 16=16, #TITEL %;
WRITE 17=17, #TITEL %;

* ++++++++ KONSTANTEN ++++++++ ;
PI = 3.141592654;
GRAVI = 981.0;
* CM/S2;
RGAS = 8.3143E7;
* G*CM2/(S2*MOL*K);
TEMP = 288.16;
* K ;
*IPW = 5.85E-21;
* IONENPROD. WASSER, 289K, MOL2/CM6 ;
IPW = 6.3E-21;
* IONENPROD. WASSER, 291K, MOL2/CM6 ;

* ++++++++ FILMDICKE ++++++++ ;
* RADIUS DURCH AUSLITERN AM 2.11.98 ERMITTELT;
* R = 0.502 +- 0.004 CM ;
* VERWENDET WIRD MAXIMALWERT;
RADFT = 0.3;
* CM;
* GEMESSEN: 3.0 CM3/MIN = 0.050 CM3/S;
FVOL = 0.05;
* CM3/S;
* VSKO BEI 15 OC 1M NaCl rel V=1.011 bei 20C;
VSKO = 0.01246;
* G/(CM*S) = P BEI 276.2K;
*FDICHTE BEI 9 OC 1M NaCl;
FDICHTE = 1.0411;
* G/CM3 BEI 288.2K;
POWER = 1/3;
FDICKE = (3*VSKO*FVOL/(PI*GRAVI*2*RADFT*FDICHTE))@POWER;
RADINT = RADFT-FDICKE;
* KORREKTUR FUER UNTERSCHIEDLICHE MITTLERE GESCHWINDIGLEITEN: ;
* GEMESSEN: 73.0 CM3/MIN = 1.217 CM3/S;
GVOL = 1.192;

```

```

VLSG = FVOL / (PI* (RADFT**2 - RADINT**2));
VGAS = GVOL / (PI * RADINT**2);
VKORR = VLSG/VGAS;

* ++++++DIFF.KOEFF.+++++ ;
* ++++++ GASPHASE ++++++ ;
* MATRIXGAS: HE, 291K;
* RECHNUNG NACH FULLER ET AL. Achtung noch nicht gerechnet!!! ;
DO3G = 0.1;
DDMSG = 0.1;
DDMSG = 0.1;

* BERECHNET AUS LENNART/JONES POTENTIALEN NACH HIRSCHFELDER;
* BEI 289 K IN LUFT DBR2G = 0.093; ;
*DBR2G = 0.1;

* ++++++ FL"USSIGPHASE ++++++ ;
* WASSER, 291K ;
* CM2/S;
* Salzmann et al (1993);
DO3F = 0.02*exp(-2178/temp);
*Johnson and Davis (1996);
DDMSF = 0.011*exp(-1896/temp);
* gesch.,tzt;;
DDMSOF = 1.5E-5;
DHPF = 3.26E-5;
DPUFF = 3.26E-5;

* ++++++ HENRY KONST. ++++++ ;
* 1 MOL/CM3/(G/CM/S2) ENTSPR. 1.013E9 MOL/L/ATM;

* HBR2 = 1.08E-9;
* S. GMELIN, INTERPOL. F"UR 291K;
*HBR2 = 0.65E-9;
* aus Lynn et al. (1983) bei 1M NaCl;
HO3 = 1./(exp(-2297/temp+2.659*1.0-688*1.0/temp+12.19))/1.013e9;
HDMS = 1./(exp(-4061/temp+0.052*1.0+50.9*1.0/temp+14))/1.013e9;
* aus Gershenzon et al. (2001);
*HDMS = 0.48*exp(3730*(1/temp-1/298))/1.013e9;
HDMSI = HDMS*1.013e9;
* aus Sander 1996;
HDMSO = 1.38E-6;

* ++++++ REAKTIONSGESCHWINDIGKEITEN ++++++ ;
* MUESSEN IN INSTANT DEFINIERT WERDEN ;
* WENN SIE GEFITTED WERDEN SOLLEN ;
* O3 + DMS --> DMSO + O2, M-1 S-1 ;
KO3DMS = 4.0E11 / VKORR;
**;

COMPILE INITIAL;
* ++++++ ANFANGSKONZENTRATIONEN+++++ ;
ARRAY <#NCELLG> WORK;
* 2.7 mbar(soll) Br2 bei 298 K: 1.13E-7 MOL/CM3 ;
* hier 1.19ppm;
O3G20 = 6.17e-10;
DMSG20 = 0.0;
DMSG20 = 0.0;
DMSG20 = 0.0;
O3G21 = 6.12e-10;
DMSG21 = 0.0;
DMSG21 = 0.0;
DMSG21 = 0.0;
O3G22 = 6.11e-10;
DMSG22 = 0.0;
DMSG22 = 0.0;
DMSG22 = 0.0;

```

```
O3G23 = 5.63E-11;
DMSG23 = 0.0;
DMSOG23 = 0.0;
O3G24 = 5.08E-11;
DMSG24 = 0.0;
DMSOG24 = 0.0;
```

```
* MOL/CM3;
ARRAY END;
```

```
ARRAY <#NCELLF> WORK;
O3F20 = 0.0;
DMSF20 = 4.3E-9;
DMSOF20 = 0.0;
O3F21 = 0.0;
DMSF21 = 8.7E-9;
DMSOF21 = 0.0;
O3F22 = 0.0;
DMSF22 = 1.74E-8;
DMSOF22 = 0.0;
O3F23 = 0.0;
DMSF23 = 1.9E-8;
DMSOF23 = 0.0;
O3F24 = 0.0;
DMSF24 = 3.8E-8;
DMSOF24 = 0.0;
* PH=14 => E-14 MOL/L => E-17 MOL/CM3 ;
* HPF20 = 1.0E-17;
* PH=1 => 0.1 MOL/L => E-04 MOL/CM3 ;
* HPF20 = 1.0E-04;
* PH=5 => E-08 MOL/CM3 ;
HPF20 = 1.00E-5;
HPF21 = 1.00E-5;
HPF22 = 1.00E-5;
HPF23 = 1.00E-5;
HPF24 = 1.00E-5;
*PUFF20 = 1.00E10;
OHMF20 = IPW / HPF20;
OHMF21 = IPW / HPF21;
OHMF22 = IPW / HPF22;
OHMF23 = IPW / HPF23;
OHMF24 = IPW / HPF24;
```

```
ARRAY END;
```

```
* MOL/CM3;
* ++++++MOLMASSE ++++++ ;
MO3 = 48.0;
MDMS = 62.129;
MDMSO = 78.129;
* G/MOL;
```

```
* ++++++MOLEKULARE GASGESCHW. ++++++ ;
VGO3 = SQRT(8*RGAS*TEMP/PI/MO3);
VGDMS = SQRT(8*RGAS*TEMP/PI/MDMS);
VGDMSO = SQRT(8*RGAS*TEMP/PI/MDMSO);
* CM/S;
```

```
* ++++DISKRETISIERUNG: SCHRITTE ZUR GRENZFLAECHE HIN KUERZER +++ ;
* FLUESSIGKEIT: INDEX LAEUFT VON DER WAND ZU GRENZFLAECHE;
* GAS: INDEX LAEUFT VON DER ACHSE ZUR GRENZFLAECHE;
* ;
STEPSUMF=0;
STEPSUMG=0;
FOR #9=#NCELLG-1;
```

```

FOR #10=#NCELLF-1;
I=0;
J=0;
DO 10 FOR #1=0 (1) (#NCELLF-1);
I=I+1;
STEPSUMF=STEPSUMF+(1/I);
LABEL 10;
DO 20 FOR #2=0 (1) (#NCELLG-1);
J=J+1;
STEPSUMG=STEPSUMG+(1/J);
LABEL 20;

K=0;
L=0;
DO 30 FOR #3=0 (1) (#NCELLF-1);
K=K+1;
L=L+(FDICKE/STEPSUMF)/K;
RADF<#3>=RADFT-L;
LABEL 30;

M=0;
N=0;
DO 40 FOR #4=0 (1) (#NCELLG-1);
M=M+1;
N=N+(RADINT/STEPSUMG)/M;
RADG<#4>=N;
LABEL 40;

DELTARADF<0>=(RADFT-RADF<1>)/2;
DO 50 FOR #5=1 (1) (#NCELLF-2);
DELTARADF<#5>=(RADF<#5-1>-RADF<#5+1>)/2;
LABEL 50;

DELTARADG<0>=RADG<1>/2;
DO 60 FOR #6=1 (1) (#NCELLG-2);
DELTARADG<#6>=(RADG<#6+1>-RADG<#6-1>)/2;
LABEL 60;

* +++++ TRANSPORTKOEFFIZIENTEN UND ZELLVOLUMEN +++++ ;
* HOEHE UND FAKTOR PI GEKUEERT, D.H. ZELLEN DER HOEHE VKORR * 1/PI;
* VKORR MUSS HIER ERGAENZT WERDEN, DA IN DER TRANSPORT ANWEISUNG;
* DURCH VOLF GETEILT WIRD;

* ++++++ FLUESSIGPHASE ++++++;
O=RADFT;
DO 70 FOR #7=0 (1) (#NCELLF-2);
VOLF<#7> = ((O**2)-(RADF<#7>**2)) *VKORR;

EO3F<#7>=2*DO3F*RADF<#7>/DELTARADF<#7>;
WO3F<#7>=EO3F<#7>;

EDMSF<#7>=2*DDMSF*RADF<#7>/DELTARADF<#7>;
WDMSF<#7>=EDMSF<#7>;

EDMSOF<#7>=2*DDMSOF*RADF<#7>/DELTARADF<#7>;
WDMSOF<#7>=EDMSOF<#7>;

EHPF<#7>=2*DHPF*RADF<#7>/DELTARADF<#7>;
WHPF<#7>=EHPF<#7>;

*EPUFF<#7>=2*DPUFF*RADF<#7>/DELTARADF<#7>;
*WPUFF<#7>=EPUFF<#7>;

O=RADF<#7>;

```

LABEL 70;

* GASPHERE;

P=0;

DO 80 FOR #8=0 (1) (#NCELLG-2);

VOLG<#8>=(RADG<#8>**2)-(P**2);

EO3G<#8>=2*DO3G*RADG<#8>/DELTARADG<#8>;

WO3G<#8>=EO3G<#8>;

EDMSG<#8>=2*DDMSG*RADG<#8>/DELTARADG<#8>;

WDMSG<#8>=EDMSG<#8>;

EDMSOG<#8>=2*DDMSOG*RADG<#8>/DELTARADG<#8>;

WDMSOG<#8>=EDMSOG<#8>;

P=RADG<#8>;

LABEL 80;

VOLG<#9> = (RADG<#9>**2)-(RADG<#9-1>**2);

VOLF<#10> = ((RADF<#10-1>**2)-(RADF<#10>**2)) *VKORR;

* ++++ VOLUMENVERHAELTNIS DER ZELLEN AN DER GRENZFLAECHE ++++;

GFKONV = VOLG<#9>/VOLF<#10>;

* +++++ UEBERGANGSKOEFF. GRENZFLAECHE +++++ ;

IGO3=VGO3*2*RADINT/(4*VOLG<#9>*HO3*RGAS*TEMP);

OGO3=VGO3*2*RADINT/(4*VOLG<#9>);

IGDMS=VGDMS*2*RADINT/(4*VOLG<#9>*HDMS*RGAS*TEMP);

OGDMS=VGDMS*2*RADINT/(4*VOLG<#9>);

IGDMSO=VGDMSO*2*RADINT/(4*VOLG<#9>*HDMSO*RGAS*TEMP);

OGDMSO=VGDMSO*2*RADINT/(4*VOLG<#9>);

WRITE 9, ((E10,4)),

"TEMP/K : ", TEMP % ,

"RADINT/CM : ", RADINT % ,

"FDICKE/CM : ", FDICKE % ,

"VKORR : ", VKORR % ,

"H(DMS,T) : ", HDMSI % ,

"H(O3,T) : ", HO3 % ,

;

**;

* GLEICHUNGEN FUER DIFFUSION, REAKTION UND GRENZFLAECHEUEBERTRITT;

COMPILE EQUATIONS;

* ++++++ GRENZFLAECHE ++++++;

FOR #11=#NCELLG-1, #12=#NCELLF-1;

'O3G20<#11>='O3G20<#11>+IGO3*O3F20<#12>

-OGO3*O3G20<#11>;

'O3F20<#12>='O3F20<#12> + (OGO3*O3G20<#11>

-IGO3*O3F20<#12>)*GFKONV;

'DMSG20<#11>='DMSG20<#11>+IGDMS*DMSF20<#12>

-OGDMS*DMSG20<#11>;

'DMSF20<#12>='DMSF20<#12> + (OGDMS*DMSG20<#11>

-IGDMS*DMSF20<#12>)*GFKONV;

'DMSOG20<#11>='DMSOG20<#11>+IGDMSO*DMSOF20<#12>
-OGDMSO*DMSOG20<#11>;
'DMSOF20<#12>='DMSOF20<#12> + (OGDMSO*DMSOG20<#11>
- IGDMSO*DMSOF20<#12>)*GFKONV;

'O3G21<#11>='O3G21<#11>+IGO3*O3F21<#12>
-OGO3*O3G21<#11>;
'O3F21<#12>='O3F21<#12> + (OGO3*O3G21<#11>
-IGO3*O3F21<#12>)*GFKONV;

'DMSG21<#11>='DMSG21<#11>+IGDMS*DMSF21<#12>
-OGDMS*DMSG21<#11>;
'DMSF21<#12>='DMSF21<#12> + (OGDMS*DMSG21<#11>
-IGDMS*DMSF21<#12>)*GFKONV;

'DMSOG21<#11>='DMSOG21<#11>+IGDMSO*DMSOF21<#12>
-OGDMSO*DMSOG21<#11>;
'DMSOF21<#12>='DMSOF21<#12> + (OGDMSO*DMSOG21<#11>
- IGDMSO*DMSOF21<#12>)*GFKONV;

'O3G22<#11>='O3G22<#11>+IGO3*O3F22<#12>
-OGO3*O3G22<#11>;
'O3F22<#12>='O3F22<#12> + (OGO3*O3G22<#11>
-IGO3*O3F22<#12>)*GFKONV;

'DMSG22<#11>='DMSG22<#11>+IGDMS*DMSF22<#12>
-OGDMS*DMSG22<#11>;
'DMSF22<#12>='DMSF22<#12> + (OGDMS*DMSG22<#11>
-IGDMS*DMSF22<#12>)*GFKONV;

'DMSOG22<#11>='DMSOG22<#11>+IGDMSO*DMSOF22<#12>
-OGDMSO*DMSOG22<#11>;
'DMSOF22<#12>='DMSOF22<#12> + (OGDMSO*DMSOG22<#11>
- IGDMSO*DMSOF22<#12>)*GFKONV;

'O3G23<#11>='O3G23<#11>+IGO3*O3F23<#12>
-OGO3*O3G23<#11>;
'O3F23<#12>='O3F23<#12> + (OGO3*O3G23<#11>
-IGO3*O3F23<#12>)*GFKONV;

'DMSG23<#11>='DMSG23<#11>+IGDMS*DMSF23<#12>
-OGDMS*DMSG23<#11>;
'DMSF23<#12>='DMSF23<#12> + (OGDMS*DMSG23<#11>
-IGDMS*DMSF23<#12>)*GFKONV;

'DMSOG23<#11>='DMSOG23<#11>+IGDMSO*DMSOF23<#12>
-OGDMSO*DMSOG23<#11>;
'DMSOF23<#12>='DMSOF23<#12> + (OGDMSO*DMSOG23<#11>
- IGDMSO*DMSOF23<#12>)*GFKONV;

'O3G24<#11>='O3G24<#11>+IGO3*O3F24<#12>
-OGO3*O3G24<#11>;
'O3F24<#12>='O3F24<#12> + (OGO3*O3G24<#11>
-IGO3*O3F24<#12>)*GFKONV;

'DMSG24<#11>='DMSG24<#11>+IGDMS*DMSF24<#12>
-OGDMS*DMSG24<#11>;
'DMSF24<#12>='DMSF24<#12> + (OGDMS*DMSG24<#11>
-IGDMS*DMSF24<#12>)*GFKONV;

'DMSOG24<#11>='DMSOG24<#11>+IGDMSO*DMSOF24<#12>
-OGDMSO*DMSOG24<#11>;

'DMSOF24<#12>='DMSOF24<#12> + (OGDMSO*DMSOG24<#11>
- IGDMSO*DMSOF24<#12>)*GFKONV;

* ++++++ GASPHASENTRANSPORT;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) O3G20 EO3G WO3G;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSG20 EDMSG WDMSG;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSOG20 EDMSOG WDMSOG;

TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) O3G21 EO3G WO3G;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSG21 EDMSG WDMSG;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSOG21 EDMSOG WDMSOG;

TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) O3G22 EO3G WO3G;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSG22 EDMSG WDMSG;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSOG22 EDMSOG WDMSOG;

TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) O3G23 EO3G WO3G;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSG23 EDMSG WDMSG;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSOG23 EDMSOG WDMSOG;

TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) O3G24 EO3G WO3G;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSG24 EDMSG WDMSG;
TRANSPORT <#NCELLG> (VOLG) DMSOG24 EDMSOG WDMSOG;

* ++++++ FLUESSIGPHASENTRANSPORT;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) O3F20 EO3F WO3F;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSF20 EDMSF WDMSF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSOF20 EDMSOF WDMSOF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) HPF20 EHPF WHPF;
*TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) PUFF20 EPUFF WPUFF;

TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) O3F21 EO3F WO3F;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSF21 EDMSF WDMSF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSOF21 EDMSOF WDMSOF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) HPF21 EHPF WHPF;
*TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) PUFF21 EPUFF WPUFF;

TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) O3F22 EO3F WO3F;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSF22 EDMSF WDMSF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSOF22 EDMSOF WDMSOF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) HPF22 EHPF WHPF;
*TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) PUFF22 EPUFF WPUFF;

TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) O3F23 EO3F WO3F;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSF23 EDMSF WDMSF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSOF23 EDMSOF WDMSOF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) HPF23 EHPF WHPF;
*TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) PUFF23 EPUFF WPUFF;

TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) O3F24 EO3F WO3F;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSF24 EDMSF WDMSF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) DMSOF24 EDMSOF WDMSOF;
TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) HPF24 EHPF WHPF;
*TRANSPORT <#NCELLF> (VOLF) PUFF24 EPUFF WPUFF;

*REAKTIONEN IN DER FLUESSIGPHASE;
ARRAY <#NCELLF> WORK;
% KO3DMS : O3F20 + DMSF20 = DMSOF20;
% KO3DMS : O3F21 + DMSF21 = DMSOF21;
% KO3DMS : O3F22 + DMSF22 = DMSOF22;
% KO3DMS : O3F23 + DMSF23 = DMSOF23;
% KO3DMS : O3F24 + DMSF24 = DMSOF24;
ARRAY END;

**;

COMPILE GENERAL;

ARRAY <#NCELLG> WORK;
GO3G20 = O3G20*VOLG;
GDMSG20 = DMSG20*VOLG;
GDMSOG20 = DMSOG20*VOLG;

GO3G21 = O3G21*VOLG;
GDMSG21 = DMSG21*VOLG;
GDMSOG21 = DMSOG21*VOLG;

GO3G22 = O3G22*VOLG;
GDMSG22 = DMSG22*VOLG;
GDMSOG22 = DMSOG22*VOLG;

GO3G23 = O3G23*VOLG;
GDMSG23 = DMSG23*VOLG;
GDMSOG23 = DMSOG23*VOLG;

GO3G24 = O3G24*VOLG;
GDMSG24 = DMSG24*VOLG;
GDMSOG24 = DMSOG24*VOLG;

ARRAY END;

GO3G20 = GO3G20/(RADINT**2);
GDMSG20 = GDMSG20/(RADINT**2);
GDMSOG20 = GDMSOG20/(RADINT**2);

GO3G21 = GO3G21/(RADINT**2);
GDMSG21 = GDMSG21/(RADINT**2);
GDMSOG21 = GDMSOG21/(RADINT**2);

GO3G22 = GO3G22/(RADINT**2);
GDMSG22 = GDMSG22/(RADINT**2);
GDMSOG22 = GDMSOG22/(RADINT**2);

GO3G23 = GO3G23/(RADINT**2);
GDMSG23 = GDMSG23/(RADINT**2);
GDMSOG23 = GDMSOG23/(RADINT**2);

GO3G24 = GO3G24/(RADINT**2);
GDMSG24 = GDMSG24/(RADINT**2);
GDMSOG24 = GDMSOG24/(RADINT**2);

ARRAY <#NCELLF> WORK;
GO3F20 = O3F20 * VOLF;
GDMSF20 = DMSF20 * VOLF;
GDMSOF20 = DMSOF20 * VOLF;

GO3F21 = O3F21 * VOLF;
GDMSF21 = DMSF21 * VOLF;
GDMSOF21 = DMSOF21 * VOLF;

GO3F22 = O3F22 * VOLF;
GDMSF22 = DMSF22 * VOLF;
GDMSOF22 = DMSOF22 * VOLF;

GO3F23 = O3F23 * VOLF;
GDMSF23 = DMSF23 * VOLF;
GDMSOF23 = DMSOF23 * VOLF;

```
GO3F24 = O3F24 * VOLF;
GDMSF24 = DMSF24 * VOLF;
GDMSOF24 = DMSOF24 * VOLF;
```

```
ARRAY END;
```

```
* WENN AUSKOMMENTIERT: ABSOLUTMENGEN IN MOL ;
```

```
* IN EINEM VOL. DER HOEHE VKORR/PI ;
```

```
GO3F20 = GO3F20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF20 = GDMSF20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF20 = GDMSOF20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GHPF20 = GHPF20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
GO3F21 = GO3F21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF21 = GDMSF21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF21 = GDMSOF21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GHPF21 = GHPF21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
GO3F22 = GO3F22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF22 = GDMSF22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF22 = GDMSOF22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GHPF22 = GHPF22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
GO3F23 = GO3F23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF23 = GDMSF23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF23 = GDMSOF23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GHPF23 = GHPF23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
GO3F24 = GO3F24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF24 = GDMSF24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF24 = GDMSOF24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GHPF24 = GHPF24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
**;
```

```
VARY KO3DMS;
```

```
*Versuche 4.3æM DMS 8.7æM DMS 17.4æM DMS;
```

```
DATA;
```

```
TIME go3g20 go3g21 go3g22;
```

```
RANGE 1.4e-9 1.4e-9 1.4e-9;
```

```
*0.00 0.617E-09 0.612E-09 0.611E-09;
```

```
1.12 0.536E-09 0.508E-09 0.432E-09;
```

```
2.23 0.516E-09 0.450E-09 0.335E-09;
```

```
3.35 0.489E-09 0.403E-09 0.238E-09;
```

```
4.46 0.463E-09 0.349E-09 0.164E-09;
```

```
5.58 0.000E+00 0.000E+00 0.181E-09;
```

```
6.69 0.466E-09 0.341E-09 0.162E-09;
```

```
8.93 0.471E-09 0.328E-09 0.117E-09;
```

```
11.16 0.453E-09 0.319E-09 0.918E-10;
```

```
13.39 0.448E-09 0.304E-09 0.707E-10;
```

```
**;
```

```
COMPILE PARAMS;
```

```
WRITE 8, (A8), "TIME", ((A11)),
"GO3G20", "GDMSG20", "GDMSOG20" %;
```

```
WRITE 9, (A8), "TIME", ((A10)),
"O3", "H+ ", "DMS", "DMSO" %;
```

```
WRITE 10=10, (A8), "TIME", ((A11)),
"GO3G21", "GDMSG21", "GDMSOG21" %;
```

```
WRITE 11=11, (A8), "TIME", ((A10)),
```

"O3", "H+ ", "DMS", "DMSO" %;

WRITE 12=12, (A8), "TIME", ((A11)),
"GO3G22", "GDMSG22", "GDMSOG22" %;

WRITE 13=13, (A8), "TIME", ((A10)),
"O3", "H+ ", "DMS", "DMSO" %;

WRITE 14=14, (A8), "TIME", ((A11)),
"GO3G23", "GDMSG23", "GDMSOG23" %;

WRITE 15=15, (A8), "TIME", ((A10)),
"O3", "H+ ", "DMS", "DMSO" %;

WRITE 16=16, (A8), "TIME", ((A11)),
"GO3G24", "GDMSG24", "GDMSOG24" %;

WRITE 17=17, (A8), "TIME", ((A10)),
"O3", "H+ ", "DMS", "DMSO" %;

**;

COMPILE AUSGABE;

* ++ BERECHNUNG MITTELWERTE NICHT GEFITTETER SPECIES UND RATEN++;

ARRAY <#NCELLF> WORK;

GO3F20 = O3F20 * VOLFF;
GDMSF20 = DMSF20 * VOLFF;
GDMSOF20 = DMSOF20 * VOLFF;

GO3F21 = O3F21 * VOLFF;
GDMSF21 = DMSF21 * VOLFF;
GDMSOF21 = DMSOF21 * VOLFF;

GO3F22 = O3F22 * VOLFF;
GDMSF22 = DMSF22 * VOLFF;
GDMSOF22 = DMSOF22 * VOLFF;

GO3F23 = O3F23 * VOLFF;
GDMSF23 = DMSF23 * VOLFF;
GDMSOF23 = DMSOF23 * VOLFF;

GO3F24 = O3F24 * VOLFF;
GDMSF24 = DMSF24 * VOLFF;
GDMSOF24 = DMSOF24 * VOLFF;

ARRAY END;

GO3F20 = GO3F20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF20 = GDMSF20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF20 = GDMSOF20/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;

GO3F21 = GO3F21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF21 = GDMSF21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF21 = GDMSOF21/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;

GO3F22 = GO3F22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF22 = GDMSF22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF22 = GDMSOF22/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;

GO3F23 = GO3F23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSF23 = GDMSF23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
GDMSOF23 = GDMSOF23/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;

```
GO3F24 = GO3F24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;  
GDMSF24 = GDMSF24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;  
GDMSOF24 = GDMSOF24/(RADFT**2 - RADINT**2) /VKORR;
```

```
WRITE 8, (F6,4), TIME, ((E11,3)),  
GO3G20, GDMSG20, GDMSOG20, %;
```

```
WRITE 9=9, (F6,4), TIME, ((E10,3)),  
GO3F20, GHPF20, GDMSF20, GDMSOF20,%;
```

```
WRITE 10=10, (F6,4), TIME, ((E11,3)),  
GO3G21, GDMSG21, GDMSOG21, %;
```

```
WRITE 11=11, (F6,4), TIME, ((E10,3)),  
GO3F21, GHPF21, GDMSF21, GDMSOF21,%;
```

```
WRITE 12=12, (F6,4), TIME, ((E11,3)),  
GO3G22, GDMSG22, GDMSOG22, %;
```

```
WRITE 13=13, (F6,4), TIME, ((E10,3)),  
GO3F22, GHPF22, GDMSF22, GDMSOF22,%;
```

```
WRITE 14=14, (F6,4), TIME, ((E11,3)),  
GO3G23, GDMSG23, GDMSOG23, %;
```

```
WRITE 15=15, (F6,4), TIME, ((E10,3)),  
GO3F23, GHPF23, GDMSF23, GDMSOF23,%;
```

```
WRITE 16=16, (F6,4), TIME, ((E11,3)),  
GO3G24, GDMSG24, GDMSOG24, %;
```

```
WRITE 17=17, (F6,4), TIME, ((E10,3)),  
GO3F24, GHPF24, GDMSF24, GDMSOF24,%;
```

```
**;
```

```
WHEN TIME = 0 CALL PARAMS;
```

```
**;
```

```
WHENEVER TIME = 0+0.001*9 CALL AUSGABE;
```

```
**;
```

```
WHENEVER TIME = 0+0.01*9 CALL AUSGABE;
```

```
**;
```

```
WHENEVER TIME = 0.1+0.1*19 CALL AUSGABE;
```

```
TIME = 2 3 4 5 6 8 9.2 11.16 12.6 13.38 15% CALL AUSGABE;
```

```
**;
```

```
BEGIN;
```

```
STOP;
```

Anhang B

Diffusionskoeffizientenberechnung

REM ** Chapman and Enskog

$$\text{REM } D(AB) = 3/16 * (4 * \pi * k * T / M(AB))^{1/2} / (n * \pi * \delta(AB)^2 * \Omega(D)) * f(D)$$

REM M(A), M(B) = molekulargewicht von A und B in g/mol

$$\text{REM } M(AB) = 2 / ((1/M(A)) + (1/M(B)))$$

REM n = Anzahl der moleküle im Gemisch

REM k = Boltzmannkonstante

REM T = Temperatur in K

REM $\delta(AB)$ = charakteristische Länge in Angström

REM $\Omega(D)$ = diffusion collision integral dimensionslos

REM f(D) = Korrekturfaktor (1.00 bis 1.02) (bis 1.1 für stark unterschiedliche Moleküle)

$$\text{REM } D(AB) = 0.00266 T^{3/2} / (p * M(AB)^{1/2} * \delta(AB)^2 * \Omega(D))$$

REM p = Druck in bar

REM definition von $\delta(AB)$ und $\Omega(D)$ nach dem Lennard-Jones 12-6 potential

$$\text{REM } \delta(AB) = (\delta(A) + \delta(B)) / 2$$

$$\text{REM } \epsilon(AB) = (\epsilon(A) * \epsilon(B))^{1/2}$$

$$\text{REM } \Omega(D) = A/Ts^B + C/\exp(D*Ts) + E/\exp(F*Ts) + G/\exp(H*Ts)$$

$$\text{REM } Ts = k * T / \epsilon(AB)$$

$$\text{REM } A = 1.06036$$

$$\text{REM } B = 0.15610$$

$$\text{REM } C = 0.19300$$

$$\text{REM } D = 0.47635$$

$$\text{REM } E = 1.03587$$

$$\text{REM } F = 1.52996$$

$$\text{REM } G = 1.76474$$

$$\text{REM } H = 3.89411$$

REM *** nach Wilke und Lee

$$\text{REM } D(AB) = (3.03 - (0.98 / M(AB)^{1/2})) * 1E-3 * T^{3/2} / (p * M(AB)^{1/2} * \delta(AB)^{1/2} * \Omega(D))$$

$$\text{REM } \delta = 1.18 * Vb^{1/3}$$

REM Vb = molares Flüssigkeitsvolumen in ml/mol

REM epsilon/k = 1.15 * Tb
 REM Tb = Siedepunkt in Kelvin (1 atm)

REM *** nach Fuller et.al.

REM $D(AB) = 0.00143 * T^{1.75} / (p * M(AB)^{1/2} * (\text{Sig}mav(A)^{1/3} + \text{Sig}mav(B)^{1/3})^2)$

REM Sig_{mav}() = Summe atomarer diffusionsvolumina

REM C = 15.9

REM H = 2.31

REM O = 6.11

REM N = 4.54

REM arom. Ring = -18.3

REM heterocycl. Ring = -18.3

REM F = 14.7

REM Cl = 21.0

REM Br = 21.9

REM I = 29.8

REM S = 22.9

REM $D(AB) = 0.00143 * T^{1.75} / (p * M(AB)^{1/2} * (\text{Sig}mav(A)^{1/3} + \text{Sig}mav(B)^{1/3})^2)$

REM M(A), M(B) = molargewicht von A und B in g/mol

REM $M(AB) = 2 / ((1/M(A)) + (1/M(B)))$

REM T = Temperatur in K

REM p = Druck in bar

SHELL "dir c:\wbqb*.gpd"

INPUT "dateiname 1"; file\$

OPEN file\$ + ".gpd" FOR INPUT AS #1

FOR i = 1 TO 2

 INPUT #1, a\$

NEXT i

 INPUT #1, NameA\$

 NameA\$ = LEFT\$(NameA\$, 7)

 INPUT #1, MA, a\$

FOR i = 1 TO 3

 INPUT #1, a\$

NEXT i

 INPUT #1, exponent, a\$

FOR i = 1 TO 3

 INPUT #1, a\$

NEXT i

 INPUT #1, Sig_{mav}A, a\$

FOR i = 1 TO 3

 INPUT #1, a\$

NEXT i

```

INPUT #1, DeltaA, a$
INPUT #1, EpsilonA, a$
INPUT #1, fDA, a$
FOR i = 1 TO 3
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, VbA, a$
  INPUT #1, TbA, a$
CLOSE #1

INPUT "dateiname 2"; file$
OPEN file$ + ".gpd" FOR INPUT AS #1
FOR i = 1 TO 2
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, NameB$
  NameB$ = LEFT$(NameB$, 7)
  INPUT #1, MB, a$
FOR i = 1 TO 3
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, exponent, a$
FOR i = 1 TO 3
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, SigmavB, a$
FOR i = 1 TO 3
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, DeltaB, a$
  INPUT #1, EpsilonB, a$
  INPUT #1, fDB, a$
FOR i = 1 TO 3
  INPUT #1, a$
NEXT i
  INPUT #1, VbB, a$
  INPUT #1, TbB, a$
CLOSE #1

```

'Substanz-Datensammlung für Berechnung mit qb-Programmen

,

'N2: Substanzname

'28.013 : Molekulargewicht m(B)

,

'Daten zur Gas-Diffusionskoeffizientenberechnung

,

'2 : exponent alpha zur Umrechnung auf andere Temperatur

,

```

*** nach Fuller et.al.
,
'18.5   : Sigmav(B) = Summe atomarer Diffusionsvolumina
,
*** nach Chapman and Enskog
,
'3.798   : delta(B) = charakteristische L„nge in Angstr”m als Lennard-Jones 12-6
parameter
'71.4   : epsilon (B) = Lennard-Jones 12-6 potential parameter
'1.0     : f(D) = Korrekturfaktor (1.00 bis 1.02) ( bis 1.1 f r stark unterschiedliche
Molek le)
,
*** nach Wilke und Lee
,
'1.00000000 : Vb = molares Fl ssigkeitsvolumen in ml/mol
'1.00000000 : Tb = Siedepunkt in Kelvin (1 atm)

```

```

MAB = 2 / (1 / MA + 1 / MB)
T = 273.15
p = 1.013

```

```

CLS
PRINT "Diff.koeff nach Fuller et.al."
PRINT "-----"
PRINT "      Temperatur: "; T
PRINT "      Druck: "; p
PRINT "      Substanz (A): "; NameA$
PRINT "      Substanz (B): "; NameB$
PRINT "      Molmasse (A): "; MA
PRINT "      Molmasse (B): "; MB
PRINT "      mittl. Molm.: "; MAB
PRINT "Summe atom. DiffVol.(A): "; SigmavA
PRINT "Summe atom. DiffVol.(B): "; SigmavB

DAB = .00143 * T ^ 1.75 / (p * MAB ^ .5 * (SigmavA ^ (1 / 3) + SigmavB ^ (1 / 3)) ^
2)
PRINT " bin,,rer Diff.Koeff.: "; DAB

```

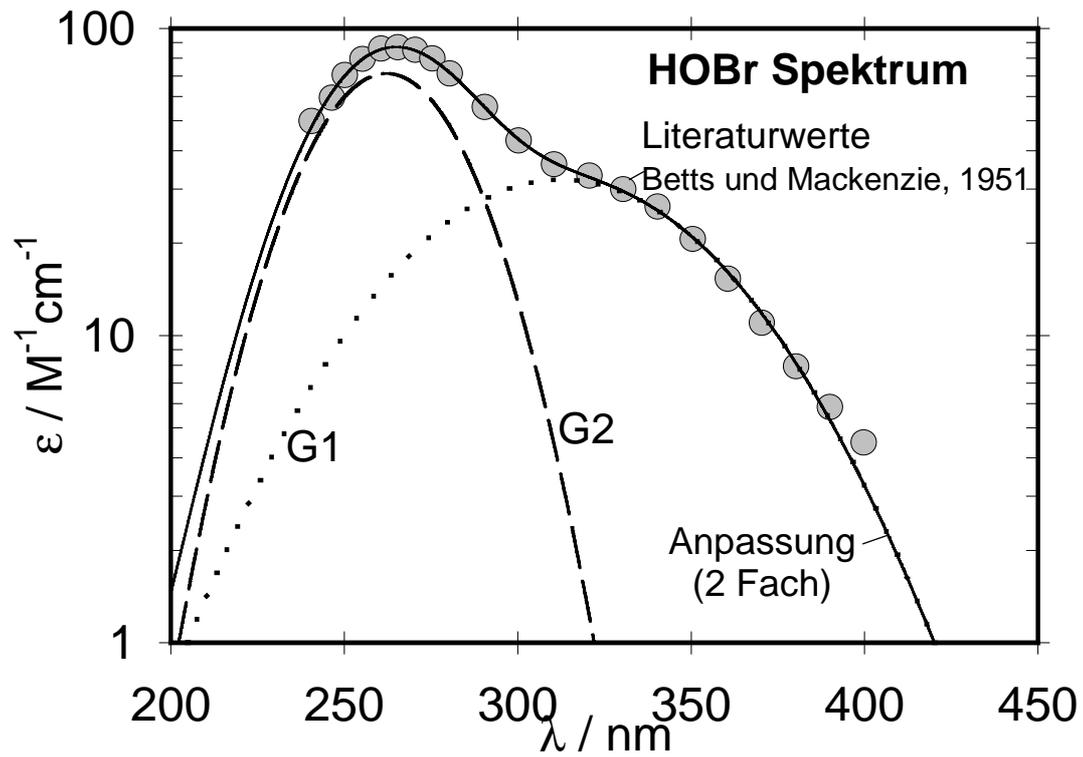
```

5000 PRINT
PRINT "0 = ende"
PRINT "1 = neue; Rechnung"
INPUT a$
IF a$ = "0" THEN END
IF a$ = "1" THEN GOTO 1000
GOTO 5000

```

Anhang C. Spezies

Spezies	a	x	b
Br ₂ (4 Fach)	6063	169	24,7
Raphael, 1988	1248,2	135	45,0
	109,0	384	28,8
	103,0	434	47,4
BrCl (3 Fach)	28075	102	42,9
Raphael, 1988	69,8	338	26,3
	34,2	373	41,2
Br ₂ Cl ⁻ (5 Fach)	9603	243	10,0
Bell und Pring, 1966	5824	258	10,0
	13038	241	22,3
	211,5	378	29,3
	104,2	421	53,0
BrCl ₂ ⁻ (5 Fach)	22700	228	10,1
Wang <i>et al.</i> , 1994	13010	240	12,7
	2016	254	16,9
	247,8	340	16,8
	84,8	358	30,0
Cl ₂ (2 Fach)	5508	147	27,6
Zimmerman und Strong, 1956	77,7	326	25,9
Cl ₃ ⁻ (2 Fach)	10181	222	21,5
Zimmerman und Strong, 1956	184,5	320	33,5
HOCl (3 Fach)	95,4	236	17,9
Zimmerman und Strong, 1956	20,0	290	18,4
	10,0	312	23,5
Br ₃ ⁻ (4 Fach)	29161	265	12,4
Raphael, 1988	13615	281	26,0
	126,5	388	17,5
	649	349	52,4
HOBr (2 Fach)	71,3	262	20,5
Betts und Mackenzie, 1951	32,2	312	40,9
BrO ⁻ (1 Fach)	335,5	325	13,8
Kummar und Margerum, 1987			
ClO ⁻ (1 Fach)	350,9	292	21,7
Kummar und Margerum, 1987			
O _{3(aq)} (1 Fach)	3050	258	16,4
Haag und Hoigné, 1983			
CH ₃ SCH _{3(aq)} (1 Fach)	1270	215	11,8
Amels <i>et al.</i> , 1997			
CH ₃ SOCH ₃ (1 Fach)	530	215	10,1
Amels <i>et al.</i> , 1997			
CH ₃ SO ₂ H (1 Fach)	4520	205	10,0
Barcellos da Rosa <i>et al.</i> , 2001a			
CH ₃ SO ₃ H (1 Fach)	1,2	203	10,0
Barcellos da Rosa <i>et al.</i> , 2001a			



Die Abbildung zeigt (hier als Beispiel HOBr), das aus 2 einzelnen Gaußfunktionen (punktiert – G1 und gestrichelt – G2) zusammengesetzte Gesamtspektrum von HOBr.

Danksagung

Ich danke vor allem Frau Prof. C. Vogt und Herrn Prof. C. Zetsch, die diese Arbeit ermöglicht haben. Auf ihren Anregungen und ihrer Unterstützung gründet diese Arbeit.

Weiterhin danke ich die hilfsbereiten Kollegen am Fraunhofer Institut, insbesondere in der Bibliothek und der Werkstatt.

Die freundschaftliche Zusammenarbeit in der Abteilung Biophysikalische Chemie des Fraunhofer Institutes hat wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Heinz-Ulrich Krüger sei gedankt für sehr gute technische Hilfe, unglaublich Geduld und seine wahre Freundschaft.

Ich danke auch den DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Marcelo Barcellos da Rosa,

geboren am 29. Januar 1972 in Santa Maria - RS, Brasilien

Familienstand: verheiratet

Staatsangehörigkeit: brasilianisch

Eltern: Sirlene Barcellos da Rosa und Valmiro Alves da Rosa

Ausbildung:

1979 – 1985 Grundschulen in Santa Maria IEOB – Brasilien

1986 - 1990 Gymnasium an CES - Brasilien

Januar 1992 Abitur

1992 - 1997 Grundstudium Studiengang Chemie an der Universität Santa Maria –
RS – Brasilien

1998 - 1999 Master in Chemie an der Universität Santa Maria – RS – Brasilien

2000 - 2003 DAAD Stipendiat/Doktorand an Fraunhofer Institut für Toxikologie
und Experimentelle Medizin, Abteilung Biophysikalische Chemie bei
Prof. Dr. C. Zetzsch.