

Spektroskopische Untersuchungen an anorganischen Bromverbindungen von Atmosphärenrelevanz

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Diplomphysiker Dieter Scheffler

geboren am 7. Januar 1966
in Langenhagen

Hannover 1999

Referent: Prof. Dr. H. Willner

Korreferent: Prof. Dr. M. Binnewies

Tag der Promotion: 11. Februar 1999

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 1995 bis Januar 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Willner bedanke ich mich für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Hinweise und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. Willner Dr. H. Grothe und Dr. M. Kronberg, die mir bei der Einarbeitung in die Matrixisolationstechnik und in die Anwendung der Vakuumtechnik in der Anorganischen Chemie halfen.

Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises Frau Dr. B. Bley, Herrn Dipl. Chem. C. Bach, Herrn Dipl. Chem. C. H. Pernice und Herrn Dr. R. Kopitzky für die hilfreiche Unterstützung bei der Einarbeitung in die Anorganische Chemie bedanken.

Außerdem danke ich den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Binnewies Frau Dr. H. Quellhorst und Herrn Dr. A. Kornick für die Messung der Massenspektren.

Schließlich möchte ich mich noch bei Herrn Dr. J. Orphal vom Institut für Umweltphysik der Universität Bremen für die Auswertung der hochaufgelösten IR-Spektren des Nitrilbromids und bei Frau Dr. B. Redlich vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover für die Messung dieser IR-Spektren bedanken.

Zusammenfassung

Dieter Scheffler:

Spektroskopische Untersuchungen an anorganischen Bromverbindungen von Atmosphärenrelevanz.

Schlagwörter: Nitrylbromid (BrNO₂), Matrixisolationsspektroskopie und Atmosphärenchemie.

Aufgrund des zunehmenden Interesses und ihrer Relevanz für die Atmosphärenchemie wurden spektroskopische Untersuchungen an folgenden Bromverbindungen unternommen: BrNO₂, BrNO, BrCl und BrO.

Die Gasphasenreaktion zwischen BrNO und O₃ bei niedrigem Druck ($p < 10$ mbar) führt zur Bildung von BrNO₂ mit einer Ausbeute von ca. 60 %. Mit dieser Synthese wurden die ¹⁵N- und ¹⁸O-isotopenmarkierten BrNO₂-Spezies dargestellt. Der Isotopenaustausch in der Reaktion zwischen BrNO und ¹⁸O₃, sowie das Gleichgewicht $\text{BrNO} + \cdot\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{BrNO}_2 + \cdot\text{NO}$ in der Gasphase wurden untersucht. Für die Gleichgewichtskonstante wurde mittels IR-spektroskopischer Messungen eine untere Grenze von $K_{298} \geq 1 \cdot 10^{-3}$ festgestellt. Detaillierte IR- und Raman-Untersuchungen wurden am BrNO₂ durchgeführt. Außerdem wurden ein Massenspektrum des BrNO₂ sowie die UV/Vis- und IR-Absorptionsquerschnitte von gasförmigen BrNO₂ im Bereich von 185 - 600 nm bzw. 2000 - 400 cm⁻¹ gemessen. Photolyse von matrixisoliertem BrNO₂ ergibt eine Mischung von *cis*- und *trans*-BrONO. Die Schwingungsdaten für BrNO₂ (6 Grundschnwingungen, 7 Kombinationsschnwingungen), *cis*-BrONO (5 Grundschnwingungen, 1 Oberton) und *trans*-BrONO (4 Grundschnwingungen, 8 Kombinationsschnwingungen) sowie das berechnete Kraftfeld stimmen gut mit den von T. J. Lee (*J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19847) berechneten Werten überein.

Außerdem wurde die Photolyse ($\lambda = 255,5$ nm) von matrixisoliertem BrNO untersucht. Diese erzeugt BrON. Es konnten nur die intensivsten Banden des BrON und des BrO¹⁵N (BrON: $\nu_1 = 1820,28$ cm⁻¹, BrO¹⁵N: $\nu_1 = 1788,53$ cm⁻¹) sowie ein Oberton gemessen werden.

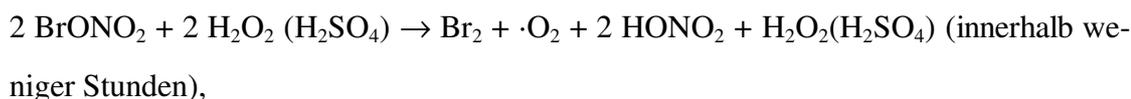
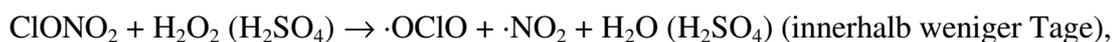
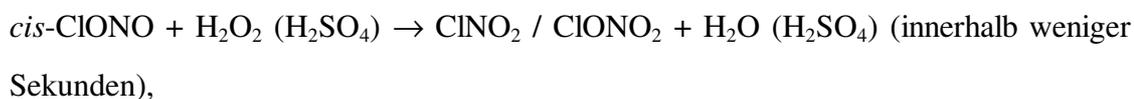
Auch das Gleichgewicht $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}$ in der Gasphase wurde untersucht. Eine Zeitspanne von etwa 20 min, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wurde im Dunkeln mit Hilfe der Massenspektrometrie ermittelt.

Weiterhin wurden einige Eigenschaften des BrO-Radikals untersucht. Durch Thermolyse von BrONO₂ bei 400°C werden BrO und NO₂ gebildet. Diese Produkte wurden bei 13 K in

Argonmatrix isoliert. Das IR-Spektrum der resultierenden Argonmatrix zeigte die Br–O-Schwingung bei $\nu(^{79}\text{BrO}) = 731,1 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(^{81}\text{BrO}) = 730,0 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit D. E. Tevault et al. (*J. Phys. Chem.* **82** (1978) 2733). Weiterhin zeigten die Spektren, daß das Dimer BrOBrO entstanden war ($\nu(^{79}\text{BrO}) = 831,7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{81}\text{BrO}) = 830,2 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit D. E. Tevault). In einer O₂-Matrix konnte nur das BrO-Radikal nachgewiesen werden. Seine Schwingung liegt in Sauerstoffmatrix bei $\nu(^{79}\text{BrO}) = 730,1 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(^{81}\text{BrO}) = 729,0 \text{ cm}^{-1}$. Unter den Thermolysebedingungen waren auch Bromatome entstanden, da auch BrOO in der O₂-Matrix nachgewiesen werden konnte. Nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) isomerisierte das BrOO zum OBrO in Übereinstimmung mit G. Maier et al. (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 743).

Auch der Zerfall von endständigen ¹⁸O-markiertem O₃ und der Platzwechsel von Atomen in dieser Spezies wurde untersucht. Bestrahlung von O₃-Molekülen in einer 15 K kalten Argonmatrix mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) führt zum Platzwechsel der Atome und zum Zerfall in Sauerstoff. Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) führt zum Platzwechsel der Atome und nur geringfügig zum Zerfall. Die möglichen Platzwechselmechanismen werden diskutiert, außerdem konnten von allen ¹⁶O-¹⁸O-Ozonisotopomeren die Schwingungsdaten gemessen werden.

Als letztes wurden die heterogenen Reaktionen zwischen H₂SO₄/H₂O₂/H₂O (75 : 20 : 5 mol %) und folgenden atmosphärischen Spurengasen bei $T = 248 \text{ K}$ und $p \approx 25 \text{ mbar}$ untersucht: ClNO, BrNO, *cis*-ClONO, ClONO₂, BrONO₂, Cl₂O, OCIO, und Cl₂. Dabei laufen die folgenden Reaktionen ab:



OCIO und Cl₂ wurden von der H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung nicht oxidiert.

Abstract

Dieter Scheffler:

Spectroscopic studies of inorganic bromine compounds with relevance for the atmospheric chemistry.

Keywords: Nitryl bromide (BrNO₂), Matrix-isolation Spectroscopy and Atmospheric Chemistry.

Due to increasing interest in bromine compounds and their possible importance in atmospheric chemistry, we have undertaken spectroscopic studies of the following compounds: BrNO₂, BrNO, BrCl and BrO.

The gas phase reaction between BrNO and O₃ at low pressure ($p < 10$ mbar) results in the formation of BrNO₂ in about 60 % yield. In this manner ¹⁵N- and ¹⁸O-labeled BrNO₂ are prepared. The isotope scrambling in the reaction between BrNO and ¹⁸O₃ as well as in the gas phase equilibrium $\text{BrNO} + \cdot\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{BrNO}_2 + \cdot\text{NO}$ are investigated. For the equilibrium constant a lower limit of $K_{298} \geq 1 \cdot 10^{-3}$ is deduced from infrared measurements. A detailed IR and Raman study on BrNO₂ is performed. The UV/Vis and IR absorption cross section of gaseous BrNO₂ are determined in the ranges 185 - 600 nm and 2000 - 400 cm⁻¹, respectively. A mass spectrum of BrNO₂ was measured. Photolysis of matrix-isolated BrNO₂ at different wavelengths leads to a mixture of *cis*- and *trans*-BrONO. The vibrational data of BrNO₂ (6 fundamentals, 7 combinations), *cis*-BrONO (5 fundamentals, 1 overtone), and *trans*-BrONO (4 fundamentals, 8 combinations) as well as the calculated force fields are in good agreement with the ab initio values, predicted by T. J. Lee (*J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19847).

Furthermore, the Photolysis ($\lambda = 255.5$ nm) of matrix-isolated BrNO was investigated. It leads to BrON. Only the most intensive fundamental vibration of BrON, and BrO¹⁵N (BrON: $\nu_1 = 1820.28$ cm⁻¹, BrO¹⁵N: $\nu_1 = 1788.53$ cm⁻¹), and one overtone could be measured.

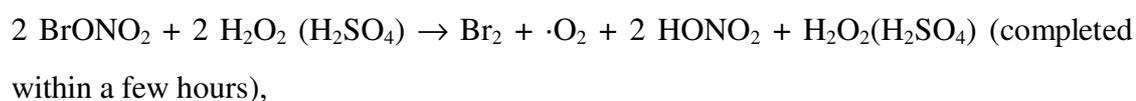
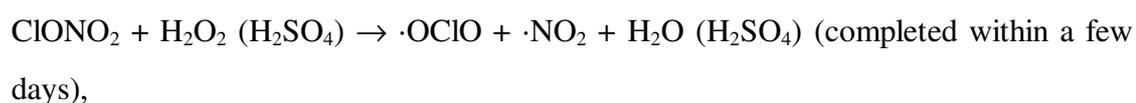
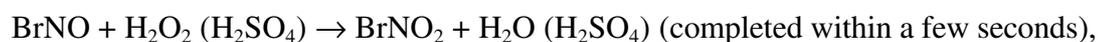
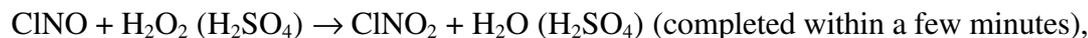
The gas phase equilibrium $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{BrCl}$ is investigated too. A duration of about 20 min to reach the equilibrium, without light, is deduced from mass spectrometry measurements.

Furthermore, some properties of BrO radical were investigated. By thermolysis at 400°C of BrONO₂ forms BrO and NO₂, and these thermolysis products are isolated in argon matrix at 13 K. The IR spectra of the resulting Ar matrix shows the vibration of BrO radical at $\nu(^{79}\text{BrO}) = 731.1$ cm⁻¹ and $\nu(^{81}\text{BrO}) = 730.0$ cm⁻¹ in agreement with D. E. Tevault et al. (*J.*

Phys. Chem. **82** (1978) 2733). Furthermore, the spectra indicate the presence of the dimer BrOBrO ($\nu(^{79}\text{BrO}) = 831.7 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(^{81}\text{BrO}) = 830.2 \text{ cm}^{-1}$ in agreement with D. E. Tevault). In an O_2 matrix only BrO radicals were observed at $\nu(^{79}\text{BrO}) = 730.1 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu(^{81}\text{BrO}) = 729.0 \text{ cm}^{-1}$ and the dimer was not detectable. Under the conditions of thermolysis also bromine atoms are formed because BrOO was detected in the O_2 -matrix. After 254 nm photolysis, BrOO isomerizes to OBrO in agreement with G. Maier et al. (*Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 743).

Furthermore, the decay and scrambling of the atoms of ^{18}O -labeled O_3 , labelled at terminal position are studied. Irradiation of O_3 in a 15 K argon matrix with $\lambda = 254 \text{ nm}$ afford scrambling the label and formation oxygen. Irradiation with $\lambda > 420 \text{ nm}$ initiates only scrambling with little decay. The possible mechanisms of the atomic scrambling are discussed, and all vibrational data are collected on all ^{16}O - ^{18}O ozone isotopomers.

At last, the heterogeneous reaction between $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (75 : 20 : 5 molar %) and the atmospheric trace gases ClNO, BrNO, *cis*-ClONO, ClONO₂, BrONO₂, Cl₂O, OCIO, and Cl₂ at $T = 248 \text{ K}$ and $p \approx 25 \text{ mbar}$ are studied. The following reactions of the trace gases are take place on the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixture:



OCIO and Cl₂ were not oxidized from the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -mixture.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ergebnisse und Diskussion	6
2.1	Synthese und Charakterisierung von Nitrylbromid (BrNO_2)	6
2.1.1	Synthese und chemisches Verhalten von BrNO_2	7
2.1.2	Thermisches Verhalten von BrNO_2	10
2.1.3	Spektroskopische Charakterisierung von BrNO_2	12
2.1.3.1	Schwingungsspektren	12
2.1.3.2	Symmetriekraftfeld	21
2.1.3.3	Ergebnisse der hochaufgelösten IR-Spektroskopie	25
2.1.3.4	UV/Vis-Spektrum	30
2.1.3.5	Massenspektrum	32
2.2	Darstellung und Charakterisierung von Bromnitrit (BrONO)	33
2.2.1	Darstellung von BrONO	33
2.2.2	IR-spektroskopische Charakterisierung von BrONO	37
2.2.3	Symmetriekraftfeld des Bromnitrits	42
2.3	Untersuchung zur Photoisomerisierung des Nitrosylbromids (BrNO)	46
2.4	Untersuchung zur Dauer der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion zwischen Cl_2 und Br_2	48
2.5	Untersuchungen an Bromoxiden	49
2.5.1	Versuch zur Darstellung von Dibrommonoxid (Br_2O) aus Dichlormonoxid (Cl_2O)	50
2.5.2	Matrixexperimente an Bromnitrat (BrONO_2)	51
2.5.2.1	Untersuchung von BrO in Argonmatrix	51
2.5.2.2	Untersuchung von BrO in Sauerstoffmatrix	51
2.5.3	Matrixuntersuchung von Dibrompentaoxid (Br_2O_5)	52
2.6	IR-spektroskopische Untersuchung des Ozons	53
2.6.1	IR-spektroskopische Charakterisierung von matrixisoliertem isotopenmarkiertem Ozon	56
2.6.2	Untersuchung des Platzwechselmechanismus der Atome im Ozonmolekül	62

2.7 Chemische Reaktionen auf H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Mischungen	67
2.7.1 Bedeutung für die Atmosphäre	67
2.7.2 Oxidationsvermögen von H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Mischungen	68
2.7.3 Experimentelles	69
2.7.4 Reaktion von Nitrosylchlorid (ClNO) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	69
2.7.5 Reaktion von Nitrosylbromid (BrNO) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	69
2.7.6 Reaktion von Chlornitrit (<i>cis</i> -ClONO) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	70
2.7.7 Reaktion von Chlornitrat (ClONO ₂) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	70
2.7.8 Reaktion von Bromnitrat (BrONO ₂) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	71
2.7.9 Reaktion von Dichlormonoxid (Cl ₂ O) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	71
2.7.10 Reaktion von Chlordioxid (OClO) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	71
2.7.11 Reaktion von Chlor (Cl ₂) und Sauerstoff (O ₂) auf einer H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O-Schicht	71
3 Experimentelle Methoden	73
3.1 Verwendete Apparaturen	73
3.1.1 Vakuumapparatur zur Synthese von instabilen Substanzen	73
3.1.2 Prinzip und Apparatur zur Matrixisolation von chemischen Spezies	75
3.1.2.1 Prinzip der Matrixisolation	75
3.1.2.2 Matrixisolutionsapparatur	77
3.1.3 Lichtquellen für Photolyseexperimente	82
3.1.4 Tieftemperatur-Gasküvette für IR-Spektroskopie	82
3.1.5 Vorrichtung zum Messen von Tieftemperatur-Ramanspektren	84
3.1.6 UV/Vis-Spektrometer	85
3.1.7 IR- und Raman-Spektrometer	86
3.1.8 Massenspektrometer	87
3.2 Synthese der verwendeten Substanzen	88
3.2.1 Reinigung und Trennung von Substanzen im Vakuum	88
3.2.2 Lagerung der Substanzen	89
3.2.3 Synthese von Ozon	90
3.2.4 Synthese von ¹⁵ N ₂ O	91
3.2.5 Synthese des BrNO und Br ¹⁵ N ₂ O	92
3.2.6 Synthese von BrNO ₂ , Br ¹⁵ NO ₂ , BrN ¹⁸ O ₂ und BrN ¹⁸ OO	92

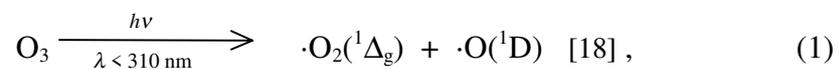
3.2.7	Synthese von BrCl	93
3.2.8	Synthese von Cl ₂ O	93
3.2.9	Synthese von ClONO ₂	94
3.2.10	Synthese von BrONO ₂	94
3.2.11	Synthese von Br ₂ O ₅	94
3.2.12	Synthese von ClNO ₂	95
3.2.13	Synthese von OCIO	95
Anhang A:	Beschreibung der Software und Bedienung des UV/Vis-Spektrometers (SI)	96
A.1	Grundlagen der Bedienung der Benutzeroberfläche	96
A.2	Wechsel des Gitters	96
A.3	Aufnahme eines Spektrums	98
A.4	Abspeichern, Einlesen und Exportieren von Spektrendateien	99
A.5	Ausrechnen von Spektren	101
A.6	Anzeigen von Spektren	102
A.7	Eichen des Spektrometers	103
A.8	Verlassen des Programms	105
Anhang B:	Eingabedateien für die Symmetriekraftfeldberechnungen mit ASYM20	106
B.1	Eingabedatei für BrNO ₂	106
B.2	Eingabedatei für <i>cis</i> -BrONO	108
B.3	Eingabedatei für <i>trans</i> -BrONO	109
Literaturverzeichnis		112

1 Einleitung

Die Erforschung der chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre hat, wegen des dramatischen Abbaus des stratosphärischen Ozons über den Polen während der Winter- und Frühlingsmonate und der Zunahme des Kohlendioxidgehalts in der Atmosphäre, große aktuelle Bedeutung. Das Ziel ist es, aussagekräftige Modelle der Vorgänge in der Atmosphäre zu entwickeln, um dadurch zuverlässige Vorhersagen der Veränderung des Strahlungshaushalts und des Weltklimas durch menschliche Einwirkung zu erhalten. Dazu ist es insbesondere wichtig, die Stoffe, die in der Atmosphäre vorkommen, sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu kennen.

Die Abbildung 1 [1] zeigt eine Darstellung der wichtigsten chemischen Vorgänge in der Troposphäre, an denen Halogenverbindungen beteiligt sind. Die wichtigsten Quellen für die Halogenspezies in der Troposphäre sind die Methanhalogenide CH_3X und die Methantrihalogenide CHX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die aus natürlichen Prozessen in Ozeanen und Waldbränden, aber auch durch die industrielle Produktion des Menschen freigesetzt werden [2 - 8], sowie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die rein anthropogenen Ursprungs sind. Über den Meeresoberflächen spielen zusätzlich Seesalzaerosolpartikel eine wichtige Rolle beim Halogeneintrag in die Troposphäre, denn Seesalz enthält etwa 55,7 % Chlor, 0,19 % Brom und $2 \cdot 10^{-5}$ % Jod (Massenanteil in Prozent) [9 - 17].

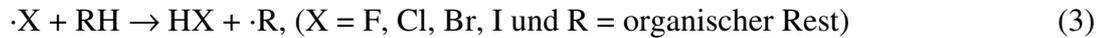
Die organischen Halogenverbindungen enthalten Wasserstoffatome, die mit Hydroxylradikalen in der Atmosphäre zu Wasser reagieren, dadurch werden die teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe bereits in der Troposphäre abgebaut und setzen Halogenatome frei. Hydroxylradikale werden in der Troposphäre hauptsächlich aus Ozon und Wasserdampf auf folgende Weise gebildet:



Die durch OH-Radikale induzierten Reaktionen überführen schwer wasserlösliche Substanzen in leichter wasserlösliche, die dann aus der Troposphäre durch Regen ausgewaschen werden können. Diese Prozesse sind somit die wichtigsten Selbstreinigungsmechanismen der Troposphäre.

Halogenatome werden außerdem durch Photolyse der oben genannten Quellensubstanzen und der Carbonylhalogenide (COX_2 und COXY ; $X, Y = \text{F, Cl, Br, I}$), die bei dem OH induzierten Abbau der Halogenkohlenwasserstoff entstehen [19], freigesetzt.

Die so freigesetzten Halogenatome können mit gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen gemäß:



zu Halogenwasserstoffen weiterreagieren. Die Halogenwasserstoffe werden zum Teil aus der Troposphäre ausgewaschen und fungieren somit als Senken für Halogenatome, oder sie setzen sich mit Hydroxyl-Radikalen um, gemäß:



dann wirken sie als Reservoirsubstanzen für Halogenatome.

Aus den Seesalzaerosolen können flüchtige Chlor- und Bromverbindungen durch starke Säuren (H_2SO_4 und HNO_3) oder durch Stickoxide gemäß ($\text{X} = \text{Cl, Br}$):



freigesetzt werden [2, 20 - 26]. Die Nitrylhalogenide XNO_2 setzen photolytisch Chlor- und Bromatome frei. Auch durch radikalische Oxidation in der wässrigen Phase von Chlorid- und Bromidionen kann Br_2 und Cl_2 aus Seesalzaerosolen gebildet werden und in die Atmosphäre gelangen. Die Umwandlung von ClNO_2 in BrNO_2 auf Seesalzaerosolen wird gemäß folgender heterogener Reaktion angenommen [39, 49, 69]:



Die Halogenatome setzen sich mit dem troposphärischen Ozon zu Halogenmonoxid um und bauen es ab, dadurch beeinflussen sie das Oxidationsvermögen der Troposphäre.

Die Halogenatome und Halogenoxide (XO ; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) reagieren nun mit den troposphärischen Spurengasen NO , NO_2 , HO , HO_2 , RH und XO zu den Reservoirsubstanzen HX , XNO_n , $n = 1, 2, 3$, X_2O_2 , OXO und HOX . Aus diesen Verbindungen werden die Halogenatome und Halogenoxide wieder photolytisch, thermolytisch oder OH-induziert freigesetzt und nehmen erneut an den zyklischen Reaktionen der Troposphäre teil. Außerdem werden sie an Feststoffpartikeln adsorbiert und ausgewaschen, so daß sie als Senke für die troposphärischen Halogene wirken können.

In der Stratosphäre treten neben den teilhalogenierten auch vollhalogenierte Kohlenstoffverbindungen als Halogenatomquellen in Erscheinung, z.B. CCl_2F_2 . Da sie sehr stabil sind, werden sie in der Troposphäre (0 bis 18 km Höhe) kaum abgebaut und können durch die Tro-

popause (in etwa 18 km Höhe) in die Stratosphäre (18 bis 50 km Höhe) hinauf gelangen. Dort werden sie erst durch die energiereichere UV-Strahlung photolysiert und setzen Halogenatome frei (z.B.: $\text{CCl}_2\text{F}_2 + h\nu \rightarrow \cdot\text{CF}_2 + 2 \cdot\text{Cl}$, $\lambda < 220 \text{ nm}$, siehe z. B. [112]). Die fluorhaltigen voll halogenierten Kohlenwasserstoffe sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs. Die Halogenatome und die Stickoxidradikale sind die entscheidenden Spezies für den Ozonabbau in der Atmosphäre.

Unter den Halogenverbindungen kommen die Chlorverbindungen etwa um zwei Größenordnungen häufiger vor als Bromverbindungen. Der Ozonabbauzyklus, der durch Bromatome bewirkt wird, ist jedoch viel effektiver, da das Verhältnis der Reaktionsfrequenzen ($R_{\text{Ozon}}/(R_{\text{Ozon}} + \Sigma R_{\text{RH}})$) für Br-Atome mit 0,989 etwa doppelt so hoch ist, wie das für Cl-Atome mit 0,52 [1], d. h. die Nebenreaktionen mit Wasserstoffverbindungen RH sind beim Brom gegenüber dem Ozonabbau zu vernachlässigen, während sie für Chlor etwa gleich häufig sind. Dabei ist die Reaktionsfrequenz R mit den Geschwindigkeitskonstanten k und der jeweiligen Konzentration wie folgt verknüpft: $R_{\text{Ozon}} = k_{\text{X}+\text{Ozon}} \cdot [\text{O}_3]$ für die Reaktion der Halogenatome $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ mit Ozon und $R_{\text{RH}} = k_{\text{X}+\text{RH}} \cdot [\text{RH}]$ für die Konkurrenzreaktionen der Halogenatome mit Wasserstoffverbindungen (z. B. $\text{RH} = \text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_4$ oder HO_2). Außerdem sind die Quellen- und Reservoirsubstanzen für Bromatome z.B. CH_3Br ($\sigma_{\text{max.}} = 8,0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ bei 202 nm [27]) und BrONO_2 ($\sigma_{\text{max.}}$ unterhalb von 186 nm; $\sigma(190 \text{ nm}) = 13,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [28]) photochemisch instabiler als die entsprechenden Chlorverbindungen (CH_3Cl : $\sigma_{\text{max.}}$ unterhalb von 186 nm; $\sigma(202 \text{ nm}) = 0,109 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [29] und ClONO_2 : $\sigma_{\text{max.}}$ unterhalb von 190 nm $\sigma(190 \text{ nm}) = 5,89 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ [30]), wie man aus dem Vergleich der Absorptionsquerschnitte σ für harte UV-Strahlung erkennt. Iodverbindungen gelangen kaum in die Stratosphäre, da sie leicht oxidierbar sind und bereits in der Troposphäre abgebaut werden können.

Die Abbildung 2 zeigt einen Überblick über die wichtigsten Gasphasenreaktionen, an denen die Chlor- und Bromverbindungen in der Stratosphäre beteiligt sind. Der wichtigste katalytische Prozeß, der zum Ozonabbau in der Stratosphäre führt, ist der folgende ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):



Fluoratome spielen keine Rolle beim Ozonabbau, da sie sofort mit Wasser oder organischen Verbindungen (RH) zu HF reagieren. Das sehr stabile HF ist die wichtigste Senke für Fluor. Die aus den Quellenverbindungen photolytisch freigesetzten Cl- und Br-Atome können nun

ihrerseits mit den Spurengasen (z.B.: RH, HO₂, OH, XO, NO₂) in der Stratosphäre zu den entsprechenden Reservoirsubstanzen (z.B.: ClONO₂, BrONO₂, HOCl, HOBr, HCl, HBr, Cl₂O₂, Br₂O₂, OClO und OBrO) reagieren. Aus diesen Verbindungen können sie dann photolytisch, thermolytisch oder OH-induziert wieder freigesetzt werden und nehmen so am Ozonabbau erneut teil.

Die Reservoirsubstanzen spielen also eine wichtige Rolle beim Verständnis der Prozesse, die zum atmosphärischen Ozonabbau führen. In dieser Arbeit wird nun die Synthese und Charakterisierung des Nitrylbromids und seiner Isomere vorgestellt, die als Reservoirsubstanzen für Brom in der Atmosphäre auftreten. In der Troposphäre bildet sich Nitrylbromid gemäß (6) oder (7) durch Reaktion von N₂O₅ oder ClNO₂ auf Seesalzaerosolen und zerfällt photolytisch in Br-Atome und NO₂. Die Auswirkung von Bromatomen auf die troposphärische Ozonkonzentration in der Arktis wurde durch Feldmessungen bestätigt [31, 32]. Es wird weiter angenommen, daß in der Stratosphäre Nitrylbromid durch Reaktion von N₂O₅ mit HBr an der Oberfläche von Salpetersäure-Trihydrat-Aerosolen [33] oder auch durch Reaktion von Br-Atomen mit NO₂ [34, 35] gebildet wird. Die Isomere *cis*- und *trans*-BrONO können sich durch Umsetzung von BrO mit NO oder aus Br-Atomen und NO₂ bilden. Die drei Spezies mit der Zusammensetzung BrNO₂ stellen somit wichtige Reservoirsubstanzen für Brom in der Atmosphäre dar, dennoch ist über diese Verbindungen bisher wenig bekannt.

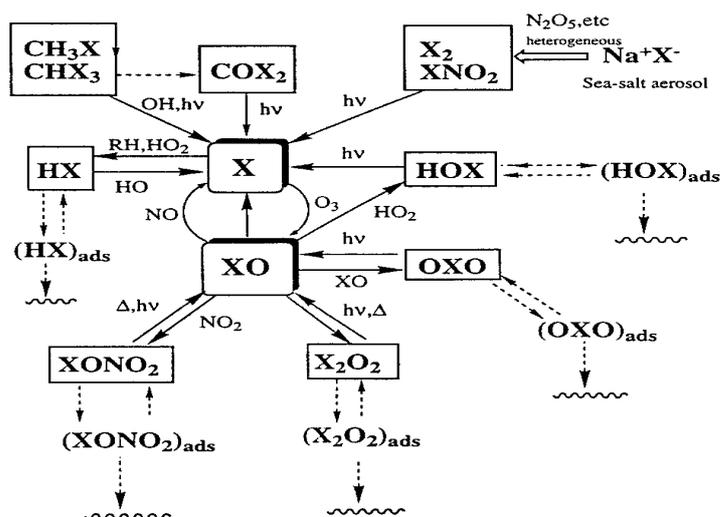


Abb. 1: Reaktionswege von anorganischen Halogenspezies in der Troposphäre (X = Cl, Br, I; R = organischer Rest) [1].

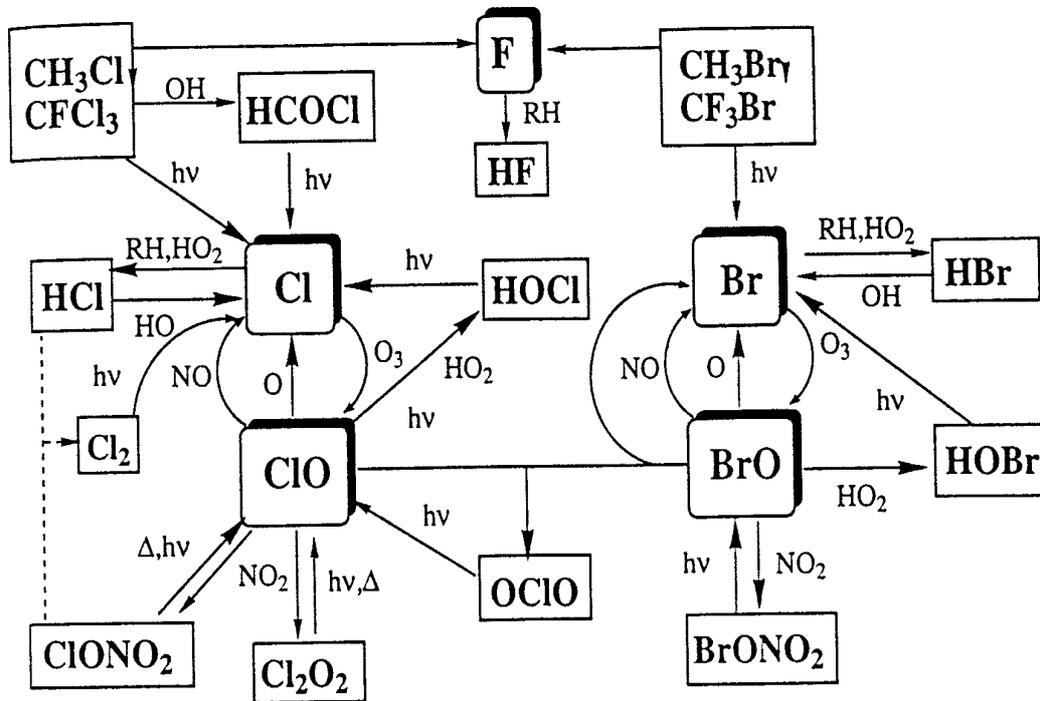


Abb. 2: Reaktionswege von anorganischen Halogenspezies in der Stratosphäre (R = organischer Rest) [1].

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung von Nitrylbromid (BrNO_2)

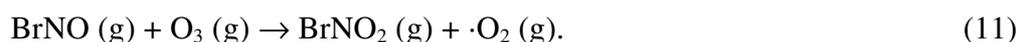
Während die Charakterisierung der Nitrylhalogenide FNO_2 (siehe z. B. [36, 37]) und ClNO_2 (siehe z. B. [37, 38]) nahezu vollständig abgeschlossen ist, war bisher über Nitrylbromid und seine Isomere wenig bekannt.

Am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover wurde kürzlich eine Synthese des Nitrylbromids entwickelt, die auf der Umwandlung von Bromid in radikalisches Brom beruht [39]:



Mit dieser Synthese gelang es, reines Nitrylbromid in mg-Mengen herzustellen, um IR-Spektren der gasförmigen und in Argonmatrix isolierten Substanz, sowie zum ersten mal sein UV/Vis-Spektrum zwischen 185 und 530 nm zu messen. Außerdem gelang es durch Photolyse des matrixisolierten BrNO_2 , das *trans*- BrONO -Isomer zu erzeugen und IR-spektroskopisch zu untersuchen [40].

Um weitergehende Untersuchungen durchzuführen, z. B. von isotopenmarkiertem BrNO_2 , mußte eine verbesserte Synthese entwickelt werden, die größere Ausbeuten erlaubte. In der vorliegenden Arbeit wurde folgende Synthese gefunden:



Mit dieser neuen Synthese gelang es, die isotopenmarkierten Nitrylbromide $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$, BrN^{18}OO und $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$ aus Br^{15}NO bzw. $^{18}\text{O}_3$ in ausreichender Menge herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen. Diese Daten ermöglichten die Berechnung des Symmetriekraftfeldes von Nitrylbromid und seiner Isomere *cis*- und *trans*- BrONO [41]. Außerdem wurden, unter Verwendung einer kühlbaren Gasküvette (siehe 3.1.4), hochaufgelöste (Auflösung $< 0,003 \text{ cm}^{-1}$) IR-Spektren der Banden ν_1 , ν_2 und ν_4 des BrNO_2 und der ν_1 -Bande des $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$ aufgenommen, um die Rotationsbanden und zentrifugalen Verzerrungskonstanten zu bestimmen. Mit diesen Daten wird die Strukturaufklärung für Nitrylbromid möglich [42, 43].

2.1.1 Synthese und chemisches Verhalten von BrNO_2

Versuche zur Darstellung des Nitrylbromids erfolgten erstmals anfang der 60er Jahre von Kuhn und Olah [44] durch:

1. Halogenaustausch von Nitrylchlorid (ClNO_2) mit Kaliumbromid (KBr) in flüssigem Schwefeldioxid (SO_2).
2. Umsetzung von Bortribromid (BBr_3) mit wasserfreier Salpetersäure (HNO_3) bzw. mit Distickstoffpentoxid (N_2O_5).
3. Reaktion von Bromsulfonsäure (HSO_3Br) mit wasserfreier Salpetersäure.
4. Ozonisierung von Nitrosylbromid (BrNO).

Bei all diesen Versuchen gelang es jedoch nicht, BrNO_2 zu isolieren, es nachzuweisen und es für die Nitrierung von aromatischen organischen Verbindungen zu verwenden.

Martin et al. untersuchten 1964 die Gasphasenreaktion von Nitrosylbromid mit Chlordioxid (ClO_2) und die Reaktion von Brom (Br_2) mit Stickstoffdioxid (NO_2) unter Lichteinwirkung. Sie konnten dabei aber keine Bildung von BrNO_2 bei Raumtemperatur beobachten. Aus dem Auftreten eines, bei -26°C erstarrenden Eutektikums (bei 17 Mol-% Br_2 und 83 Mol-% NO_2) im Phasendiagramm des Gemisches von Br_2 und NO_2 schlossen sie auf die Bildung von BrNO_2 bei niedrigen Temperaturen [45].

Ende der 70er Jahre wurden sowohl durch Feuerhahn et al. als auch durch Tevault die ersten Versuche unternommen, BrNO_2 in Argonmatrix zu isolieren. Dabei wurden Bromatome, die durch Mikrowellenentladung eines Br_2/Ar -Gemisches erzeugt wurden, zusammen mit NO_2 und einem großen Argongasüberschuß auf einem Matrixträger kokondensiert [46, 47]. Die Zuordnung der neuen beobachteten IR-Banden zum Nitrylbromid und zum Bromnitrit (BrONO) widersprachen sich in den beiden Arbeiten aber teilweise. Außerdem wurden keine Aussagen über die zwei möglichen Isomere des Bromnitrits, nämlich über *cis*- und *trans*- BrONO gemacht.

Finlayson-Pitts et al. gelang es Ende der 80er Jahre zum ersten Mal, die stärksten IR-Absorptionsbanden (787 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} und 1660 cm^{-1}) des BrNO_2 in der Gasphase zu detektieren. Diese wurden mit Hilfe einer Langwegküvette an den Reaktionsprodukten von N_2O_5 mit BrNO bzw. mit festem Natriumbromid (NaBr) gemessen [48].

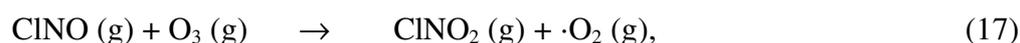
Eine ergiebigere Synthese des Nitrylbromids gelang um 1995 am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung in Hannover durch Frenzel et al. [39, 49, 69]. Dazu wurde durch einen Durchflußreaktor, an dessen inneren Wänden eine verdünnte wässrige Lösung

von NaBr bzw. NaNO₂ herabließ, im Gegenstrom ClNO₂- bzw. Br₂-Gas - hochverdünnt in Helium - kontinuierlich geleitet. Diese Methode ist aber zu ineffektiv für die Herstellung von isotope-markiertem BrNO₂. Daher wurden die folgenden Reaktionen geprüft, um Nitrylbromid quantitativ darzustellen:



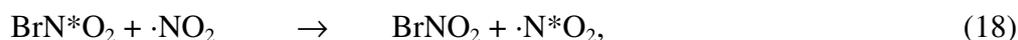
Als Produkte der Gasphasenreaktion (12) ließen sich nur BrNO und HNO₃ IR-spektroskopisch nachweisen. Die Salpetersäure entstand vermutlich durch Reaktion von N₂O₅, das als Verunreinigung in der NO₂-Probe vorhanden war, mit auf der Küvettenwand adsorbiertem Wasser. Auch die Raman-spektroskopische Untersuchung eines verflüssigten Gemischs von NO₂ und Br₂ zeigte keinen Hinweis auf die Bildung von BrNO₂ (< 0,1 %). Aus der heterogenen Reaktion (13), in der als NO₂⁻-Quelle Silbernitrit (AgNO₂) verwendet wurde, waren als Produkte nur BrNO, NO und NO₂ IR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Bildung von NO₂ kann durch intermediäres Auftreten von BrNO₂ erklärt werden. In der Gasphasenreaktion (14) bildeten sich Nitrylfluorid (FNO₂), NO₂ und N₂O₅. Erst in der Reaktion (15) ließen sich neben Bortrichlorid (BCl₃) auch Spuren von BrNO₂ nachweisen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (3,5 mbar BBr₃ gemischt mit 10 mbar ClNO₂ bei Raumtemperatur) zerfällt das BrNO₂ schneller, als es nachgebildet werden kann.

Eine nahezu quantitative Synthese des Nitrylbromids (Ausbeute etwa 60 % bezogen auf BrNO) war mit der Gasphasenreaktion (16) möglich. Diese Synthese ist analog zu der von Schumacher und Sprenger 1929 angegebenen für Nitrylchlorid (ClNO₂) [50]:



die Stunden benötigt, und durch Zugabe von NO_x katalysiert wird. Die BrNO₂-Bildung nach (16) erfolgt innerhalb weniger Minuten. Dies weist darauf hin, daß auch (16) durch NO_x-Radikale katalysiert wird [51]. Das bei der BrNO₂-Synthese eingesetzte BrNO steht im Gleichgewicht mit Brom und NO, so daß zur Katalyse immer etwas NO vorhanden ist.

Bei der Synthese von Nitrylbromid - markiert mit ^{18}O - entstand ein äquilibriertes Gemisch von BrNO_2 , BrN^{18}OO und $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$. Dies ist durch Austausch von Br-Atomen zwischen BrNO_2 , den Zerfallsprodukten und dem Nebenprodukt N_2O_5 ($\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{NO}_3$) zu erklären:



Durch Mischen von BrNO_2 mit $^{15}\text{NO}_2$ in einer IR-Gasküvette und anschließender IR-Messung konnte gezeigt werden, daß die Reaktion (18) schneller (< 30 s bei Raumtemperatur und einigen mbar Gesamtdruck) als die Bildung von BrNO_2 (~ 5 min bei Raumtemperatur und einigen mbar Gesamtdruck) abläuft. Ein schneller Isotopenaustausch zwischen Stickoxiden wurde auch von Sharma et al. [52] und Ogg [53, 65] beobachtet.

Außerdem konnte die untere Grenze der Gleichgewichtskonstanten für:



zu $K(21) \geq 1 \cdot 10^{-3}$ bestimmen werden. Dabei wurde für jede Komponente (BrNO und NO_2) in der IR-Gasküvette ein Partialdruck von etwa 3 mbar bei Raumtemperatur durch schnelles Zuströmen von BrNO zum vorgelegten NO_2 eingestellt. Aus den sofort gemessenen IR-Spektren ließen sich die Partialdrücke von BrNO_2 und NO unter Verwendung vorher bestimmter Extinktionskoeffizienten ermitteln. Nach mehrmaligem Wiederholen des Experiments wurden für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten die Messungen herangezogen, bei denen die BrNO_2 -Partialdrücke am höchsten waren, also BrNO_2 mit der höchsten Konzentration vorlag. Der Grund, warum lediglich eine untere Grenze für die Gleichgewichtskonstante ermittelt werden konnte, liegt darin, daß NO und BrNO entstandenes BrNO_2 katalytisch zersetzen, und daß man mit dem IR-Spektrometer (Nicolet Impact 400 D FTIR) nur alle 5 s ein Spektrum mit 2 Scans messen kann. Für die analoge Gleichgewichtsreaktion mit Chlor:



wurden aus kinetischen Messungen von Wilkins et al. $K(22) = 1,01 \cdot 10^{-4}$ bei 25°C [54] und aus IR-spektroskopischen Messungen von Ray et al. $K(22) = 1,23 \cdot 10^{-4}$ [55] gefunden. Als Mechanismus wird hier der Transfer von Chloratomen angenommen, so daß man bei dem Gleichgewicht (21) davon ausgehen kann, daß entsprechend auch Bromatome übertragen werden.

2.1.2 Thermisches Verhalten von BrNO_2

Nitrylbromid zerfällt in der Gasphase in Brom und Stickstoffdioxid, gemäß:



Die Zerfallsreaktion in der Gasphase wird heterogen durch die innere Küvettenoberfläche [40] und, wie oben erwähnt, homogen durch NO und BrNO katalysiert, so daß die Lebensdauer des BrNO_2 in der Gasphase stark von dem verwendeten Küvettenmaterial und seiner Reinheit abhängt. Die Zerfallsreaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Verwendet wurden Küvetten, die mit AgCl-, Si- oder SiO_2 -Fenstern ausgestattet waren und deren Küvettenkörper aus Glas bestand. Außerdem waren die Glasleitungen zur Küvette mit PTFE-Ventilen versehen. Die Experimente mit AgCl- und SiO_2 -Fenstern wurden von Herrn Dr. Andreas Frenzel am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung ausgeführt [40, 49], und die Experimente mit den Si-Fenstern wurden hier durchgeführt. Es ergab sich eine Lebensdauer von etwa 15 Minuten bis zu einer Stunde bei Raumtemperatur und Drücken von $p < 4$ mbar. Durch passivieren des Vakuumsystems mit O_3 und NO_2 gelang es, die Lebensdauer von einigen mbar BrNO_2 bei Raumtemperatur auf ca. 1 Stunde zu erhöhen. Aus den Daten für den unimolekularen Zerfall des BrNO_2 erhält man nach Frenzel et al. eine bereinigte Gasphasenlebensdauer von etwa 4 - 9 Stunden bei 298 K [49, 69] ($k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$, k Zerfallsrate, $E_A = 89$ kJ/mol Aktivierungsenergie, z. B. $A = 1,9 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \Rightarrow \tau = k^{-1} = 5,8 \text{ h}$). Die langen Lebensdauern sind im Widerspruch zu Messungen, die von Wine et al. [35, 56] publiziert worden sind, nach denen die Lebensdauer von BrNO_2 kleiner als 2,3 Sekunden bei 300 K sein soll extrapoliert auf Atmosphärendruck. Die in [35, 56] mitgeteilte Lebensdauer liegt um etwa drei Größenordnungen unterhalb unserer Messungen und ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei den Messungen von Wine et al. die Lebensdauer von Bromnitrit (BrONO) gemessen wurde, da angenommen werden kann, daß es bei der Reaktion von Br-Atomen mit NO_2 bevorzugt gebildet wird. Dies wäre analog zur Reaktion von Cl-Atomen mit NO_2 , bei der als Hauptprodukt das Chlornitrit (ClONO : Halbwertszeit: 4 - 20 h bei 230 - 221 K und $p \approx 5$ bis 55 mbar) [57, 58, 140] entsteht, das heterogen zu ClNO_2 isomerisiert. Da die BrONO -Isomere laut ab initio Rechnung von T. J. Lee [60] instabiler sind als das BrNO_2 , ist zu vermuten, daß sie auch schneller zerfallen und so die Diskrepanz der Ergebnisse der Lebensdauermessungen erklärt werden kann. Die berechnete Br-N-Bindungsenergie beträgt nach [60] 94,2 kJ/mol, was gut mit der experimentell bestimmten Obergrenze von 89 ± 9 kJ/mol durch A. Frenzel et al. [49, 69] übereinstimmt. Dies ist die Energie, die aufgebracht werden muß, damit ein Mol BrNO_2 in ein Mol Br-Atome

und in ein Mol NO_2 -Moleküle bei $T = 289 \text{ K}$ zerfällt. Nach [60] beträgt diese Energie bei 298 K für *cis*- BrONO etwa $67,4 \text{ kJ/mol}$ und für *trans*- BrONO $51,1 \text{ kJ/mol}$. BrNO_2 ist somit thermodynamisch stabiler als seine Isomere.

Mit Hilfe einer gekühlten IR-Küvette ist es in der vorliegenden Arbeit gelungen, die Lebensdauer von gasförmigen BrNO_2 noch weiter zu erhöhen. Bei -22°C ergab sich eine maximale Lebensdauer von vier Stunden für ca. 1 mbar BrNO_2 . Bei noch geringeren Temperaturen nahm die Lebensdauer wieder ab (siehe Abbildung 3). Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei noch geringeren Temperaturen BrNO_2 mit der Küvettenoberfläche stärker wechselwirkt und so der Zerfall beschleunigt wird. Bevor dieses Experiment ausgeführt wurde, ist die Küvette mit Ozon und Stickstoffdioxid passiviert worden.

BrNO_2 zerfällt auch im festen Zustand in Brom und Distickstofftetroxid (N_2O_4). Bei -120°C beträgt die Lebensdauer von BrNO_2 etwa zwei Stunden, deshalb konnte der Schmelzpunkt von BrNO_2 mit $-105 \pm 10^\circ\text{C}$ nur ungenau ermittelt werden. Daher ist es auch verständlich, daß nur geringe Mengen Nitrylbromid durch fraktionierende Kondensation gereinigt werden können.

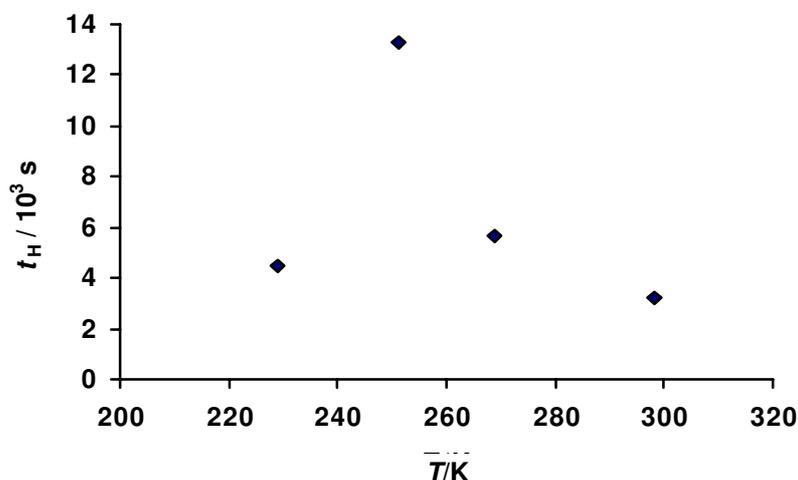


Abb. 3: BrNO_2 -Lebensdauer ($t_H = \text{Zeit}$, innerhalb derer die Hälfte des BrNO_2 zerfallen ist) in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.1.3 Spektroskopische Charakterisierung von BrNO₂

2.1.3.1 Schwingungsspektren

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurden Infrarotspektren von Nitrylbromid in der Gasphase, isoliert in Argonmatrix, und Ramanspektren von festem Nitrylbromid bei -196°C gemessen. So konnten die Wellenzahlen aller sechs Grundschnwingungen und von sieben Obertönen bzw. Kombinationsschnwingungen für das BrNO₂ und seiner Isotopomere (Br¹⁵NO₂, BrN¹⁸OO und BrN¹⁸O₂) sowie auch die IR-Absorptionsquerschnitte von BrNO₂ in der Gasphase ermittelt werden. Mit diesen Schnwingungsdaten wurde dann das Symmetriekraftfeld des BrNO₂ mit Hilfe des Programms ASYM20 [59] berechnet.

Die Isotopomere Br¹⁵NO₂ und BrN¹⁸O₂ weisen C_{2v}-Symmetrie auf, das Isotopomer BrN¹⁸OO besitzt dagegen C_s-Symmetrie. Die irreduziblen Darstellungen für die Normalschnwingungen für ein vieratomiges Molekül mit diesen Symmetrien lauten:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_{2v}) = 3 a_1(\text{IR; Ra: p}) + 2 b_1(\text{IR; Ra: dp}) + 1 b_2(\text{IR; Ra: dp}), \quad (24)$$

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{C}_s) = 5 a'(\text{IR; Ra: p}) + 1 a''(\text{IR; Ra: dp}). \quad (25)$$

Die in Klammern hinter den Symmetrierassen angegebenen Auswahlregeln zeigen, daß alle sechs auftretenden Grundschnwingungen sowohl infrarot- als auch Raman-aktiv sind. Die Grundschnwingungen des BrNO₂ sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Die drei a₁-Schnwingungen sind die symmetrische Streckschnwingung $\nu_1 = \nu_s(\text{NO}_2)$, die Deformationsschnwingung der NO₂-Gruppe $\nu_2 = \delta(\text{NO}_2)$ und die Streckschnwingung $\nu_3 = \nu(\text{Br-N})$.

Die Bande $\nu_3 = \nu(\text{Br-N})$ zeigt eine deutliche Isotopenaufspaltung zwischen ⁷⁹BrNO₂ und ⁸¹BrNO₂ (siehe Abbildung 6). Nach dem Zweimassenmodell ist die Eigenfrequenz eines Federpendels mit zwei Massen (m_1 und m_2) und der Federkonstanten f gegeben durch:

$$\nu_0^2 = \frac{f}{4\pi^2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \frac{f}{4\pi^2} \frac{1}{\mu_{12}} \quad \text{mit der reduzierten Masse } \mu_{12}. \quad (26)$$

Gleichung (26) in Wellenzahlen umgerechnet lautet: $\tilde{\nu} = 1303 \sqrt{\frac{f}{\mu_{12}}} \text{ cm}^{-1}$ (f in $\text{mdyn}/\text{\AA} = 10^2$

N/m, m in amu). Für das Verhältnis der Wellenzahlen der isotopenmarkierten BrNO₂-Moleküle folgt daraus:

$$\frac{\nu_3(^{81}\text{Br} - \text{NO}_2)}{\nu_3(^{79}\text{Br} - \text{NO}_2)} = \sqrt{\frac{\mu(^{79}\text{Br} - \text{NO}_2)}{\mu(^{81}\text{Br} - \text{NO}_2)}} = 0,99545. \quad (27)$$

Die nach (27) berechnete Isotopenverschiebung $\Delta\nu = \nu_3(^{79}\text{Br}-\text{NO}_2) - \nu_3(^{81}\text{Br}-\text{NO}_2)$ beträgt $1,28 \text{ cm}^{-1}$, die beobachtete $1,16 \text{ cm}^{-1}$. Diese relativ gute Übereinstimmung weist darauf hin, daß bei der ν_3 -Schwingung das Bromatom und die NO_2 -Gruppe fast wie starre Kugeln gegeneinander schwingen, ohne daß die Struktur der NO_2 -Gruppe dabei eine Rolle spielt. Die NO_2 -Gruppe ist bei dieser Schwingung einfach durch eine gleichgroße Masse, die sich in ihrem Schwerpunkt befindet, zu ersetzen. Diese Rechnung half auch, die Isotopenaufspaltung von der größeren Matrixaufspaltung (ca. $1,95 \text{ cm}^{-1}$) dieser Bande zu unterscheiden (siehe Abbildung 6).

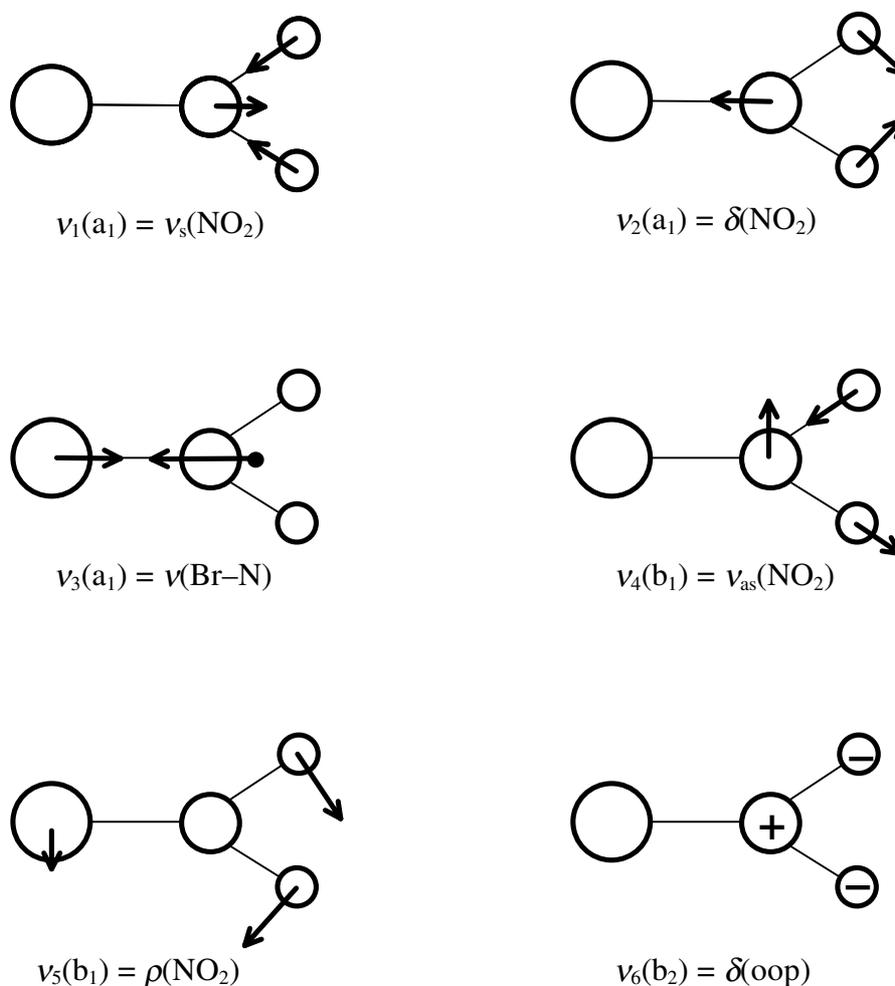


Abb. 4: Grundschwingungen des BrNO_2 (● Schwerpunkt der NO_2 -Gruppe, + Bewegung aus der Papierebene heraus, – Bewegung in die Papierebene hinein).

Die beiden b_1 -Schwingungen sind die asymmetrische Streckschwingung $\nu_4 = \nu_{as}(\text{NO}_2)$ und die Schaukelschwingung $\nu_5 = \rho(\text{NO}_2)$. Die b_2 -Schwingung ist die Bewegung des BrNO_2 -Moleküls aus der Symmetrieebene heraus: $\nu_6 = \delta(\text{oop})$. Beim BrN^{18}OO sind die fünf a' -Schwingungen die, die in der Symmetrieebene stattfinden, also $\nu_s(\text{N}^{18}\text{OO})$, $\nu_{as}(\text{N}^{18}\text{OO})$, $\delta(\text{N}^{18}\text{OO})$, $\nu(\text{Br-N})$ und $\rho(\text{N}^{18}\text{OO})$, während die a'' -Schwingung die Schwingung ist, die aus der Symmetrieebene heraus führt, also $\delta(\text{oop})$. Außer diesen Grundschiwingungen konnten auch noch einige Kombinationsschwingungen beobachtet werden (siehe Tabellen 1 und 2), deren Zuordnung durch die IR-Messungen an den Isotopomeren des BrNO_2 mit ^{15}N und ^{18}O unterstützt wird. Außerdem zeigt Tabelle 1 die Absorptionsquerschnitte für die beobachteten Banden des BrNO_2 in der Gasphase. Auffällig ist die hohe Intensität des ersten Obertons der $\delta(\text{oop})$ -Schwingung. Diese wird durch Fermi-Resonanz von $2\nu_6$ mit der Grundschiwingung $\nu_s(\text{NO}_2)$ hervorgerufen. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Nitrylchlorid vor, wo diese Fermi-Resonanz sogar noch ausgeprägter ist.

Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte durch Vergleich mit dem bekannten Schwingungsspektrum des Nitrylchlorids [37], des Nitrylfluorids [37] und durch Vergleich mit ab initio Rechnungen [60].

Die Tabelle 1 zeigt die gemessenen Positionen der Schwingungsbanden des Nitrylbromids in der Gasphase und isoliert in Argonmatrix im Vergleich zu den entsprechenden Banden des Nitrylchlorids und des Nitrylfluorids. Die Unsicherheiten der Bandenpositionen betragen für Gasphasenmessungen etwa $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ (Auflösung 2 cm^{-1}) und für Matrixmessungen etwa $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ (Auflösung 1 cm^{-1}) bzw. $\pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ (Auflösung 0.25 cm^{-1}). Die Unsicherheiten in den Intensitäten und damit in den Absorptionsquerschnitten betragen für die starken Banden etwa 5 % und für die schwachen etwa 10 %.

Das Gasphasenspektrum von Nitrylbromid zeigt die entsprechenden Konturen der Schwingungsbanden (siehe Abbildung 7), die typisch sind für einen asymmetrischen Rotator (A-, B-, C-Typ Banden). Die Trägheitsmomente entlang der Hauptträgheitsachsen (a, b, c) des Rotators seien $I_a < I_b < I_c$. I_a ist dann parallel zur Molekülachse C_2 , I_b befindet sich in der Molekülebene senkrecht zu I_a , und I_c weist senkrecht zu I_a und I_b aus der Molekülebene heraus (Abbildung 5). Die Banden der Schwingungen, die zu einer Dipolmomentsänderung in Richtung der Trägheitsachse a führen, zeigen P, Q und R-Rotationszweige, also die Grundschiwingungen $\nu_s(\text{NO}_2)$ und $\delta(\text{NO}_2)$. In Richtung der b-Achse schwingt $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ (P und R-Zweig) und in Richtung der c-Achse $\delta(\text{oop})$ (ausgeprägter Q-Zweig).

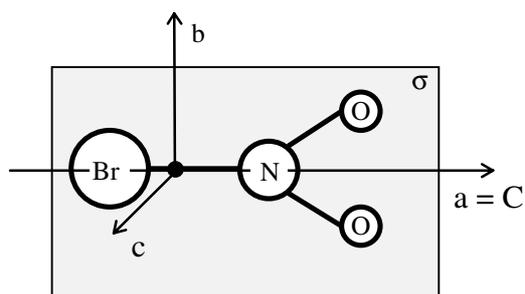


Abb. 5: Hauptträgheitsachsen des BrNO_2 (• Schwerpunkt).

Nun kann man die hier gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten sowohl von M. Feuerhahn et al. [46] als auch von D. E. Tevault [47] vergleichen. Bei Feuerhahn et al. wurde ein Gemisch aus Brom und Argon durch eine Mikrowellenentladung geleitet und anschließend auf einem 9 K kalten Fenster zusammen mit Stickstoffdioxid und einem großen Argonüberschuß ausgefroren [46]. Von den 13 Banden, die in dieser Arbeit für BrNO_2 isoliert in Argonmatrix gefunden worden sind, stimmt von denen in [46] angegebenen nur eine im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, nämlich die intensivste $\nu_s(\text{NO}_2) = 1290,98 \text{ cm}^{-1}$, dort mit 1289 cm^{-1} angegeben. Die anderen Banden können teilweise dem Bromnitrit zugeordnet werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Tevault ist ähnlich vorgegangen, nämlich Cokondensation von einem mit Mikrowellenentladung behandelten Gemisch von Br_2 und Ar mit NO_2 verdünnt in Ar-Gas, er hat aber anschließend noch Photolyseexperimente durchgeführt. Außerdem hat Tevault diese Experimente auch mit ^{15}N bzw. ^{18}O angereicherten NO_2 durchgeführt [47]. Von den sechs Grundschwingungen, die in dieser Arbeit für BrNO_2 gefunden worden sind, stimmen die drei intensivsten, nämlich $\nu_s(\text{NO}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ und $\delta(\text{NO}_2)$ im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen von Tevault überein. Die von Tevault bei $1197,9 \text{ cm}^{-1}$ gefundene und nicht eindeutig zugeordnete Bande konnte in dieser Arbeit als erster Oberton von $\delta(\text{oop})$ identifiziert werden (siehe Tabelle 1). Beim $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$ stimmen nur zwei Banden von Tevault mit den hier vorgelegten Meßergebnissen überein, nämlich die $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ und die $\delta(\text{NO}_2)$. Bei den ^{18}O -markierten Spezies BrN^{18}OO und $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$ stimmen auch die drei intensivsten Banden mit den hier vorgestellten überein, wobei auch hier die bei $1187,7 \text{ cm}^{-1}$ und $1179,0 \text{ cm}^{-1}$ von Tevault gemessenen aber nicht zugeordneten Banden den Obertönen von $\delta(\text{oop})$ für die entsprechenden Spezies zuzuordnen sind. Werden also die Spektren der Reaktionsprodukte aus Br-Atomen und NO_2 in Argonmatrix richtig

interpretiert, so entstehen bei derartigen Experimenten hauptsächlich Gemische aus BrNO_2 und *cis*- BrONO .

Die Tabelle 2 gibt die Positionen der IR-Absorptionsbanden der isotopenmarkierten Spezies $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$, BrN^{18}OO und $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$ isoliert in Argonmatrix und die der Ramanbanden für festes Nitrylbromid bei -196°C wieder. Außerdem erkennt man in Tabelle 2 die gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch ermittelten Bandenpositionen (und Intensitäten) und den experimentellen Daten. Abbildung 7 zeigt das IR-Spektrum von BrNO_2 in der Gasphase, und zwar im Bereich zwischen 550 und 1750 cm^{-1} , und Abbildung 8 sowohl das IR-Spektrum von BrNO_2 isoliert in Ar-Matrix, als auch das Ramanspektrum im Bereich von 200 bis 1800 cm^{-1} . Auffällig ist, daß die Schaukelschwingung $\rho(\text{NO}_2)$ im Ramanspektrum zu einer sehr intensiven Emission bei 366 cm^{-1} führt, während sie im IR-Spektrum zu schwach ist, um beobachtet zu werden. Dies zeigt, daß die Dipolmomentänderung während dieser Schwingung nur sehr klein, aber die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls sehr groß ist.

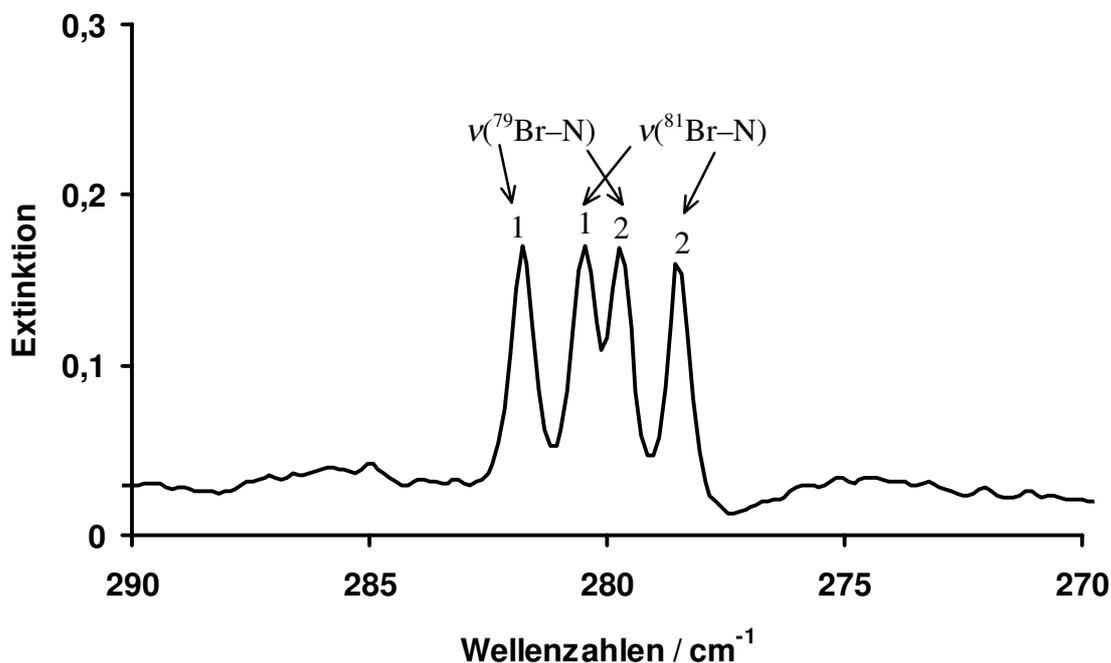


Abb. 6: Isotopenaufspaltung der ν_3 -Bande des BrNO_2 isoliert in Argonmatrix (1 und 2 Spezies der Matrixaufspaltung).

Tabelle 1: Wellenzahlen (cm^{-1}) der IR-Bandenpositionen für BrNO_2 und ihre Zuordnung im Vergleich zu ClNO_2 und FNO_2 .

BrNO_2 Gas ^a	σ ^b	BrNO_2 in Ar-Matrix ^c	I ^d	ClNO_2 ^e Gas	FNO_2 ^e Gas	Beschreibung der Schwin- gungsmoden	Zuordnung zur C_{2v} -Sym- metrie
R 3313 P 3303; b	0,04 0,04	3294,61	2				$2\nu_4$
R 2947 P 2932; b	0,08 0,08	2931,01 2840,39	6 0,3				$\nu_1 + \nu_4$ $\nu_4 + 2\nu_6$
R 2586 P 2572; b	0,04 0,03	2574,45 2498,34	2 0,5				$2\nu_1$ $\nu_1 + 2\nu_6$
R 1673 P 1660; b	1,55 1,71	1659,62 1564,87	92 0,2	1685 vs	1792 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_4(\text{b}_1)$ $2\nu_2$
R 1301 Q 1293 P 1286; a	2,40 2,34 1,96	1290,98	100	1267 vs	1310 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\nu_1(\text{a}_1)$
R 1205 Q 1199 P 1193; a	0,20 0,22 0,19	1195,88	16	1319 s			$2\nu_6$
R 792 Q 786 P 778; a	1,63 1,58 1,49	782,68	54	793 vs	822 vs	$\delta(\text{NO}_2)$	$\nu_2(\text{a}_1)$
Q 604; c	0,06	605,72	2	653 m	742 m	$\delta(\text{oop})$	$\nu_6(\text{b}_2)$
		—————	—	408 vvw	560	$\rho(\text{NO}_2)$	$\nu_5(\text{b}_1)$
		281,83; ^{79}Br 280,67; ^{81}Br } 8	8	370 vs	568 s	$\nu(\text{X-N})$	$\nu_3(\text{a}_1)$

^a Art der Bandenkontur a, b, c.^c Intensivster Teil der Matrixaufspaltung.^e [37]^b Absorptionsquerschnitt in 10^{-18} cm^2 .^d Relative integrale Extinktionen $I(\nu_1) = 100$.

Tabelle 2: Position der Absorptionsbanden für die Schwingungen des natürlichen und isotopisch angereichertem BrNO_2 in cm^{-1} und Vergleich mit ab initio Rechnung [60].

ab initio ^a	IR (Ar-Matrix)				Raman ^c		Zuordnung zur
	BrNO_2	I^b	$\text{Br}^{15}\text{NO}_2$	BrN^{18}OO	$\text{BrN}^{18}\text{O}_2$	BrNO_2	
	3294,61	2	3224,45	3265,71	3233,04	—	$2\nu_4$
	2931,01	6	2881,35	2893,55	2856,41	—	$\nu_1 + \nu_4$
	2840,39	0,3	2776,08	2816,70	2790,50	—	$\nu_4 + 2\nu_6$
	2574,45	2	2537,41	2528,46	2492,55	—	$2\nu_1$
	2498,34	0,5	2453,97	2464,13	2428,75	—	$\nu_1 + 2\nu_6$
1663	1659,62	92	1623,84	1645,15	1628,77	1584 m	$\nu_4(\text{b}_1)$
	1564,87	0,2	1543,59	1538,17	1510,44	—	$2\nu_2$
1288	1290,98	100	1277,16	1266,65	1245,03	1273 m	$\nu_1(\text{a}_1)$
	1195,88	16	1167,11	1186,60	1176,54	1210 w	$2\nu_6$
799	782,68	54	772,59	769,47	755,43	785 s	$\nu_2(\text{a}_1)$
613	605,72	2	590,05	602,14	598,56	612 w	$\nu_6(\text{b}_2)$
349	—	—	—	—	—	366 s	$\nu_5(\text{b}_1)$
281	281,83	8	279,85	278,05	272,69	314 vs	$\nu_3(\text{a}_1), {}^{79}\text{Br}$
	280,67	8	278,56	276,65	271,43	—	$\nu_3(\text{a}_1), {}^{81}\text{Br}$

^a siehe [60], Wellenzahlen in harmonischer Näherung, ohne Skalierungsfaktor ^b Relative integrale Extinktionen $I(\nu_1) = 100$.

^c feste Probe bei -196°C .

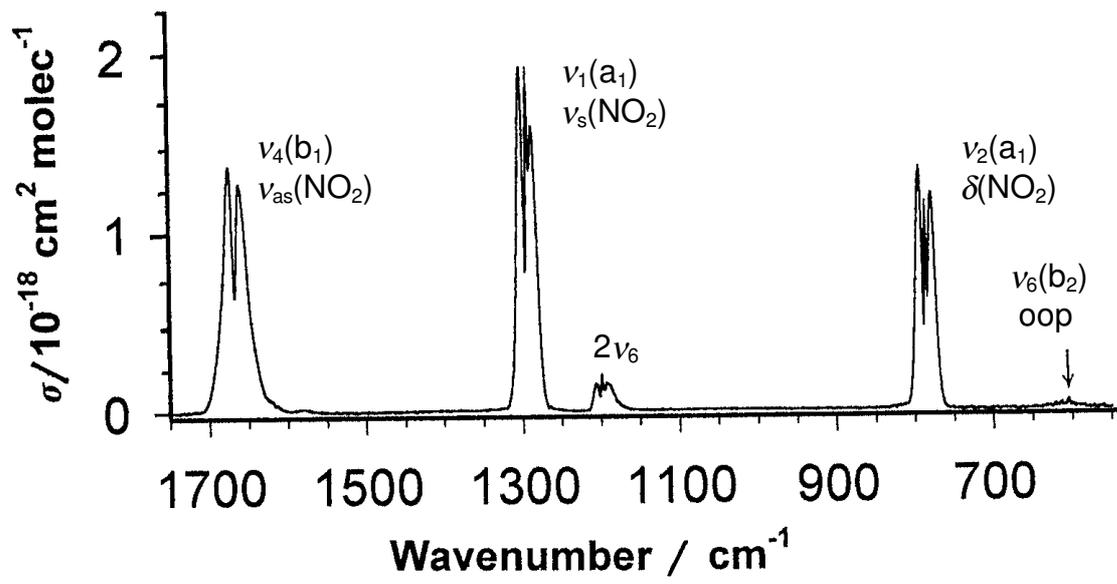


Abb. 7: IR-Spektrum von gasförmigem BrNO_2 .

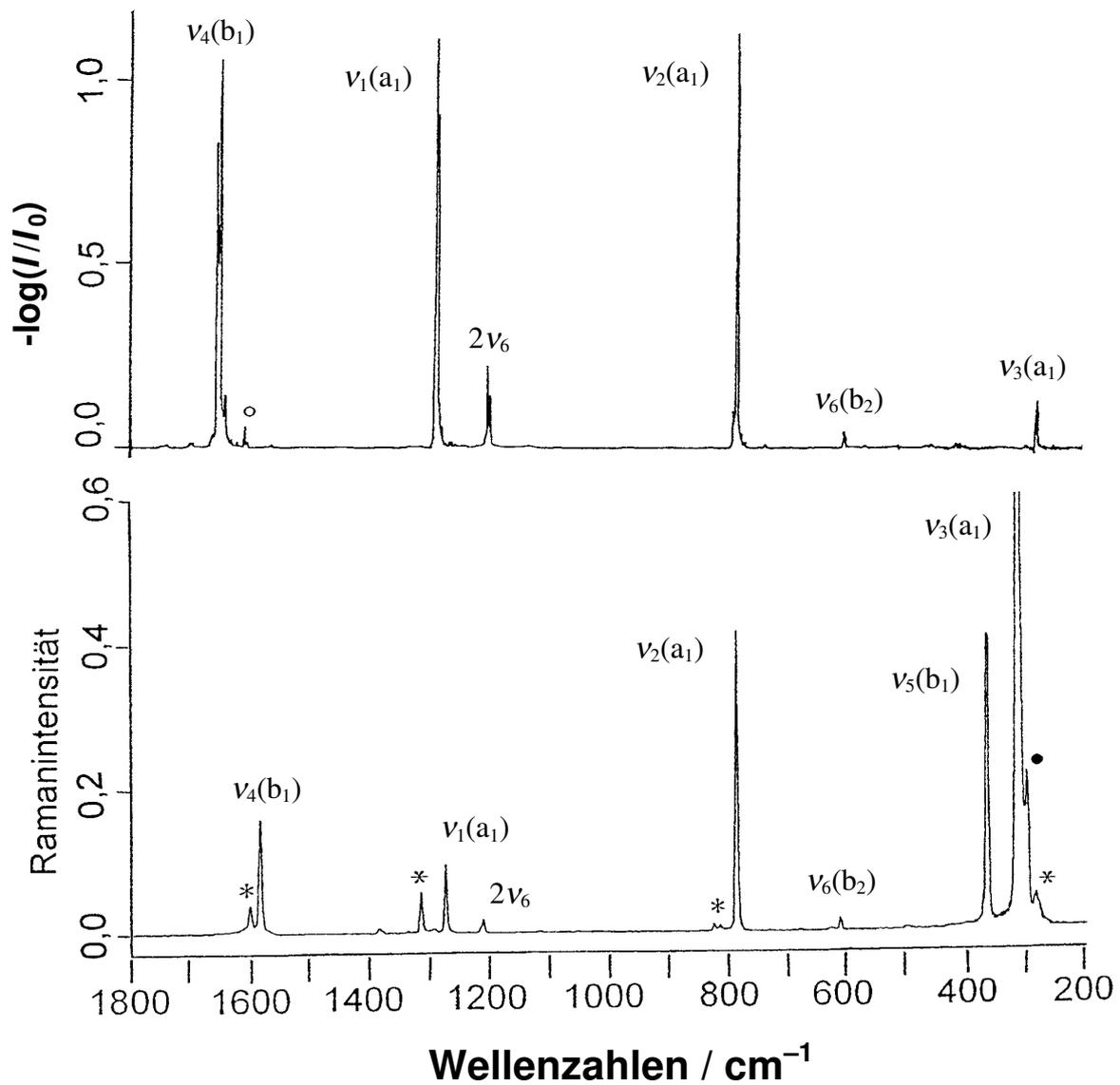


Abb. 8: Schwingungsspektrum von BrNO_2 . Oben: IR-Spektrum in Argonmatrix bei 15 K. Unten: Ramanspektrum von festem BrNO_2 bei 77 K. Verunreinigungen: (O) NO_2 , (*) N_2O_4 , (●) Br_2 .

2.1.3.2 Symmetriekraftfeld

Der Zusammenhang zwischen den Normalschwingungen und den Kraftkonstanten eines Moleküls wird durch die Säkulargleichung

$$|\mathbf{G}\cdot\mathbf{F} - \mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\lambda}| = 0 \quad (28)$$

wiedergegeben. Dabei stellt die \mathbf{G} -Matrix die kinetische Energie des schwingenden Systems dar und \mathbf{F} die Matrix der potentiellen Energie. In \mathbf{G} gehen die Geometrie des Moleküls und die Atommassen ein, während die \mathbf{F} -Matrix aus den Kraftkonstanten besteht. Zur Herleitung von (28) siehe [110]. Die $\boldsymbol{\lambda}$ -Matrix enthält die Eigenwerte λ_i des Systems, die über $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$ mit den Wellenzahlen ν_i der Grundschnwingungen verknüpft sind. \mathbf{E} ist die Einheitsmatrix.

Nun können die Matrizes \mathbf{G} und \mathbf{F} in Symmetriekoordinaten wie folgt transformiert werden:

$$\mathbf{F}_s = \mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}' \text{ und } \mathbf{G}_s = \mathbf{U}\mathbf{G}\mathbf{U}' \quad (29)$$

wobei \mathbf{U} die unitäre Transformation ($\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U} = \mathbf{E}$) von inneren Koordinaten \mathbf{r} zu Symmetriekoordinaten \mathbf{r}_s des Moleküls ist ($\mathbf{r}_s = \mathbf{U}\mathbf{r}$). Die \mathbf{U} -Matrix läßt sich über die Beziehung

$$\mathbf{r}_s = N \sum_{\mathbf{K}} \chi_i(\mathbf{K}) \mathbf{K}(\Delta\mathbf{r}_1) \quad (30)$$

konstruieren. Dabei ist N ein Normierungsfaktor. Die $\chi_i(\mathbf{K})$ sind die Charaktere der Symmetrieeoperationen \mathbf{K} (für C_{2v} : z. B. $\chi_{b_1}(\mathbf{I}) = 1$, $\chi_{b_1}(C_2) = -1$, $\chi_{b_1}(\sigma(xz)) = 1$ und $\chi_{b_1}(\sigma(yz)) = -1$) und $\Delta\mathbf{r}_1$ ist ein Generator, aus dem durch Anwendung der Symmetrieeoperationen \mathbf{K} (für C_{2v} : \mathbf{I} , C_2 , $\sigma(xz)$ und $\sigma(yz)$) jede Koordinate gleicher Symmetrie erzeugt werden kann. Da \mathbf{U} eine unitäre Transformation ist, folgt:

$|\mathbf{G}_s\cdot\mathbf{F}_s - \mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\lambda}| = |\mathbf{G}\cdot\mathbf{F} - \mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\lambda}| = 0$. Der Vorteil der Transformation in Symmetriekoordinaten ist, daß die Säkulargleichung (28) für jede Symmetrierasse (für C_{2v} : a_1 , a_2 , b_1 und b_2) getrennt behandelt werden kann, was den Rechenaufwand wesentlich verringert.

Zur Berechnung des Symmetriekraftfeldes von BrNO_2 wurde das Programm ASYM20 von Hedberg und Mills [59] verwendet. Als Eingabedaten wurden die Strukturparameter und das Startkraftfeld der ab initio Rechnung von Lee [60], und die experimentell ermittelten und harmonisch korrigierten Daten der Grundschnwingungen und der Isotopenverschiebungen aus Tabelle 3 verwendet. Die Eingabedatei für BrNO_2 ist im Anhang B im Abschnitt B.1 wiedergegeben.

Die starke Fermi-Resonanz, die zwischen ν_1 und $2\nu_6$ besteht, wurde durch folgende Näherungsformel korrigiert [61]:

$$v_{\text{kor.}} = \frac{v_a + v_b}{2} \pm \frac{v_a - v_b}{2} \cdot \frac{s-1}{s+1}, \quad s = \frac{I_a}{I_b}. \quad (31)$$

Auch die Isotopenverschiebungen Δv_1 zwischen den Spezies $\text{Br}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $\text{Br}^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ und $\text{Br}^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ sind von dieser Fermi-Resonanz betroffen und wurden mit der Differenz der berechneten und beobachteten 2 Δv_6 -Werte korrigiert. Diese betragen $-2,6 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Br}^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ und $+5 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Br}^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$. Für die Berechnung des Kraftfeldes für BrNO_2 wurden lediglich die Daten der Spezies $\text{Br}^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$, $\text{Br}^{15}\text{N}^{16}\text{O}_2$ und $\text{Br}^{14}\text{N}^{18}\text{O}_2$ herangezogen, da nur sie C_{2v} -Symmetrie aufweisen. Zusätzlich wurden alle eingegebenen Wellenzahlen mit dem Faktor 1,01 multipliziert, um die Anharmonizitäten der Schwingungsbewegung zu korrigieren, so daß sich für $\Delta v_1(^{14/15}\text{N}) = 11$ bzw. für $\Delta v_1(^{16/18}\text{O}) = 52$ ergibt. Die anderen Werte wurden nur um 1 % auf Anharmonizität korrigiert, da dort keine Fermi-Resonanz von Grundschwingungen mit Kombinationsschwingungen zu beobachten war. Als Geometrieparameter wurden die Ergebnisse der ab initio Rechnung [60] übernommen: Bindungslängen $r_{\text{BrN}} = 204,0 \text{ pm}$, $r_{\text{NO}} = 120,1 \text{ pm}$ und Winkel: $\angle \text{ONO} = 131,4^\circ$. Auch das Startkraftfeld ist aus der ab initio Rechnung von T.J. Lee [60] entnommen (siehe Tabelle 4). Die Eingabedaten für die beobachteten Wellenzahlen wurden entsprechend ihrer Ungenauigkeiten gewichtet.

Die Iteration wurde so lange durchgeführt, bis sich die Wellenzahlen der Schwingungen innerhalb der experimentellen Unsicherheit reproduzieren ließen. Aus Tabelle 4 ist zu erkennen, daß die Übereinstimmung zwischen den aus ASYM20 errechneten Werten und den aus der ab initio Rechnung [60] stammenden sehr gut ist. Aus den Symmetriekraftkonstanten F_{11} , F_{44} und F_{22} lassen sich die inneren Kraftkonstanten für die N–O- und die Br–N-Bindungen wie folgt errechnen:

$$f(\text{BrN}) = F_{11} \quad \text{und} \quad f(\text{NO}) = \frac{F_{22} + F_{44}}{2}. \quad (32)$$

Tabelle 5 zeigt diese Kraftkonstanten im Vergleich mit denen von FNO , FNO_2 , ClNO , ClNO_2 und BrNO . Man kann daraus entnehmen, daß die Kraftkonstanten mit dem Trend der Stabilitäten korrelieren. Da die Br–N-Bindung für den thermischen Zerfall von BrNO_2 verantwortlich und BrNO_2 das instabilste Molekül der drei Nitrylhalogenide ist, hat entsprechend die Br–N-Kraftkonstante auch den kleinsten Wert (F–N-Bindungsenergie: $187,1 \text{ kJ/mol}$ [62], Cl–N-Bindungsenergie: ca. 134 kJ/mol [63], Br–N-Bindungsenergie: $89 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ [49, 69]).

Tabelle 3: Eingabedaten ^a (cm⁻¹) für die Kraftfeldrechnung mit ASYM20 für BrNO₂, die Werte in Klammern sind mit dem ermittelten Kraftfeld berechnet worden.

i	ν_i^b	Br ¹⁵ NO ₂ $\Delta\nu_i^c$	BrN ¹⁸ O ₂ $\Delta\nu_i^c$	⁸¹ BrNO ₂ $\Delta\nu_i^c$
1	1277 ^d (1277)	11 (15)	52 (46)	0,0 (0,0)
2	782,68 (782,66)	10,2 (10,9)	27,5 (27,5)	0,00 (0,05)
3	281,83 (281,89)	2,00 (1,31)	9,14 (8,29)	1,16 (1,27)
4	1659,62 (1659,59)	36,1 (36,9)	31,2 (31,5)	0,00 (0,00)
5	366 (366)	— (1,7)	— (17)	— (0,3)
6	605,72 (605,71)	15,7 (15,8)	7,16 (7,46)	0,00 (0,04)

^aDie Werte ohne Dezimalpunkt, mit einer Stelle nach dem Dezimalpunkt und mit zwei Stellen nach dem Dezimalpunkt haben eine Genauigkeit von ± 2 ; $\pm 0,2$ bzw. $\pm 0,05$ cm⁻¹.

^bGrundschnwingungen siehe Tabelle 2. ^c $\Delta\nu = \nu(\text{BrNO}_2) - \nu(\text{Isotopomer})$

^dFermi-Resonanz-Korrektur, siehe Text.

Tabelle 4: Symmetriekraftfeld ^a für BrNO₂.

BrNO ₂		
ASYM20	ab initio ^b	
1,481	1,371	F_{11}
0,500	0,761	F_{21}
11,424	12,091	F_{22}
-0,132	-0,499	F_{31}
0,724	0,798	F_{32}
1,655	2,022	F_{33}
9,113	9,181	F_{44}
0,414	0,411	F_{54}
0,947	0,857	F_{55}
0,371	0,380	F_{66}

^a Kraftkonstanten in 10^2 Nm^{-1} , normiert auf 100 pm Bindungslänge. Für BrNO₂ wurden die folgenden inneren Symmetriekoordinaten verwendet: r_{BrN} , $2^{-0.5}(r_{\text{NO1}}+r_{\text{NO2}})$, $\angle \text{ONO}$, $2^{-0.5}(r_{\text{NO1}}-r_{\text{NO2}})$, $2^{-0.5}(\angle \text{BrNO1} - \angle \text{BrNO2})$, $\delta \text{ oop}$. ^b siehe [60].

Tabelle 5: Valenzkraftkonstanten für XNO und XNO₂ Moleküle, X = F, Cl, Br.

	FNO FNO ₂	ClNO ClNO ₂	BrNO BrNO ₂
$f(\text{NO})$	15,912 ^a	15,282 ^a	15,254 ^a
$f(\text{XN})$	2,133 ^a	1,257 ^a	1,101 ^a
$f(\text{NO})$	11,5 ^b	10,61 ^c	10,27
$f(\text{XN})$	2,7 ^b	2,20 ^c	1,48

^a [64] ^b [37, 66] ^c [67]

2.1.3.3 Ergebnisse der hochaufgelösten IR-Spektroskopie

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Johannes Orphal von der Universität Bremen, der die Auswertung der umfangreichen Spektren durchführte und Frau Dr. Britta Redlich vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover, die die Messungen am Bruker IFS 120 HR durchführte, haben wir von gasförmigem natürlichem BrNO_2 einige hochaufgelöste ($0,002$ bzw. $0,003 \text{ cm}^{-1}$) IR-Spektren der Banden ν_1 , ν_2 und ν_4 , sowie der ν_1 -Bande des $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$ aufnehmen können. Mit der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen kühlbaren Gasküvette konnte der Zerfall des BrNO_2 bei -26°C und einem Anfangsdruck von $0,5 \text{ mbar}$ so sehr verlangsamt werden, daß über mehrere Stunden gemessen werden konnte.

Da die Auswertung zur Zeit noch andauert, werden hier nur die Ergebnisse der Messungen an der ν_4 -Bande und eine vorläufige Struktur des BrNO_2 angegeben [42, 43]. Tabelle 6 gibt die Rotations- und zentrifugalen Verzerrungskonstanten des Grundzustands und des $\nu_4 = 1$ Zustands von $^{79}\text{BrNO}_2$ und Tabelle 7 die von $^{81}\text{BrNO}_2$ wieder. Die Abbildungen 9 bis 11 zeigen die hochaufgelösten Spektren der ν_1 , ν_2 und ν_4 -Bande des BrNO_2 . Auffällig ist die sehr starke Absorption des Q-Zweiges der ν_2 -Bande (Abbildung 10). Diese Absorption ermöglicht es vielleicht eines Tages, das BrNO_2 in der Atmosphäre direkt nachzuweisen. Abbildung 12 zeigt die vorläufige Struktur des BrNO_2 -Moleküls.

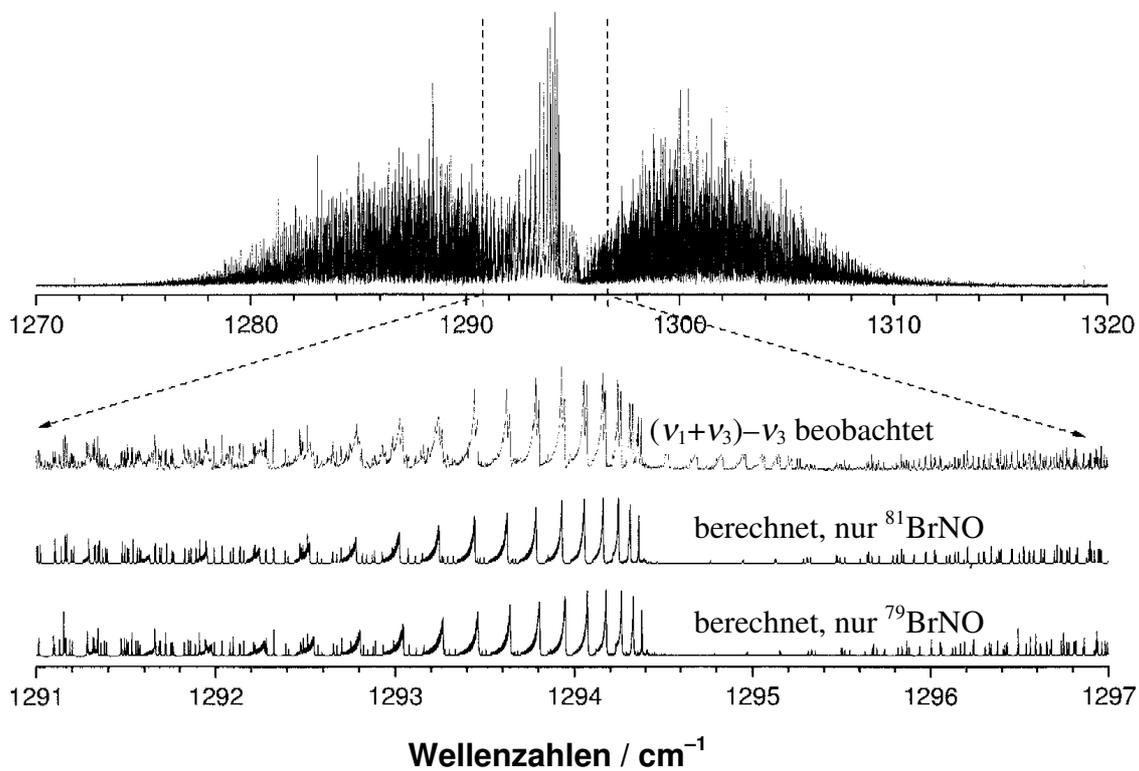


Abb. 9: Die ν_1 -Bande von BrNO_2 (0,5 mbar, 247 K, 20 cm, $0,002 \text{ cm}^{-1}$) [43].

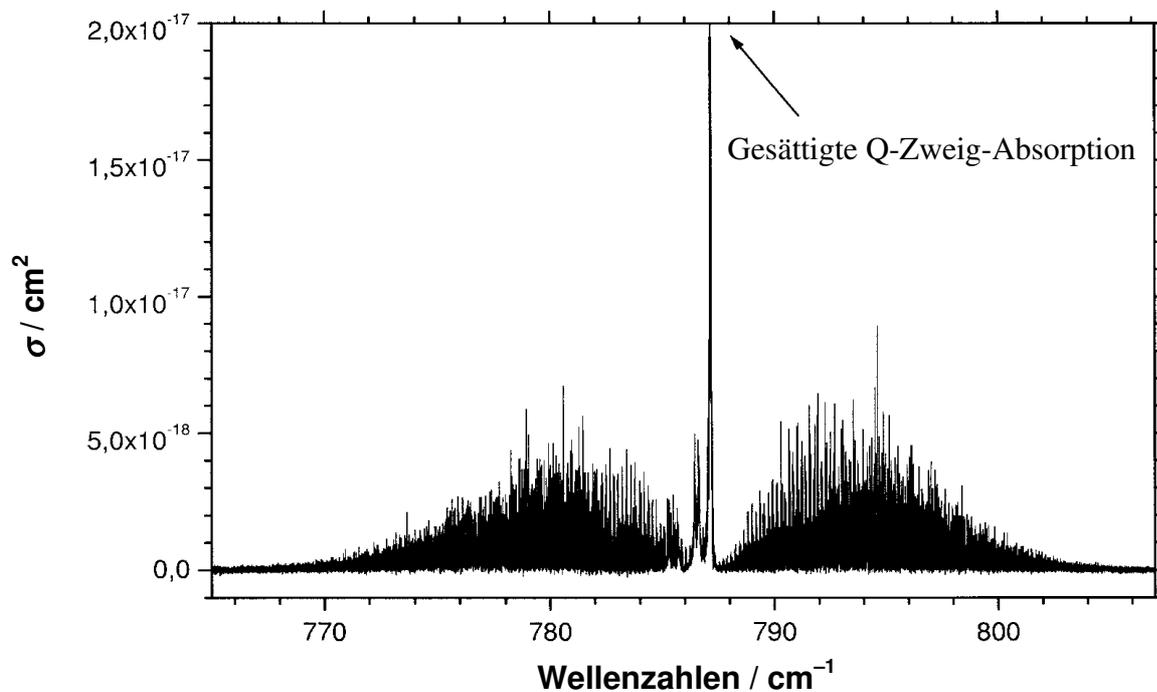


Abb. 10: Die ν_2 -Bande von BrNO_2 (0,5 mbar, 247 K, 20 cm, $0,002 \text{ cm}^{-1}$) [43].

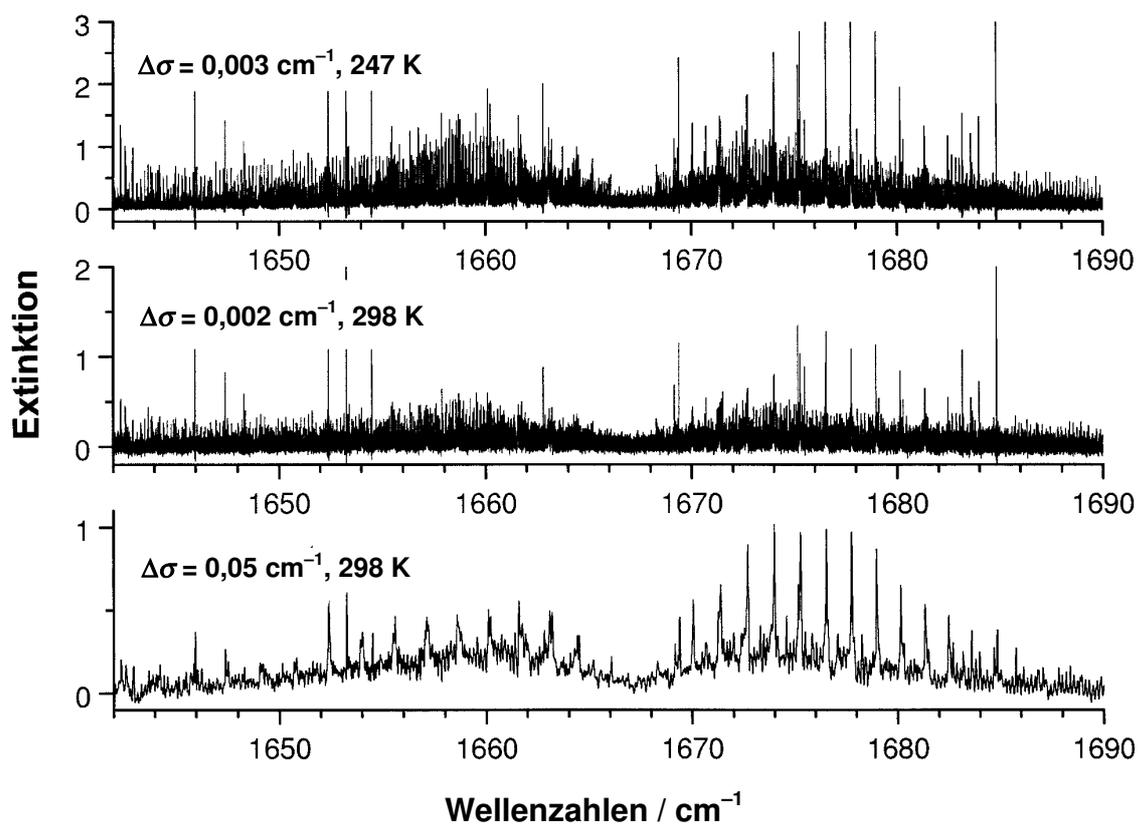


Abb. 11: Die ν_4 -Bande von BrNO_2 (oben: 0,5 mbar, Mitte: 0,2 mbar, unten 0,5 mbar) [42].

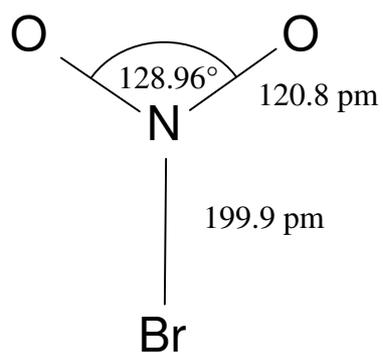


Abb. 12: Vorläufige Struktur des BrNO_2 [43].

Tabelle 6: Rotations- und zentrifugale Verzerrungskonstanten des Grundzustands und des $v_4 = 1$ Zustands von $^{79}\text{BrNO}_2$.

Konstanten	$^{79}\text{BrNO}_2$ Grundzustand	$^{79}\text{BrNO}_2$ $v_4 = 1$
A	0,4434 4226 (141)	0,4407 1367 (25)
B	0,1023 7713 (176)	0,1024 7009 (23)
C	0,0830 8516 (118)	0,0830 6171 (11)
$\Delta_J \cdot 10^{-7}$	0,35625 (54)	0,39285 (86)
$\Delta_{JK} \cdot 10^{-7}$	1,4729 (164)	1,3142 (38)
$\Delta_K \cdot 10^{-7}$	1,8838 (157)	1,9844 (40)
$\delta_J \cdot 10^{-7}$	0,07072 (248)	0,08964 (45)
$\delta_K \cdot 10^{-7}$	2,0 ^a	3,182 (25)
ν_0	—	1666,981553 (40)
Δ in $\text{amu} \cdot \text{\AA}^2$	0,21514	0,18685
J -Bereich	5 - 66	5 - 72
K_a -Bereich	0 - 34	1 - 35
Zahl der Linien	1363	1985
RMS	0,0011	0,0008

Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben, ausgenommen Δ und die Werte des J - und K_a -Bereichs, sowie die Zahl der Linien. Zahlen in Klammern deuten auf 1σ in der Einheit der letzten Stelle hin. ^a Konstante, die in der linearen Regression festgehalten wurde.

Tabelle 7: Rotations- und zentrifugale Verzerrungskonstanten des Grundzustands und des $v_4 = 1$ Zustands von $^{81}\text{BrNO}_2$.

Konstanten	$^{81}\text{BrNO}_2$ Grundzustand	$^{81}\text{BrNO}_2$ $v_4 = 1$
A	0,4434 2224 (328)	0,4406 7730 (57)
B	0,1014 6533 (295)	0,1015 5824 (87)
C	0,0824 7972 (200)	0,0824 5903 (18)
$\Delta_J \cdot 10^{-7}$	0,35392 (376)	0,38560 (526)
$\Delta_{JK} \cdot 10^{-7}$	1,3846 (277)	1,3521 (222)
$\Delta_K \cdot 10^{-7}$	1,8750 (500)	1,6684 (191)
$\delta_J \cdot 10^{-7}$	0,07072 ^a	0,08549 (258)
$\delta_K \cdot 10^{-7}$	2,0 ^a	3,102 (125)
ν_0	—	1666,975814 (114)
Δ in $\text{amu} \cdot \text{\AA}^2$	0,22295	0,18991
J -Bereich	4 - 67	5 - 73
K_a -Bereich	0 - 30	1 - 33
Zahl der Linien	311	777
RMS	0,0013	0,0011

Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben, ausgenommen Δ und die Werte des J - und K_a -Bereichs, sowie die Zahl der Linien. Zahlen in Klammern deuten auf 1σ in der Einheit der letzten Stelle hin. ^a Konstante, die in der linearen Regression festgehalten wurde.

2.1.3.4 UV/Vis-Spektrum

Abbildung 13 zeigt das UV/Vis-Spektrum von BrNO_2 im Spektralbereich von 180 bis 530 nm. Die Absorptionsquerschnitte für diesen Spektralbereich sind in Tabelle 8 aufgeführt. Das UV/Vis-Spektrum wurde aus fünf Messungen von BrNO_2 -Proben, die zuvor gereinigt worden waren (Reinheitsgrad etwa 95 %), bei 25°C und Drücken zwischen 0,2 und 4 mbar zusammengesetzt. Es war nur möglich, Drücke bis zu etwa 4 mbar einzustellen, da sich BrNO_2 oberhalb von 4 mbar zu schnell zersetzt. In diesem Druckbereich erfüllt die Lichtabsorption von BrNO_2 das Lambert-Beersche-Gesetz. Der Fehler der Absorptionsquerschnitte in Tabelle 8 beträgt für die Werte unterhalb von 280 nm, wegen der Verunreinigung mit NO_2 , etwa ± 5 %. Über 280 nm sind die Werte mit einem größeren Fehler behaftet, da die Absorption sehr klein ist. Die so erhaltenen Spektren zeigten noch Spuren von NO_2 , deren Absorption anhand der charakteristischen Bandenstruktur identifiziert und elektronisch abgezogen werden konnte.

Das Absorptionsspektrum zeigt drei elektronische Übergänge mit den Maxima bei $\lambda_{\text{max.}} = 199$ nm, 247 nm und 372 nm. Das Spektrum ähnelt dem des Nitrylchlorids, dessen elektronische Übergänge im Vergleich mit Nitrylbromid allerdings energetisch höher liegen, und die Absorptionsbanden demzufolge blauverschoben sind ($\lambda_{\text{max.}} = 185$ nm, 215 nm und 320 nm) [68].

Die Tatsache, daß die Absorptionsbanden keine Schwingungsfinestruktur zeigen, weist darauf hin, daß die elektronischen Zustände prädissoziativ sind. Es war möglich, das Spektrum durch drei Gaußfunktionen wie folgt anzunähern:

$$\sigma(\nu) \approx \sum_{i=1}^3 I_i e^{-\frac{(\nu-\nu_i)^2}{\delta_i^2}} \quad . \quad (33)$$

Mit den Parametern: Bei 199 nm: $I_1 = 5,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\nu_1 = 50100 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_1 = 2792 \text{ cm}^{-1}$,

bei 247 nm: $I_2 = 0,36 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\nu_2 = 41500 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_2 = 4700 \text{ cm}^{-1}$,

bei 372 nm: $I_3 = 0,019 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, $\nu_3 = 27500 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_3 = 4760 \text{ cm}^{-1}$ [40, 49].

Tabelle 8: UV/Vis-Absorptionsquerschnitte für gasförmiges BrNO₂ bei 25°C.

λ / nm	$10^{20} \sigma / \text{cm}^2$	λ / nm	$10^{20} \sigma / \text{cm}^2$	λ / nm	$10^{20} \sigma / \text{cm}^2$
185	2048	305	15	420	11
190	3601	310	11	425	10
195	5013	315	11	430	9
200	5386	320	10	435	8
205	4499	325	12	440	7
210	2521	330	13	445	7
215	1170	335	14	450	6
220	554	340	16	455	5
225	373	345	15	460	5
230	343	350	16	465	4
235	362	355	16	470	3
240	387	360	18	475	3
245	390	365	19	480	3
250	363	370	17	485	2
255	310	375	18	490	2
260	251	380	17	495	2
265	197	385	17	500	2
270	154	390	16	505	2
275	116	395	15	510	2
280	88	400	14	515	2
285	63	405	14	520	2
290	44	410	13	525	1
295	30	415	12	530	1
300	20				

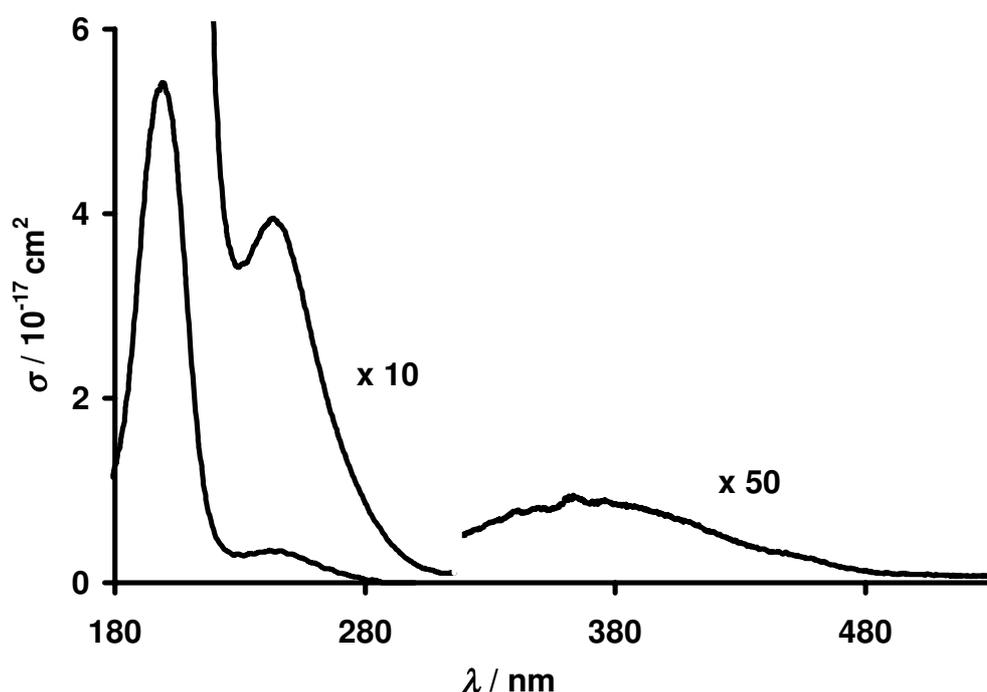


Abb. 13: UV/Vis-Spektrum von BrNO_2 in der Gasphase.

2.1.3.5 Massenspektrum

Abbildung 14 zeigt das Massenspektrum des BrNO_2 . Die Bruchstücke des BrNO_2 sind die folgenden: $m/z = 15,6 \text{ O}^+$ (3,9 %), $29,8 \text{ NO}^+$ (100 %), $45,7 \text{ NO}_2^+$ (15,4 %), $79 \text{ }^{79}\text{Br}^+$ (10,5 %) und $81 \text{ }^{81}\text{Br}^+$ (10,3 %). Die Massenpeaks des BrNO_2^+ sind leider nicht zu sehen. Diese würden bei 125 für $^{79}\text{BrNO}_2^+$ und bei 127 für $^{81}\text{BrNO}_2^+$ etwa in gleicher Intensität zu beobachten sein, da das natürliche Isotopenverhältnis von ^{79}Br zu ^{81}Br etwa 1 : 1 beträgt. Auch ein BrN^+ -Fragment ($m/z = 93$ für $^{79}\text{BrN}^+$ und 95 für $^{81}\text{BrN}^+$) wurde nicht beobachtet. Dies ist verständlich, da die Br–N-Bindungsenergie im BrNO_2 mit höchstens $89 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ recht klein ist.

Als Verunreinigung in der Probe war etwas Brom vorhanden. Es ist gut an seinem Isotopenmuster von $^{79}\text{Br}_2^+ : ^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+ : ^{81}\text{Br}_2^+$ (1 : 2 : 1) um $m/z = 160$ zu erkennen. Außerdem entstand etwas HBr (siehe bei 80 und 82 für H^{79}Br^+ und H^{81}Br^+).

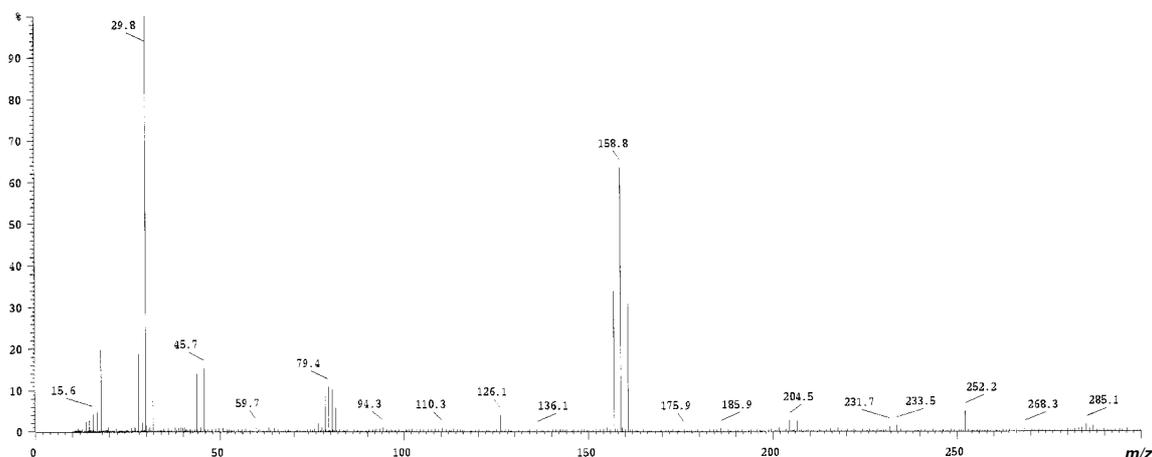


Abb. 14: Massenspektrum des BrNO₂.

2.2 Darstellung und Charakterisierung von Bromnitrit (BrONO)

2.2.1 Darstellung von BrONO

Die Darstellung von Bromnitrit ist sehr viel schwieriger, als die von Nitrylbromid, da BrONO instabiler ist (Br–N-Bindungsenergie für BrNO₂: 89 ± 9 kJ/mol [49, 69], Br–O-Bindungsenergie für *cis*-BrONO etwa 67,4 kJ/mol und für *trans*-BrONO 51,1 kJ/mol [60]). Es wurde versucht, nach folgender Reaktion Bromnitrit zu synthetisieren (M = Stoßpartner):



Folgende Versuche wurden dazu unternommen:

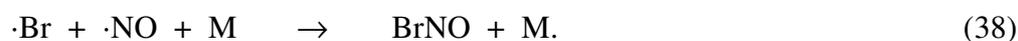
- (1) Bromatome aus einer Mikrowellenentladung wurden mit Stickstoffdioxid gemischt, zusammen mit Argon als Stoßpartner durch eine Gasküvette hindurchgeleitet und die entstehenden Produkte IR-spektroskopisch detektiert.
- (2) Bestrahlung einer Mischung aus Br₂ und NO₂ bei Raumtemperatur mit einer Xenon-Hochdrucklampe in einer Gasküvette, bei gleichzeitiger IR-spektroskopischer Messung der entstehenden Produkte.

In beiden Versuchen ließ sich nur BrNO als Produkt identifizieren. Vermutlich bildeten sich kurzzeitig BrNO₂ und BrONO, die aber durch die Einwirkung des Lichts wie folgt zerfallen:





Auch aus der Photolyse von NO_2 bildet sich NO gemäß (37), so daß durch Rekombination mit Bromatomen BrNO nach (38) entstand, dabei ist M ein Stoßpartner:



Da diese Versuche Bromnitrit herzustellen fehlschlugen, wurde ein anderer Weg gewählt, nämlich die in situ Photoisomerisierung von in Edelgasmatrix isoliertem BrNO_2 . Dazu wurde Nitrylbromid in mehreren Experimenten in Argonmatrix isoliert und dann mit sichtbaren und UV-Licht bestrahlt. Dabei zeigte sich, daß alle Schwingungen des BrNO_2 gleichmäßig abnahmen und neue Banden entstanden (siehe Abbildung 15). Dies war eine zusätzliche Bestätigung für die Zuordnung der Banden in den Tabellen 1 und 2 zum Nitrylbromid. Die neu entstandenen Banden wurden zunächst alle fälschlicherweise dem *trans*- BrONO zugeschrieben (siehe [40]), da versäumt wurde, diese Hypothese durch mehrere verschiedene Experimente zu überprüfen. Durch genauere Untersuchung mit verschiedenen konzentrierten Matrices und Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Spektralbereiche, sowie Vergleich mit der erst Anfang 1997 erschienenen ab initio Rechnung von T.J. Lee [60] konnte gezeigt werden, daß einige dieser Banden dem *cis*- BrONO zuzuordnen sind.

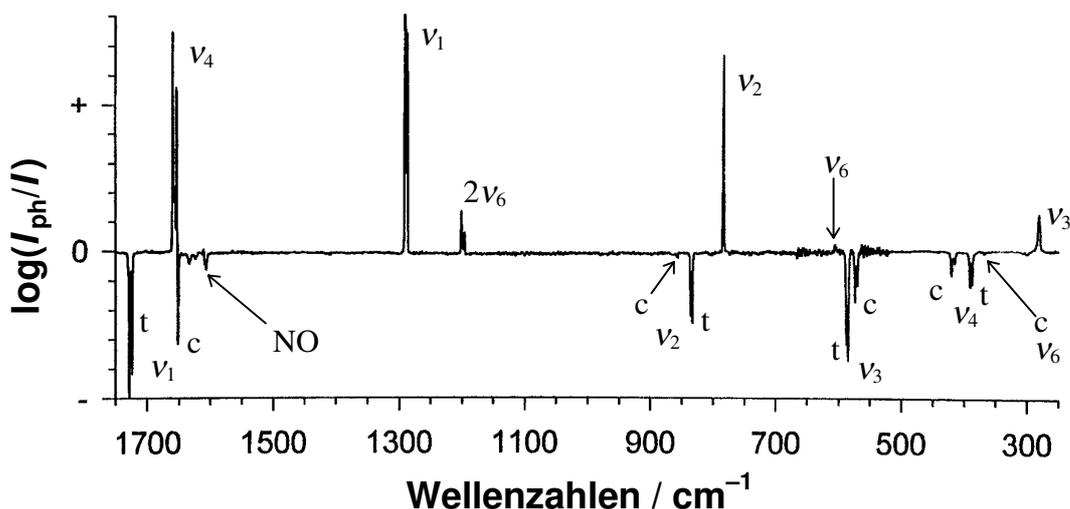
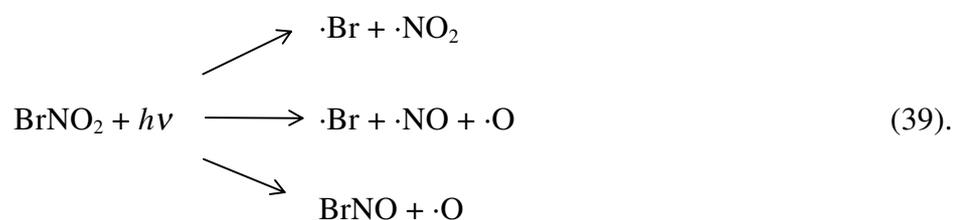


Abb. 15: Differenz-IR-Spektrum von in Ar-Matrix isoliertem BrNO_2 vor und nach der Photolyse. BrNO_2 -Banden zeigen nach oben und *cis*- und *trans*- BrONO -Banden nach unten.

Das UV/Vis-Spektrum des BrNO_2 zeigt drei unterschiedliche elektronische Übergänge bei $\lambda_{\text{max.}} = 199, 247$ und 372 nm [40]. Die Bestrahlung von in Matrix isoliertem BrNO_2 mit Licht unterschiedlicher Energie aus diesem Wellenlängenbereich kann durch Bindungsbruch zu folgenden Primärprodukten führen:



Da aber diese Produkte, wie auch das BrNO_2 , im Matrixkäfig isoliert sind, können sie wieder zu BrNO_2 oder zu *cis*- und *trans*- BrONO zurückreagieren. Das kleine O-Atom kann den Matrixkäfig verlassen, und als Rekombinationsprodukte entstehen dann nur BrON oder BrNO . Bei der Bestrahlung werden die entstandenen *cis*- und *trans*- BrONO -Moleküle wieder photolytisiert, wenn sie in dem betreffenden Spektralbereich absorbieren, so daß sich nach einiger Zeit ein photochemisches Gleichgewicht einstellt. Es konnte beobachtet werden, daß sich nach etwa 10 min bei $\lambda = 254$ nm, 50 min bei $400 \text{ nm} < \lambda < 1000$ nm und nach 120 min bei $\lambda = 450$ nm nur noch geringe Konzentrationsveränderungen zwischen BrNO_2 , *cis*- BrONO und *trans*- BrONO durch weitere Bestrahlung erzielen ließen.

Abbildung 16 zeigt typische IR-Spektren von BrNO_2 nach der Photolyse, wobei die Banden des BrNO_2 elektronisch abgezogen worden sind und die Zuordnung der Banden zu den entstandenen Produkten mit der ab initio Rechnung [60] und mit Referenzspektren erfolgte. Man sieht, daß das molare Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*- BrONO von der Wellenlänge des Photolyselichts abhängt. Das Intensitätsverhältnis zwischen der ν_3 -Bande des *cis*- BrONO ($\nu_3 = 573,47 \text{ cm}^{-1}$) und des *trans*- BrONO ($\nu_3 = 586,88 \text{ cm}^{-1}$) beträgt laut ab initio Rechnung 1 : 3,7 [60]. Daraus und aus den gemessenen Intensitäten dieser Banden kann man das molare Verhältnis $m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}}$ in Abhängigkeit der Bestrahlungswellenlänge λ abschätzen. Es ergibt sich zu:

$$\begin{array}{lll} m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 3,1 : 1 & \text{für} & \lambda > 450 \text{ nm,} \\ m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 2,5 : 1 & \text{für} & \lambda = 400 \text{ bis } 1000 \text{ nm (Halogenlampe),} \\ m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 1,2 : 1 & \text{für} & \lambda = 254 \text{ nm.} \end{array}$$

Außerdem traten bei der Bestrahlung der matrixisolierten BrNO_2 -Probe mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ zusätzliche Banden bei $\nu = 1799,1 \text{ cm}^{-1}$, $1820,1 \text{ cm}^{-1}$ und $1858,2 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese konnten durch Vergleich mit Referenzspektren und der ab initio Rechnung von [72] den Spezies BrNO , BrON und NO zugeordnet werden. Anhand dieser unterschiedlichen Bandenintensitäten bei verschiedenen Photolysebedingungen und der ab initio Rechnung [60] konnten die aufgetretenen Banden nach der Photolyse von BrNO_2 , den Spezies *cis*- und *trans*- BrONO eindeutig zugeordnet werden.

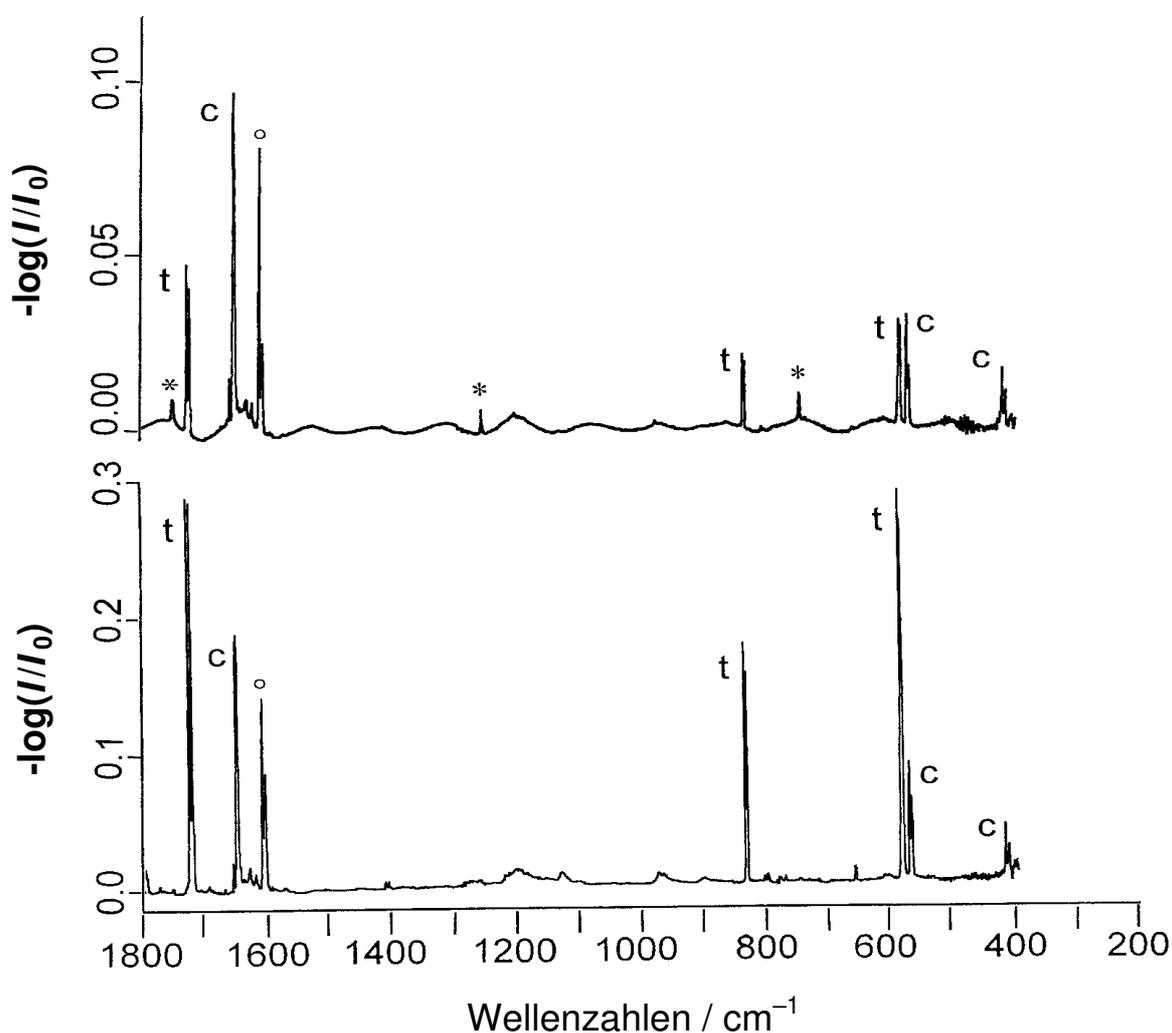


Abb. 16: Photolyseprodukte von BrNO_2 isoliert in Argonmatrix. Restliche Banden des BrNO_2 wurden elektronisch subtrahiert. c, *cis*- BrONO ; t, *trans*- BrONO . Oben: Nach Bestrahlung mit Licht von $\lambda > 450 \text{ nm}$. Unten: Nach Bestrahlung mit Licht von $\lambda > 254 \text{ nm}$. Verunreinigungen: (O) NO_2 , (*) N_2O_4 .

2.2.2 IR-spektroskopische Charakterisierung von BrONO

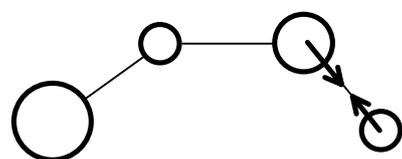
Es konnten alle Grundschnwingungen bis auf ν_5 und ν_2 für isotoopenmarkiertes *cis*-BrONO beobachtet werden. Da die relative integrale Intensität I laut ab initio Rechnung [60] für die ν_2 - bzw. ν_5 -Bande nur 3 bzw. 0,03 beträgt und die Argon-Matrix-Probe nicht stärker angereichert werden konnte, da sonst aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den isolierten Molekülen die Banden stark verbreitert worden wären, konnten diese Schwingung nicht beobachtet werden. Lediglich ein Oberton konnte für *cis*-BrONO identifiziert werden (siehe Tabelle 9 und Abbildung 15). Für das *trans*-BrONO konnten aus dem oben genannten Grund die laut ab initio Rechnung [60] sehr schwachen Grundschnwingungen ν_5 ($I = 0,06$) und ν_6 ($I = 0,006$) nicht gemessen werden, wohl aber zwei Obertöne und sechs Kombinationsschnwingungen (siehe Tabelle 10 und Abbildung 15).

Die Isomere *cis*-BrONO und *trans*-BrONO haben C_s -Symmetrie. Die Irreduzible Darstellung für die Normalschnwingungen eines vieratomigen Moleküls mit dieser Symmetrie lautet:

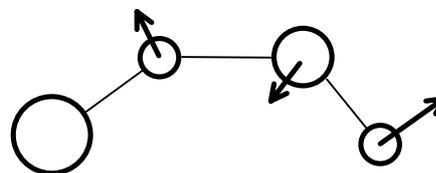
$$\Gamma_{\text{vib}}(C_s) = 5 a'(\text{IR}; \text{Ra: p}) + 1 a''(\text{IR}; \text{Ra: dp}). \quad (40)$$

Die in Klammern hinter den Symmetrierassen angegebenen Auswahlregeln zeigen, daß alle sechs auftretenden Grundschnwingungen sowohl infrarot- als auch Raman-aktiv sind.

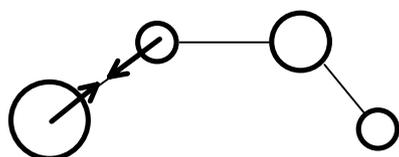
Die fünf a' -Schwingungen in der Symmetrieebene sind $\nu_1 = \nu(\text{N=O})$, $\nu_2 = \delta(\text{ONO})$, $\nu_3 = \nu(\text{Br-O})$, $\nu_4 = \nu(\text{O-N})$ und $\nu_5 = \delta(\text{BrON})$, während die $\nu_6(a'')$ -Schwingung als Torsionschnwingung aus der Symmetrieebene heraus zu beschreiben ist. Die Zuordnung der Bande bei $299,3 \text{ cm}^{-1}$ zum ersten Oberton der ν_6 -Schwingung des *trans*-BrONO erfolgte durch Vergleich mit der berechneten, aber als sehr schwach vorhergesagten ν_6 -Schwingung bei 158 cm^{-1} ($I = 0,006$) [60]. Die Zuordnung der weiteren Schnwingungen erfolgte ebenfalls durch Vergleich mit der ab initio Rechnung [60] und durch Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der Banden in Abhängigkeit von den Photolysebedingungen (siehe auch 2.2.1). Die Bewegungen der Grundschnwingungen des *cis*-BrONO sind in Abbildung 17 dargestellt und die des *trans*-BrONO in Abbildung 18. Die Zuordnung der Schnwingungsbanden zu den ^{18}O isotoopenmarkierten BrONO-Molekülen konnte in einigen Fällen erst nach den Kraftfeldrechnungen erfolgen. Aus den Tabellen 9 und 10 ist zu entnehmen, daß die gemessenen Positionen und relativen integralen Intensitäten der Banden gut mit denen aus der ab initio Rechnung [60] übereinstimmen.



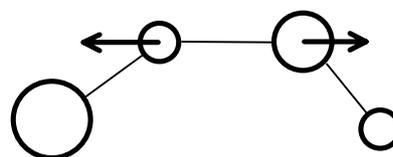
$$v_1(a') = \nu(\text{N}=\text{O})$$



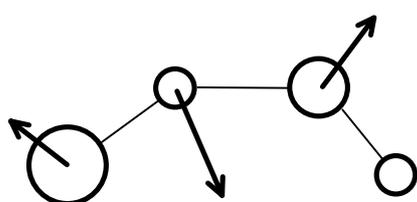
$$v_2(a') = \delta(\text{ONO})$$



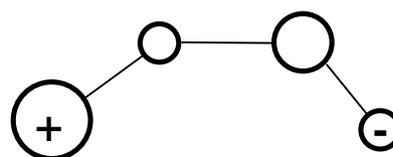
$$v_3(a') = \nu(\text{Br}-\text{O})$$



$$v_4(a') = \nu(\text{O}-\text{N})$$



$$v_5(a') = \delta(\text{BrNO})$$



$$v_6(a'') = \text{tors}$$

Abb. 17: Grundswingungen des *cis*-BrONO (+ Bewegung aus der Papierebene heraus, – Bewegung in die Papierebene hinein).

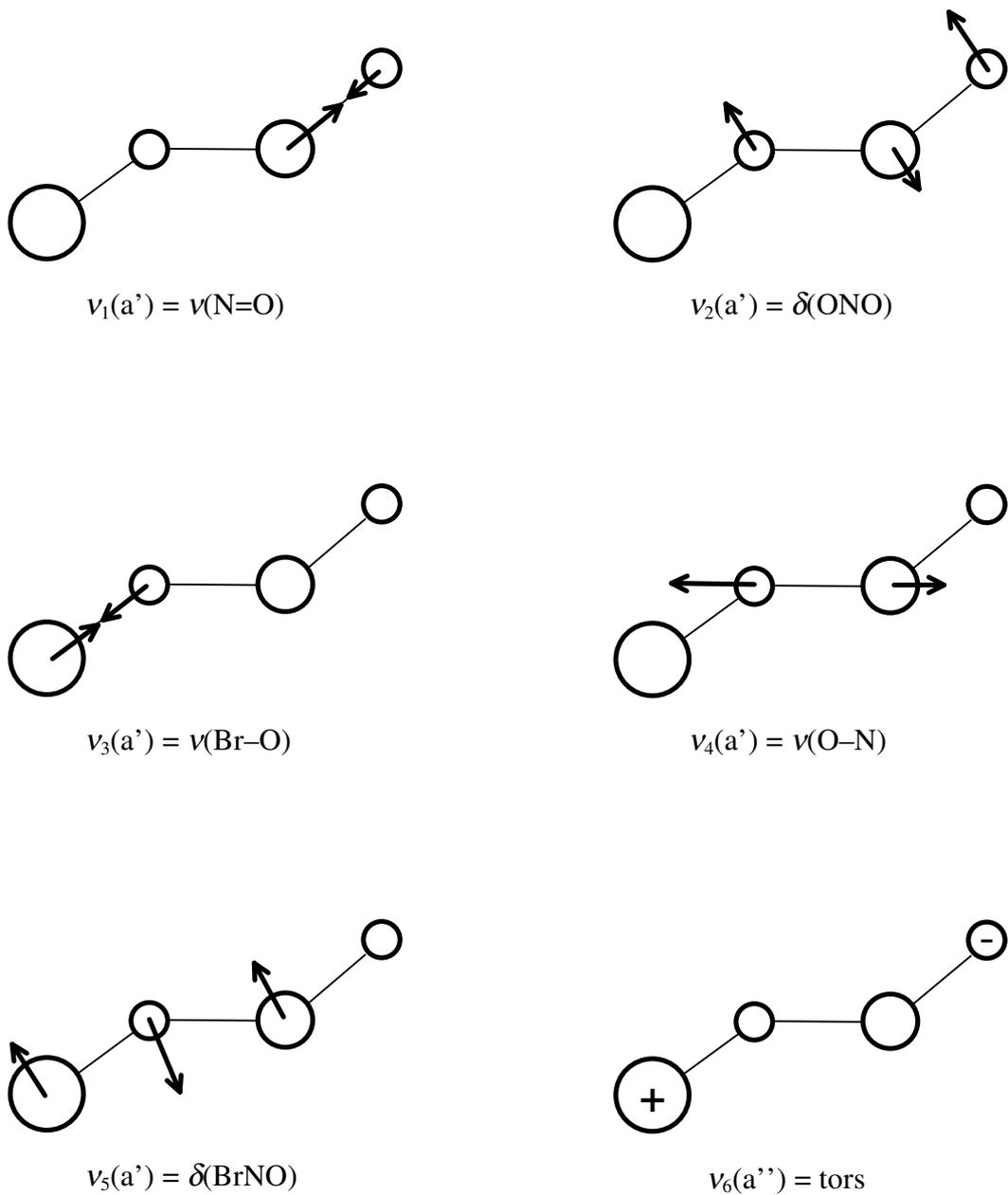


Abb. 18: Grundschnwingungen des *trans*-BrONO (+ Bewegung aus der Papierebene heraus, – Bewegung in die Papierebene hinein).

Tabelle 9: IR-Bandenpositionen (cm^{-1}) von natürlichem und isotonenangereichertem *cis*-BrONO isoliert in Argonmatrix.

ab initio ^a	CCSD(T)/TZ2P	I^b	IR (Ar-Matrix)						Zuordnung zur C_s -Symmetrie	
			BrONO	I^b	BrO ¹⁵ NO	Br ¹⁸ ONO	BrON ¹⁸ O	Br ¹⁸ ON ¹⁸ O		
			3262,4	3	3204,49	—	—	—	—	$2\nu_1$
1664	100	100	1650,70	100	1623,88	1650,7	1608,63	1606,13		$\nu_1(\text{a}')$
845	3	2	862,6	2	—	—	—	—		$\nu_2(\text{a}')$
558	27	48	573,47	48	565,54	558,43	573,47	558,43		$\nu_3(\text{a}')$
429	38	30	420,15	30	418,93	402,31	419,05	401,34		$\nu_4(\text{a}')$
210	0,04	—	—	—	—	—	—	—		$\nu_5(\text{a}')$
357	0,6	2	368,25	2	361,71	362,06	365,14	358,98		$\nu_6(\text{a}'')$

^a siehe [60], Wellenzahlen der harmonischen Schwingungen, ohne Skalierungsfaktor. ^b relative integrale Extinktionen $I(\nu_i) = 100$.

Tabelle 10: IR-Bandenpositionen (cm^{-1}) von natürlichem und isotenangereichertem *trans*-BrONO isoliert in Argonmatrix.

ab initio ^a		IR (Ar-Matrix)						Zuordnung zur
CCSD(T)/TZ2P	I^b	BrONO	I^b	BrO ¹⁵ NO	Br ¹⁸ ONO	BrON ¹⁸ O	Br ¹⁸ ON ¹⁸ O	C _s -Symmetrie
1740	100	3413,0	7	3354,27	3409,7	3330,1	3325,3	2ν ₁
		2895,2	2	2848,2	—	—	—	ν ₁ + 2ν ₃
		2560,7	1	2520,1	—	—	—	ν ₁ + ν ₂
		2315,69	6	2280,06	2293,25	2271,69	2249,17	ν ₁ + ν ₃
		2119,78	3	2087,06	2110,34	2067,66	2059,39	ν ₁ + ν ₄
		1723,38	100	1693,25	1721,95	1680,34	1678,98	ν ₁ (a ⁺)
		1414,3	4	1399,10	1376,5	1404,0	1365,6	ν ₂ + ν ₃
		1222,5	1	1210,2	—	—	—	ν ₂ + ν ₄
835	44	835,89	48	825,78	817,89	826,16	807,55	ν ₂ (a ⁺)
601	82	586,88	93	582,60	565,77	585,22	564,23	ν ₃ (a ⁺)
385	20	391,21	13	389,25	382,95	382,95	375,12	ν ₄ (a ⁺)
226	0,06	—	—	—	—	—	—	ν ₅ (a ⁺)
		299,3	2	294,6	—	—	—	2ν ₆
158	0,006	—	—	—	—	—	—	ν ₆ (a ⁺)

^a siehe [60], Wellenzahlen der harmonischen Schwingungen, ohne Skalierungsfaktor. ^b relative integrale Extinktionen $I(\nu_i) = 100$.

Diese Ergebnisse können nun wieder mit den früheren Untersuchungen von M. Feuerhahn et al. [46] und D. E. Tevault [47] verglichen werden. Die beiden Banden bei 588 cm^{-1} und 1723 cm^{-1} , die von Feuerhahn et al. dem BrNO_2 zugeordnet wurden, sind nach den hier beschriebenen Experimenten eindeutig den Banden $\nu_3(a') = 586,88\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1(a') = 1723,38\text{ cm}^{-1}$ des *trans*-BrONO zuzuordnen (siehe Tabelle 10 und [41]). Bei Tevault stimmen alle 13 Banden, die er den Spezies BrONO , BrO^{15}NO , Br^{18}ONO , BrON^{18}O und $\text{Br}^{18}\text{ON}^{18}\text{O}$ zugeordnet hat, mit unseren im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, aber er hat nicht zwischen *cis*- und *trans*-BrONO unterschieden (siehe [47] und Tabellen 9 und 10).

Vergleicht man die von Tevault [47] für ein Cokondensationsexperiment von Br-Atomen mit NO_2 angegebenen Intensitäten, nämlich $I = 0,39, 0,35$ und $0,07$ für die Banden bei $1288,9\text{ cm}^{-1}$, $574,4\text{ cm}^{-1}$ und $1724,7\text{ cm}^{-1}$, die eindeutig BrNO_2 , *cis*-BrONO und *trans*-BrONO zugeordnet werden können, mit den IR-Intensitäten $I_{\text{abs}} = 396, 69$ und 308 km/mol aus der ab initio Rechnung [60] für diese Banden, so ergibt sich für die kinetisch kontrollierte Reaktion zwischen Br und NO_2 viel mehr *cis*-BrONO als *trans*-BrONO ($m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 22 : 1$). Bei der Photoisomerisierung von BrNO_2 hingegen ist das Verhältnis von *cis*-BrONO zu *trans*-BrONO etwa gleich und nimmt mit abnehmender Lichtenergie zu ($m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 1,2 : 1$ für $\lambda = 254\text{ nm}$ bzw. $m_{\text{cis}} : m_{\text{trans}} = 3,1 : 1$ für $\lambda > 450\text{ nm}$, siehe auch Abschnitt 2.2.1).

2.2.3 Symmetriekraftfeld des Bromnitrits

Zur Berechnung des Symmetriekraftfeldes der BrONO-Isomere wurde das Programm ASYM20 [59] verwendet. Als Eingabedaten wurden die Strukturparameter, das Startkraftfeld und für die nicht beobachteten Banden die entsprechenden Positionen aus der ab initio Rechnung [60], und die experimentell ermittelten und harmonisch korrigierten Daten aus den Tabellen 11 und 12 verwendet. Die Eingabedateien für *cis*- und *trans*-BrONO sind im Anhang B in den Abschnitten B.2 und B.3 wiedergegeben.

Die Eingabewerte wurden um 1 % auf Anharmonizität korrigiert. Als Geometrieparameter wurden die Ergebnisse der ab initio Rechnung [60] übernommen: Für *cis*-BrONO Bindungslängen $r_{\text{BrO}} = 187,5\text{ pm}$, $r_{\text{ON}} = 143,2\text{ pm}$, $r_{\text{NO}} = 117,1\text{ pm}$ und Winkel: $\angle\text{BrNO} = 115,7^\circ$, $\angle\text{ONO} = 116,7^\circ$. Für *trans*-BrONO Bindungslängen $r_{\text{BrO}} = 184,9\text{ pm}$, $r_{\text{ON}} = 152,9\text{ pm}$, $r_{\text{NO}} = 115,8\text{ pm}$ und Winkel: $\angle\text{BrNO} = 108,4^\circ$, $\angle\text{ONO} = 108,1^\circ$. Auch das Startkraftfeld ist aus der ab initio Rechnung von T.J. Lee [60] entnommen (siehe Tabelle 13).

Die Eingabedaten für die beobachteten Wellenzahlen wurden entsprechend ihrer Ungenauigkeiten gewichtet.

Nach der ersten Iteration wurde die Zuordnung der Bandenpositionen zu den ^{18}O -Isotopomeren von BrONO festgelegt. Dann wurde so lange iteriert, bis sich die Wellenzahlen der Schwingungen innerhalb der experimentellen Unsicherheit reproduzieren ließen und die Zuordnung der Banden zu den einzelnen Isotopenspezies korrekt war. Aus Tabelle 13 ist zu erkennen, daß die Übereinstimmung zwischen den aus ASYM20 errechneten und den aus der ab initio Rechnung [60] stammenden Werten gut ist.

Tabelle 11: Eingabedaten ^a (cm^{-1}) für die Kraftfeldrechnung mit ASYM20 für *cis*-BrONO, die Werte in Klammern sind mit dem ermittelten Kraftfeld berechnet worden.

i	ν_i^b	BrO ¹⁵ NO $\Delta\nu_i^c$	Br ¹⁸ ONO $\Delta\nu_i^c$	BrON ¹⁸ O $\Delta\nu_i^c$	Br ¹⁸ ON ¹⁸ O $\Delta\nu_i^c$
1	1650,70 (1650,66)	27,1 (28,3)	0,0 (2,6)	42,5 (42,4)	45,0 (45,1)
2	862,6 (862,6)	— (12,3)	— (11,5)	— (15,9)	— (27,6)
3	573,47 (573,47)	8,0 (8,1)	15,2 (17,0)	0,0 (0,2)	15,2 (17,4)
4	420,15 (420,15)	1,2 (1,4)	18,0 (18,0)	1,1 (1,0)	19,0 (19,0)
5	— (210)	— (0,5)	— (1,3)	— (7,1)	— (8,3)
6	368,25 (368,25)	6,5 (6,7)	6,2 (5,9)	3,1 (3,3)	9,3 (9,3)

^a der Fehler der Werte ohne einen Dezimalpunkt, mit einer Stelle und mit zwei Stellen nach dem Dezimalpunkt beträgt ± 2 , $\pm 0,2$ bzw. $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$. ^b Grundschiebungen gemäß Tabelle 9. ^c $\Delta\nu = \nu(\text{BrONO}) - \nu(\text{Isotopomer})$.

Tabelle 12: Eingabedaten ^a (cm⁻¹) für die Kraftfeldrechnung mit ASYM20 für *trans*-BrONO, die Werte in Klammern sind mit dem ermittelten Kraftfeld berechnet worden.

i	ν_i^b	BrO ¹⁵ NO $\Delta\nu_i^c$	Br ¹⁸ ONO $\Delta\nu_i^c$	BrON ¹⁸ O $\Delta\nu_i^c$	Br ¹⁸ ON ¹⁸ O $\Delta\nu_i^c$
1	1723,38 (1723,36)	30,4 (31,0)	1,44 (1,05)	43,5 (43,8)	44,8 (44,9)
2	835,89 (835,91)	10,2 (10,7)	18,2 (16,9)	9,82 (10,84)	28,6 (28,2)
3	586,88 (586,30)	4,32 (5,61)	21,3 (21,1)	1,68 (0,29)	22,9 (22,3)
4	391,21 (391,22)	1,98 (1,89)	8,34 (7,71)	8,34 (8,69)	16,3 (16,2)
5	— (221)	— (2,1)	— (4,2)	— (2,7)	— (6,9)
6	— (158)	— (2,3)	— (1,4)	— (3,4)	— (4,8)

^a der Fehler der Werte ohne einen Dezimalpunkt, mit einer Stelle und mit zwei Stellen nach dem Dezimalpunkt beträgt ± 2 , $\pm 0,2$ bzw. $\pm 0,05$ cm⁻¹. ^b Grundschnwingungen gemäß Tabelle 10. ^c $\Delta\nu = \nu(\text{BrONO}) - \nu(\text{Isotopomer})$.

Tabelle 13: Symmetriekraftfeld ^a für *cis*-BrONO und *trans*-BrONO.

<i>cis</i> -BrONO		<i>trans</i> -BrONO		
ASYM20	ab initio ^b	ASYM20	ab initio ^b	
2,445	2,475	2,682	2,996	F_{11}
0,868	0,768	0,422	0,244	F_{21}
2,323	1,760	1,694	1,608	F_{22}
-0,559	0,004	0,751	-0,070	F_{31}
2,934	2,021	1,889	1,926	F_{32}
12,573	12,830	13,364	13,641	F_{33}
0,451	0,258	0,070	0,277	F_{41}
0,502	0,391	0,313	0,172	F_{42}
0,228	-0,025	0,264	0,172	F_{43}
1,239	1,373	0,944	0,937	F_{44}
-0,086	-0,299	0,232	0,230	F_{51}
0,571	0,614	0,208	0,210	F_{52}
0,798	0,674	0,436	0,500	F_{53}
0,071	-0,018	0,324	0,327	F_{54}
2,436	2,230	1,962	1,922	F_{55}
0,224	0,211	0,109	0,109	F_{66}

^a Kraftkonstanten in 10^2 Nm^{-1} , normiert auf 100 pm Bindungslänge. Für die BrONO-Isomere wurden die folgenden inneren Koordinaten verwendet:

r_{BrO} , r_{ON} , r_{NO} , $\angle \text{BrON}$, $\angle \text{ONO}$, τ (torsionale Koordinate). ^b siehe [60].

2.3 Untersuchung zur Photoisomerisierung des Nitrosylbromids (BrNO)

Bisher ist bekannt, daß sich bei der Reaktion von Fluoratomen mit Stickstoffmonoxid die beiden Isomere Nitrosylfluorid (FNO) und Isonitrosylfluorid (FON) bilden. Letzteres isomerisiert bei Bestrahlung ($\lambda < 280$ nm) in Argon bei 8 K zum thermodynamisch stabileren FNO [121, 122, 151]. Das Nitrosylchlorid (ClNO) ($\nu_1 = \nu(\text{N-O}) = 1805 \text{ cm}^{-1}$) isomerisiert bei Bestrahlung mit $\lambda = 193$ nm zu Isonitrosylchlorid (ClON) ($\nu_1 = \nu(\text{N-O}) = 1842 \text{ cm}^{-1}$). Die Rückreaktion findet bei Bestrahlung mit $\lambda > 310$ nm statt [123].

Das Nitrosylbromid und das Isonitrosylbromid können in der Atmosphäre durch Reaktion von Bromatomen mit Stickstoffmonoxid nach folgender Reaktion entstehen (M = Stoßpartner):



Um das Isonitrosylbromid (BrON) und sein Isotopomer BrO^{15}N nach:



zu erzeugen, wurden natürliches BrNO und isotopenmarkiertes Br^{15}NO jeweils in Argonmatrix isoliert (Ar : BrNO etwa 500 : 1). Die so präparierten Proben wurden anschließend mit einer Hg-Hochdrucklampe mit Interferenzfilter (255,5 nm) bestrahlt, da BrNO zwischen 248 und 270 nm sehr stark absorbiert ($\sigma = 5,5 \cdot 10^{-18}$ bis $9,2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [73 - 75]). Nach etwa 40 min Bestrahlung stellte sich ein photochemisches Gleichgewicht ein, so daß keine weitere Konzentrationsveränderung zwischen BrNO und BrON zu erzielen war.

Leider konnten auf diese Weise nur die stärkste Bande des BrON, nämlich die N–O-Streckschwingung bei $1820,28 \text{ cm}^{-1}$ und ihr erster Oberton bei $3615,06 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden. Diese stimmt sehr gut mit der ab initio Rechnung von T. J. Lee [72] überein, der die $\nu_1 = \nu(\text{N-O})$ -Bandenposition bei 1827 cm^{-1} angegeben hat. Aus dieser Rechnung ist auch verständlich, warum die anderen Grundschwingungen im Ferninfrarot, deren Position Lee bei $\nu_2 = \delta(\text{Br-O-N}) = 348 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = \nu(\text{Br-O}) = 165 \text{ cm}^{-1}$ errechnet hat, nicht beobachtet werden konnten, denn das Intensitätsverhältnis beträgt 1057 : 2 : 7 [72] (siehe Tabelle 14).

Das BrON hat genau wie BrNO C_s -Symmetrie. Die irreduzible Darstellung der drei Grundschwingungen (siehe Tabellen 14 und 15) lautet:

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_s) = 3 \text{ a' (IR; Ra: p)}. \quad (43)$$

Mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln gelang es leider nicht, diese Untersuchungen auch am Nitrosylchlorid (ClNO) durchzuführen, da es in dem Bereich zwischen 248 und 270

nm etwa um zwei Größenordnungen schwächer absorbiert als BrNO ($\sigma = 3,8 \cdot 10^{-20} - 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [76]). Auch ohne Interferenzfilter konnte keine Isomerisierung festgestellt werden.

Tabelle 14: Schwingungsdaten des BrON und des BrO¹⁵N (Wellenzahlen in cm⁻¹).

ab initio ^a		IR (Ar-Matrix)		Zuordnung zur C _s -Symmetrie
CCSD(T)/TZ2P	<i>I</i> ^b	BrON	BrO ¹⁵ N	
1827	1057	1820,28	1788,53	$\nu_1(a') = \nu(\text{N-O})$
348	2	————	————	$\nu_2(a') = \delta(\text{Br-O-N})$
165	7	————	————	$\nu_3(a') = \nu(\text{Br-O})$
		3615,06	3552,35	$2\nu_1$

^a siehe [72], ^b IR-Intensitäten in km/mol.

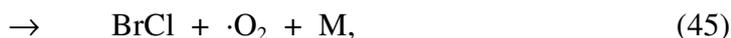
Tabelle 15: Schwingungsdaten des BrNO und des Br¹⁵NO (Wellenzahlen in cm⁻¹).

IR (Ar-Matrix) ^a			Zuordnung zur C _s -Symmetrie
BrNO	<i>I</i> ^b	Br ¹⁵ NO	
1797,80	100	1766,83	$\nu_1(a') = \nu(\text{N-O})$
534,78	9,6	521,53	$\nu_2(a') = \delta(\text{Br-N-O})$
260,48	4,5	258,24	$\nu_3(a') = \nu(\text{Br-O})$
2059,07	0,9	2025,82	$\nu_1 + \nu_3$
3561,96	4,9	3501,31	$2\nu_1$

^a GröÙte Intensität der Matrixaufspaltung, ^b Relative integrale Extinktionen $I(\nu_1) = 100$.

2.4 Untersuchung zur Dauer der Gleichgewichtseinstellung der Reaktion zwischen Cl_2 und Br_2

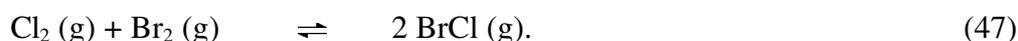
Die katalytischen Zyklen des Broms und des Chlors, die für den Ozonabbau in der Stratosphäre verantwortlich sind, koppeln (siehe Abbildung 2) auf folgende Weise miteinander (M = Stoßpartner) [124]:



Das BrCl zerfällt schließlich photolytisch in Br - und Cl -Atome, die wiederum den Ozonabbau katalysieren (siehe Einleitung). Dies macht es erforderlich, die Eigenschaften des Bromchlorids (BrCl) genauer zu untersuchen.

1930 isolierte H. Lux BrCl durch fraktionierende Kondensation und ermittelte dessen Dampfdruckkurve [125]. 1954 veröffentlichten H. C. Matraw et al. die Gleichgewichtskonstante, ein IR-Spektrum und die thermodynamischen Eigenschaften von BrCl [126]. Ein erstes UV/Vis-Spektrum veröffentlichten D. J. Seery und D. Britton 1964 [127], und kürzlich wurde auch ein hochaufgelöstes IR-Spektrum von BrCl publiziert [128]. Von J. Olbregts wurde eine Geschwindigkeitskonstante ($k_{373\text{K}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) für den bimolekularen Prozeß $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{BrCl}$ bei einer Temperatur von 373 K angegeben [146].

Im Rahmen der UV/Vis-Untersuchungen des Bromchlorids, die wir aber bald wieder einstellen, da S. Hubinger und J. B. Nee eine entsprechende Arbeit vorlegten [129], stellten wir fest, daß sich das Gleichgewicht zwischen Cl_2 , Br_2 und BrCl in der Gasphase (47) im Dunkeln nach etwa 20 min einstellt:



Dazu wurden etwa 0,5 mmol reines BrCl in einem abgedunkelten Vorratsgefäß von $V = 250 \text{ mL}$ aufbewahrt und im Abstand von 5 min massenspektrometrisch untersucht (siehe Abbildung 19).

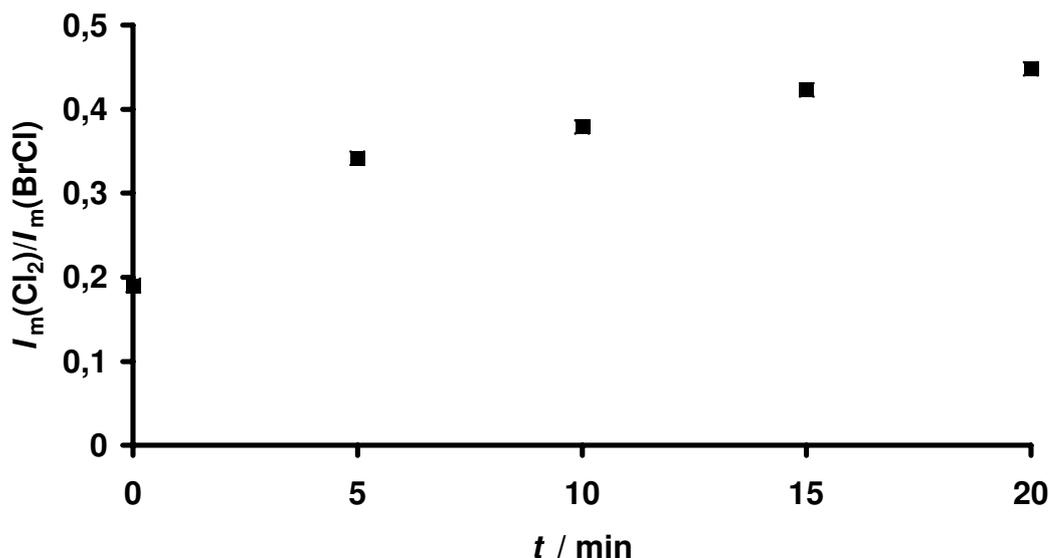


Abb. 19: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses der Intensitäten der Massenpeaks für Cl_2 und BrCl .

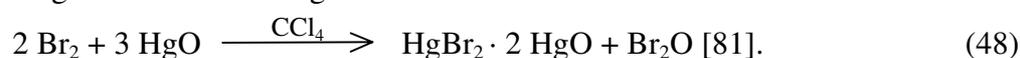
2.5 Untersuchungen an Bromoxiden

Bromoxide spielen neben den Chloroxiden eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, wie in der Einleitung ausgeführt. Deshalb sind ihre physikalischen Eigenschaften von Interesse. Während nahezu alle denkbaren Chloroxide zumindest schwingungsspektroskopisch charakterisiert wurden, sind nur die folgenden Bromoxide bekannt: BrO [1], BrOBr [1], BrBrO [1], Br_2O_2 [1], OBrO [1], Br_2O_3 [117] und Br_2O_5 [118]. Für das symmetrische Dibrommonoxid (BrOBr) wurde erst kürzlich die Photoisomerisierung in die asymmetrische Form (BrBrO) in Argonmatrix von J. Kölm et al. am Alfred Wegener Institut in Bremerhaven untersucht [111]. G. Maier et al. gelang die Photoisomerisierung von Bromsuperoxid (BrOO) in Bromdioxid (OBrO) in Argonmatrix [113]. Für das Bromdioxid (OBrO) und seiner ^{18}O -Isotopomere wurden ebenfalls von J. Kölm et al. vor kurzem die noch fehlende Deformationsschwingung in Argonmatrix gemessen [114]. Für BrOBr und OBrO konnten von H. S. P. Müller et al. schließlich durch Rotationsspektroskopie die Molekülstrukturen aufgeklärt werden [115, 116]. Dibromtrioxid (Br_2O_3) und Dibrompentaoxid (Br_2O_5) wurden erst kürzlich von K. Seppelt et al. synthetisiert und durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) strukturell untersucht [117, 118].

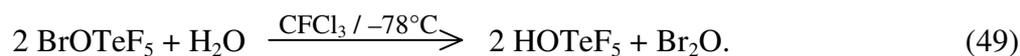
Um weitere Informationen über Bromoxide zu gewinnen, wurde hier die Möglichkeit untersucht, aus Cl_2O Dibrommonoxid (Br_2O) durch Halogenaustausch zu erzeugen. Brommonoxid sollte in Argon- und Sauerstoffmatrix durch Vakuumblitzpyrolyse von Bromnitrat (BrONO_2) isoliert werden und Br_2O_5 entsprechend in Bromdioxid (OBrO) und Bromtrioxid (OBrO_2) zerlegt werden.

2.5.1 Versuch zur Darstellung von Dibrommonoxid (Br_2O) aus Dichlormonoxid (Cl_2O)

Dibrommonoxid Br_2O wird üblicherweise aus Brom und Quecksilberoxid analog zur Synthese von Cl_2O nach folgender Reaktion hergestellt:



Da die Ausbeute sehr gering ist, wurde von K. Seppelt et al. folgende Synthese vorgestellt [119]:



BrOTeF_5 ist aber nur schwer zugänglich. Wesentlich eleganter und einfacher wäre die Umsetzung von Cl_2O mit Br_2 zu Br_2O .

Also wurde versucht, durch Halogenaustausch das Br_2O aus Br_2 und Cl_2O herzustellen. Um die Reaktion zwischen Br_2 und Cl_2O zu verfolgen, wurden 0,6 mmol Cl_2O und 4 mmol Br_2 in ein 5 mm NMR-Glasröhrchen mit Glasventil und PTFE-Spindel einkondensiert und anschließend auftauen lassen. Die Reaktion des flüssigen Gemisches wurde bei Raumtemperatur über ca. 2 Stunden hinweg Raman-spektroskopisch verfolgt. Es konnte lediglich BrCl als neue Substanz nachgewiesen werden ($\nu(\text{BrCl}) = 427 \text{ cm}^{-1}$). Also ist die Reaktion zwischen Br_2 und Cl_2O vermutlich wie folgt abgelaufen:

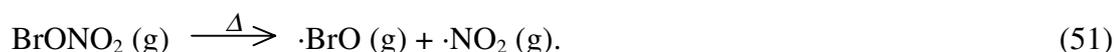


Das BrClO dürfte aber sehr schnell in Sauerstoff und BrCl zerfallen sein.

2.5.2 Matrixexperimente an Bromnitrat (BrONO₂)

2.5.2.1 Untersuchung von BrO in Argonmatrix

Brommonoxid (BrO) kann durch thermische Zersetzung von BrONO₂ erzeugt und in Argonmatrix isoliert werden. Dazu wurde in einer U-Rohr-Falle Bromnitrat bei -85°C vorgelegt und Argon durch dieses U-Rohr geleitet. Dieser Gasstrom passierte eine auf etwa 400°C geheizte Pyrolysedüse (siehe 3.1.2.2) vor dem auf 13 K gekühlten Matrixträger. Dadurch wurde das BrONO₂ zu etwa 60 % in NO₂ und BrO zersetzt:



Die Intensität der IR-Absorption des BrO ist im Vergleich zu der von NO₂ um etwa zwei Größenordnungen geringer. Sie zeigt für ⁷⁹BrO bei 731,1 cm⁻¹ und für ⁸¹BrO bei 730,0 cm⁻¹ die typische Isotopenaufspaltung für Brom. Die so präparierte Matrix wurde nun über einen Zeitraum von 90 min auf etwa 37 K temperiert, so daß die eingebauten BrO-Moleküle diffundieren konnten. Dabei wuchs eine Bande bei 830 cm⁻¹, die die Isotopenaufspaltung für Brom zeigt. Diese Bande ist der terminalen Br–O-Schwingung des Dimeren Br–O–Br=O zuzuordnen. Die Position der Bande ist für (⁷⁹BrO)₂ bei 831,4 cm⁻¹ und für (⁷⁹BrO)₂ 829,8 cm⁻¹. Schon vor dem Tempern war etwas BrOBrO vorhanden, da einige BrO-Moleküle beim Abscheiden der Materie dimerisierten. Dieses Experiment bestätigt auch die Untersuchungen von Tevault et al. [120], der Photolysen an Matrices der Zusammensetzung Ar/Br₂/O₃ durchführte. Er beobachtete die (BrO)₂-Bande bei 831,7 cm⁻¹ für das ⁷⁹Br-Isotopomer und 830,2 cm⁻¹ für das ⁸¹Br-Isotopomer.

2.5.2.2 Untersuchung von BrO in Sauerstoffmatrix

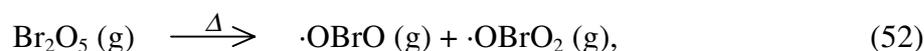
Auch in Sauerstoffmatrix wurde BrO untersucht. Dazu wurde Bromnitrat im Sauerstoffstrom pyrolysiert und bei 13 K ausgefroren. Die Bandenpositionen des BrO in Sauerstoffmatrix sind 730,1 cm⁻¹ für ⁷⁹BrO und 729,0 cm⁻¹ für ⁸¹BrO.

Außerdem entstanden bei der Pyrolyse von Bromnitrat auch Bromatome, die sich durch die Bildung von Bromsuperoxid (BrOO) bemerkbar machten. Dieses konnte anhand der ν₁(O–O)-Schwingung bei 1467,8 cm⁻¹ identifiziert werden [113]. Nach Bestrahlung BrOO mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm (Hg-Niederdrucklampe) entstand Bromdioxid (OBrO), das an-

hand seiner ν_3 -Bande bei $846,9 \text{ cm}^{-1}$ für O^{79}BrO und $844,9 \text{ cm}^{-1}$ für O^{81}BrO identifiziert werden konnte [113]. Gleichzeitig bildete sich Ozon.

2.5.3 Matrixuntersuchung von Dibrompentaoxid (Br_2O_5)

Kürzlich wurde die Synthese und Strukturaufklärung von Br_2O_5 beschrieben [118]. Aus Abbildung 20 ist zu entnehmen, daß die Br1–O-Bindung mit $189,6 \text{ pm}$ sehr lang ist, und so sollte es gelingen, das Br_2O_5 wie folgt thermisch zu spalten:



um dann die entstandenen Produkte in Argonmatrix zu isolieren und spektroskopisch zu untersuchen. Das weiße salzartige Br_2O_5 zersetzt sich aber oberhalb von -70°C vollständig in die Elemente, während es darunter einen zu geringen Dampfdruck aufweist, so daß es nicht möglich war Br_2O_5 in Matrix zu isolieren.

Möglicherweise läßt sich aber das BrO_2 durch Pyrolyse von $\text{O}_2\text{Br}-\text{OTeF}_5$ darstellen, dessen Synthese und Struktur auch kürzlich aufgeklärt worden sind [119]. BrO_3 könnte eventuell durch Thermolyse von BrO_3F hergestellt werden.

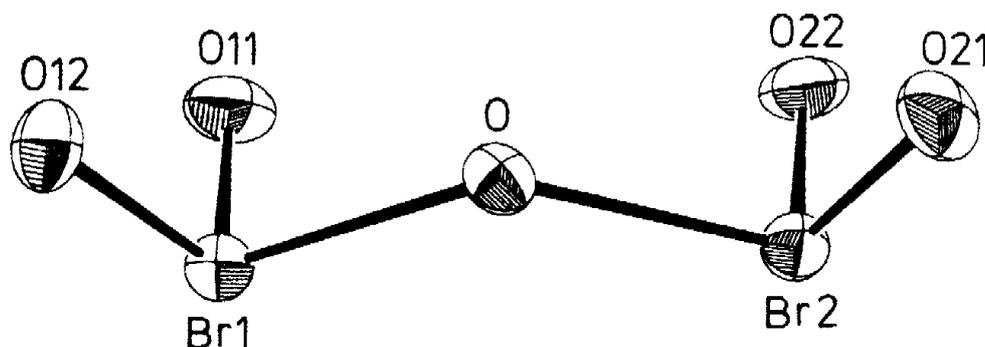


Abb. 20: Struktur des Br_2O_5 -Moleküls im Cokristallat $\text{Br}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm] und Winkel [°]: Br1–O11 160,6(12), Br1–O12 161,1(2), Br1–O 189,6(2), Br2–O21 161,3(2), Br2–O22 160,6(2), Br2–O 187,5; O11–Br1–O12 109,9(1), O–Br1–O11 94,2(1), O–Br1–O12 102,6(1), O21–Br2–O22 109,0(1), O–Br2–O21 103,3, O–Br2–O22 94,9(1), Br1–O–Br2 121,2(1) [118].

2.6 IR-spektroskopische Untersuchung des Ozons

Ozon entsteht in der Stratosphäre durch Reaktion von Sauerstoffatomen (O) mit Sauerstoffmolekülen (O₂) gemäß:



wobei M ein Stoßpartner ist, der überschüssige Energie nach der Reaktion abführt. Es bildet in der Stratosphäre eine etwa drei bis vier Millimeter dicke Schicht, würde man sie auf Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$ und $p = 1,01325 \text{ bar}$) bringen. Dies entspricht 300 bis 400 Dobson-Einheiten ($1 \text{ DE} = 0,01 \cdot 1,01325 \text{ bar mm}$). Der atomare Sauerstoff wird durch Photodissoziation aus Sauerstoffmolekülen in einer Höhe von etwa 50 bis 100 km - also in der Mesosphäre und Thermosphäre - gebildet. Dadurch wird harte UV-Strahlung bis 240 nm absorbiert:

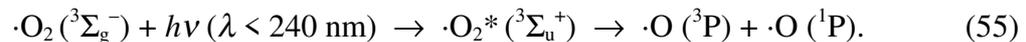
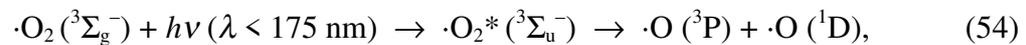


Abbildung 21 zeigt das Absorptionsspektrum des Ozons zwischen 240 und 300 nm [77] und Abbildung 22 das Absorptionsspektrum einer DNS, eines Eiweißes (α -Kristallin wichtig z. B. für die Säugetier-Augenlinse) und das Emissionsspektrum der Sonne von der Erdoberfläche aus zwischen 240 und 340 nm [78]. Man sieht, daß der größte Teil des Bereichs, in dem die DNS absorbiert, durch Ozon zurückgehalten wird, so daß nur geringe Schädigungen durch UV-Licht in der DNS entstehen können. Es zeigt sich, daß das Aktionsspektrum (siehe z. B. Abbildung 23 für die Erzeugung von Sonnenbrand in menschlicher Haut) für die Beschädigung lebender Zellen mit fallendem λ exponentiell ansteigt [79]. Nun führt nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ($I(\lambda) = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)cd}$) eine Abnahme der Ozonkonzentration um 1 % zu einer 1 %igen Abnahme der optischen Dichte ($OD = \varepsilon(\lambda)cd$). Diese Abnahme um eine Einheit bewirkt aber die zehnfache Zunahme der UV-Intensität auf der Erde und somit eine überproportionale Zunahme der Schäden an lebenden Zellen.

Verschiedene Messungen mit Massen- und FTIR-Spektrometern [130, 131, 133] zeigten, daß Ozon der Masse 50, bestehend aus zwei ¹⁶O-Atomen und einem ¹⁸O-Atom, in der Atmosphäre stärker angereichert ist, als man es aufgrund der Isotopenzusammensetzung von natürlichen Sauerstoff und der Annahme, daß die Ozonbildung aus natürlichen Sauerstoff statistisch verläuft, erwartet hätte. So wies die Messung von Abbas et al. 1987 eine höhere Anreicherung von $A = 45 \%$ für ⁵⁰O₃ auf [132]. Wobei A wie folgt definiert ist:

$$A(\%) = \left\{ \left(\frac{[^{x}\text{O}_3]}{[^{48}\text{O}_3]_{\text{gemessen}}} / \frac{[^{x}\text{O}_3]}{[^{48}\text{O}_3]_{\text{statistisch}}} \right) - 1 \right\} \times 100 \% \quad [149]. \quad (56)$$

Dabei ist $[\text{}^x\text{O}_3] / [{}^{48}\text{O}_3]_{\text{statistisch}}$ das Verhältnis von ${}^x\text{O}_3$ zu ${}^{48}\text{O}_3$, wie es aus der natürlichen Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs und unter der Annahme einer statistischen Ozonbildung zu erwarten wäre. Genauere Untersuchungen dieses Phänomens erfordern Referenzspektren der entsprechenden Ozonisotopomere.

Ozon wurde 1840 von C. F. Schönbein [80] entdeckt. Seine Molekülstruktur (C_{2v} -Symmetrie, $\angle\text{OOO} = 116,8^\circ$, O–O-Abstand = 127,8 pm [81]) und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften sind seit langem bekannt. Es ist ein sehr starkes Oxidationsmittel (Normalpotential in saurer Lösung: $\varepsilon_0 = +2,075$ V, in alkalischer Lösung: $\varepsilon_0 = +1,246$ V [81]).

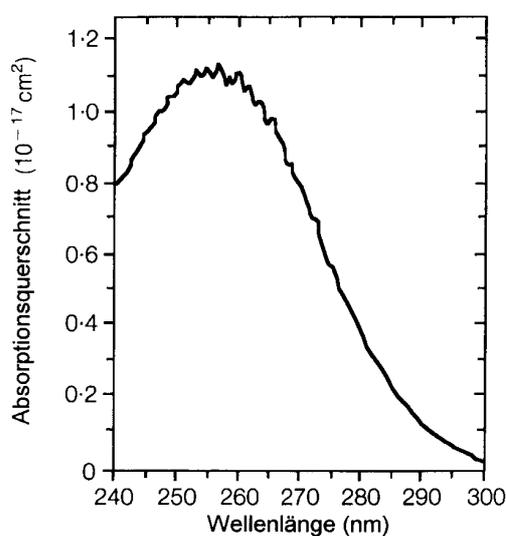


Abb. 21: Absorptionsspektrum des Ozons im Spektralbereich zwischen 240 und 300 nm [77].

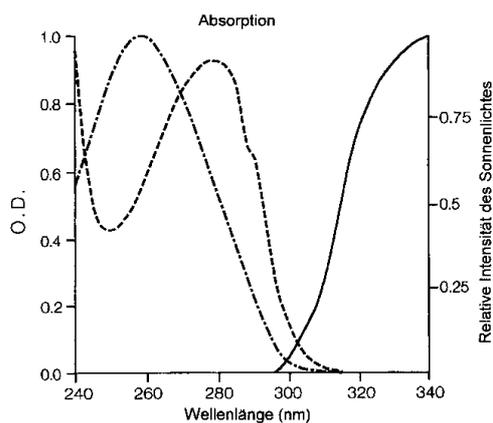


Abb. 22: Absorptionsspektrum der DNS (— · — · — ·) und des α - Kristallin (— — — —) im Bereich zwischen 240 bis 340 nm. Die durchgezogene Linie (—) stellt das Sonnenlichtspektrum an der Erdoberfläche im gleichen Bereich auf 340 nm normiert dar [78].

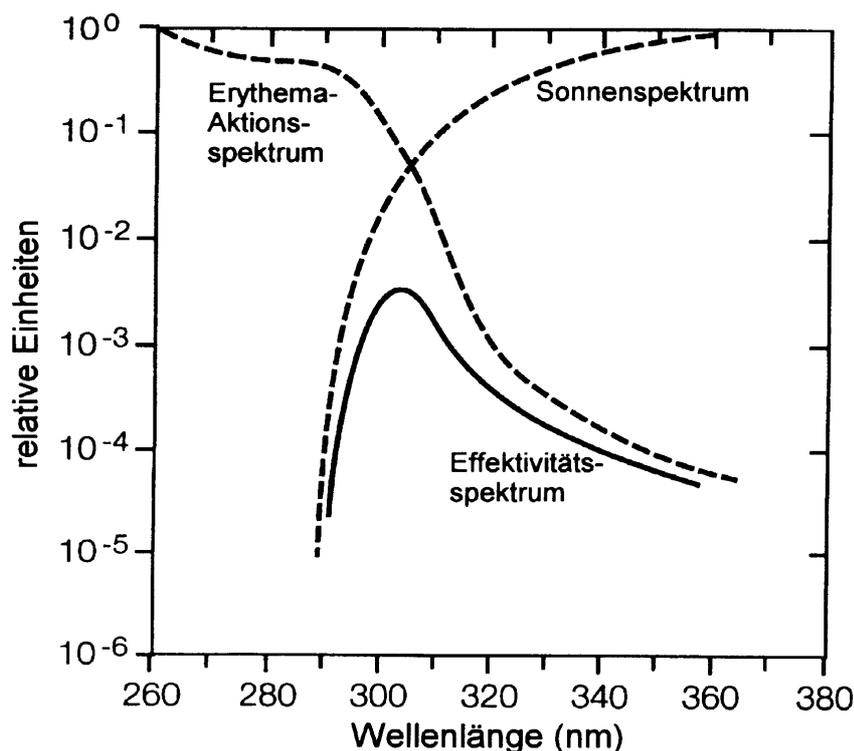
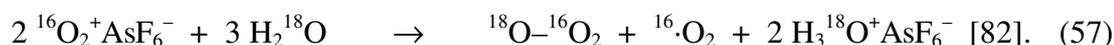


Abb. 23: Entstehen von Erythema (Sonnenbrand) - Aktionsspektrum $E(\lambda)$, Sonnenspektrum $I(\lambda)$ und resultierendes „Effektivitätsspektrum“ (das sich als das Produkt $E(\lambda) \cdot I(\lambda)$ schreiben läßt) [79].

Ozon wird üblicherweise durch die Erzeugung von Sauerstoffatomen in stillen elektrischen Entladungen im Siemens Ozonisator hergestellt. Mit dieser Methode kann man sehr reines Ozon in großen Mengen erzeugen, aber nicht ausschließlich endständig isotope markiertes Ozon. Dies gelang am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der freien Universität Berlin der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. Seppelt. Die Synthese von z. B. $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ wird durch folgende Reaktion in HF erreicht:



Dadurch konnten Untersuchungen am endständig isotope markierten Ozon isoliert in Argon- und Neonmatrix vorgenommen werden. Mit diesen Untersuchungen sollte die Frage geklärt werden, ob beim lichtinduzierten Platzwechsel der Sauerstoffatome im Ozonmolekül eine zyklische Modifikation des Ozons ($\alpha = 60^\circ$) auftritt. Diese wurde durch viele ab initio Studien postuliert [83 - 90]. Ihr entspricht ein zweites Energieminimum auf der Potentialhyperfläche des Ozons, das etwa 126 kJ/mol höher als der Energiewert des normalen Ozons liegt. Zwischen dem normalen und dem zyklischen Ozon soll eine Energiebarriere von etwa 220 kJ/mol

liegen. Das Maximum dieser Barriere entspricht einem Übergangszustand, der C_{2v} -Symmetrie sowie einen Bindungswinkel von $\alpha \approx 84^\circ$ haben soll [89]. Dieser Übergangszustand liegt nun sehr nahe an dem Minimum des angeregten Zustands 2^1A_1 , etwa 0,4 kJ/mol unterhalb von diesem, und etwa 2,5 kJ/mol oberhalb des Übergangszustandes kreuzen sich die Zustände 1^1A_1 und 2^1A_1 laut [89].

Als weiteres Ergebnis konnten die Wellenzahlen der Schwingungsbanden des Ozons und seiner ^{18}O -Isotomere in Neonmatrix und in Argonmatrix gemessen werden.

2.6.1 IR-spektroskopische Charakterisierung von matrixisoliertem isotopenmarkiertem Ozon

Die isotopenmarkierten Ozonspezies $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_3$ sind Moleküle mit C_{2v} -Symmetrie, während die Spezies $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ C_s -Symmetrie besitzen. Die irreduziblen Darstellungen für die drei Grundschnwingungen lauten:

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{2v}) = 2 a_1(\text{IR}; \text{Ra: p}) + 1 b_2(\text{IR}; \text{Ra: dp}), \quad (58)$$

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_s) = 3 a'(\text{IR}; \text{Ra: p}). \quad (59)$$

Abbildung 24 zeigt die Grundschnwingungen für die Ozonspezies mit C_{2v} -Symmetrie und Abbildung 25 die Grundschnwingungen für die Spezies mit C_s -Symmetrie. Tabelle 16 gibt die gemessenen Wellenzahlen und für die Spezies $^{16}\text{O}_3$ und $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ auch die relativen integralen Intensitäten der Schwingungsbanden in Neon- und Argonmatrix an. Bemerkenswert ist, daß die Intensität ($I = 9$ in Ne und $I = 6$ in Ar) der Streckschwungung $\nu_1(a')$ der Spezies $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ viel größer ist, als die der ν_1 -Schwungung von $^{16}\text{O}_3$ ($I = 1,6$ in Ne und $I = 0,7$ in Ar) (siehe auch Abbildung 26). Dies hängt damit zusammen, daß die Symmetrie des endständig isotopenmarkierten Ozons geringer ist, als die des $^{16}\text{O}_3$ und somit ein stärkeres veränderliches Dipolmoment während der Schwungung vorhanden ist.

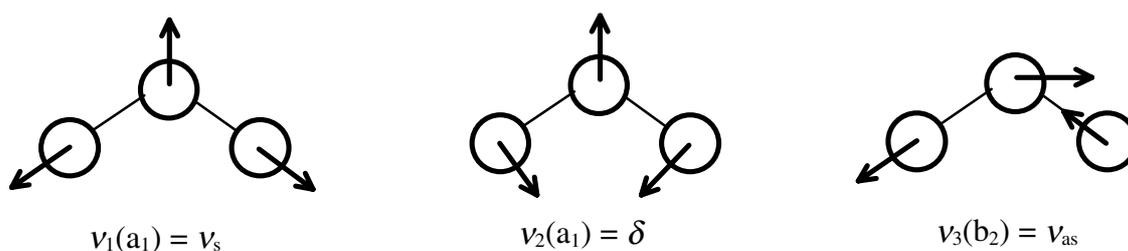


Abb. 24: Grundschnwingungen der isotopenmarkierten Ozonspezies $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_3$.

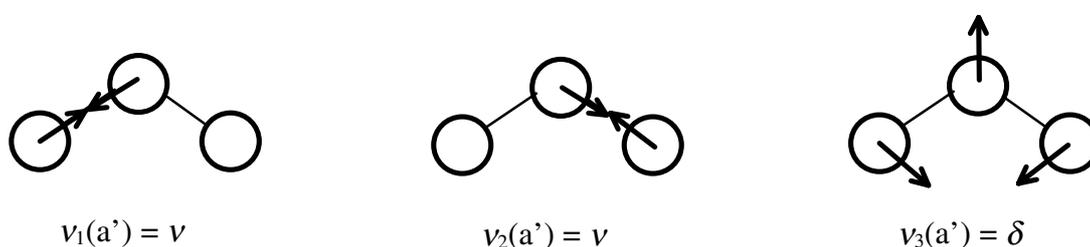


Abb. 25: Grundschnwingungen der isotopenmarkierten Ozonspezies $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Um die gemessenen Wellenzahlen zu den Grundschnwingungen der einzelnen isotopenmarkierten Ozonspezies korrekt zuzuordnen zu können, stehen zwei Hilfen zur Verfügung, nämlich die Intensitätsverhältnisse, wie sie die Abbildungen 26, 27 und 28 für die Grundschnwingungen zeigen und die relative Wellenzahlenverschiebung der Isotopomere mit C_{2v} -Symmetrie, wie sie aus den \mathbf{G} -Matrizen für ein XY_2 -Molekül wie folgt zu berechnen sind:

$$\frac{\nu'_1 \cdot \nu'_2}{\nu_1 \cdot \nu_2} = \sqrt{\frac{|\mathbf{G}'|}{|\mathbf{G}|}} \quad (60)$$

für die beiden a_1 -Schwingungen und

$$\frac{\nu'_3}{\nu_3} = \sqrt{\frac{|\mathbf{G}'|}{|\mathbf{G}|}} \quad (61)$$

für die b_1 -Schwingung. Dabei sind die ν'_1 , ν'_2 und ν'_3 die Wellenzahlen der Schwingungen der Isotopomere $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und die ν_1 , ν_2 und ν_3 die Wellenzahlen der Spezies $^{16}\text{O}_3$. $|\mathbf{G}|$ ist die Determinante der \mathbf{G} -Matrix. Für die Symmetrierasse a_1 lauten die Elemente der 2×2 \mathbf{G} -Matrix wie folgt:

$$G_{11} = \mu_y + \mu_x(1 + \cos\alpha), \quad G_{12} = G_{21} = -\frac{\sqrt{2}}{r} \mu_x \sin\alpha, \quad G_{22} = \frac{2}{r^2} [\mu_y + \mu_x(1 - \cos\alpha)], \quad (62)$$

$$\text{und für die Symmetrierasse } b_1: \quad \mathbf{G} = \mu_y + \mu_x(1 - \cos\alpha). \quad (63)$$

Dabei sind die μ_x und μ_y die reziproken Massen der Atome X und Y in atomaren Masseneinheiten, r ist der X–Y-Abstand in pm (O–O-Abstand = 127,8 pm beim Ozon) und α ist der YXY-Winkel ($\angle\text{OOO} = 116,8^\circ$).

Die Zuordnung der ν_3 -Schwingungen zu den isotoptenmarkierten Spezies $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_3$ ist auf den ersten Blick durch die spiegelsymmetrische Intensitätsverteilung um 1110 cm^{-1} (siehe Abbildung 28) sofort möglich, so daß in Neonmatrix $\nu_3(^{16}\text{O}_3) = 1039,6 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2) = 1025,6 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2) = 991,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(^{18}\text{O}_3) = 982,2 \text{ cm}^{-1}$ resultiert. Jetzt ist nur noch zu entscheiden, welche der beiden mittleren Banden um 1110 cm^{-1} zu der Spezies $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ oder zu $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ gehört. Da diese Spezies genau wie $^{16}\text{O}_3$ alle C_{2v} -Symmetrie haben, läßt sich zur Entscheidung die Formel (61) anwenden. Nach Einsetzen dieser Werte ergeben sich folgende Wellenzahlen für $\nu_3(^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1015,8 \text{ cm}^{-1}$ und für $\nu_3(^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 1004,8 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte liegen sehr nahe an den gemessenen, so daß die Zuordnung lautet: $\nu_3(^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1016,7 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 1006,0 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 16).

Die Zuordnung der ν_1 - und ν_2 -Schwingungen in Neonmatrix zu den Ozonspezies ergibt sich wie folgt: Die sehr schwache Bande bei $1104,3 \text{ cm}^{-1}$ gehört zum $^{16}\text{O}_3$, die intensiveren bei $1091,4$ und $1061,5 \text{ cm}^{-1}$ gehören aufgrund ihrer niedrigeren Symmetrie zu den Spezies $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$, wie oben besprochen. Die ν_1 -Schwingungen des $^{18}\text{O}_3$ verschwindet in der linken Schulter der $\nu_3(^{16}\text{O}_3)$ -Bande und wird mit $\nu_1 = 1042,7 \text{ cm}^{-1}$ wie in Argonmatrix festgelegt (siehe Tabelle 16 und Abbildung 26). Dafür spricht auch der Wert von $\nu_1' = \nu_1(^{18}\text{O}_3) = 1040,3 \text{ cm}^{-1}$, der sich aus der Anwendung der Formel (60), mit $\nu_1' = \nu_1(^{18}\text{O}_3)$, $\nu_2' = \nu_2(^{18}\text{O}_3) = 660,3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = \nu_1(^{16}\text{O}_3) = 1104,3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = \nu_2(^{16}\text{O}_3) = 699,8 \text{ cm}^{-1}$, ergibt. Die Zuordnung der ν_1 -Bande zu den Spezies $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ist schwieriger. Aus der Abbildung 26 ist zu entnehmen, daß diese bei 1074 cm^{-1} zusammenfallen. Die Aufspaltung ist kein Matrixeffekt, da die $\nu_1(^{16}\text{O}_3)$ keine derartige Aufspaltung zeigt. Der intensivere kurzwellige Teil - bei $1075,5 \text{ cm}^{-1}$ - dieser Absorption ist der Spezies $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ zuzuordnen und der Teil bei $1073,5 \text{ cm}^{-1}$ der Spezies $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, weil die Intensität der Bande $\nu_3(^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O})$ ebenfalls etwas größer ist als die der Spezies $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (siehe Abbildungen 26 und 28). Aus der Formel (60) (mit $\nu_2' = \nu_2(^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O})$ bzw. $\nu_2' = \nu_2(^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O})$, $\nu_1' = \nu_1(^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 1073,5 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_1' =$

$\nu_1(^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1075,5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = \nu_1(^{16}\text{O}_3) = 1104,3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = \nu_2(^{16}\text{O}_3) = 699,8 \text{ cm}^{-1}$) ergeben sich nun die Positionen der ν_2 -Bande zu $692,5 \text{ cm}^{-1}$ für die Spezies $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und zu $665,0 \text{ cm}^{-1}$ für $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, was gut mit den gemessenen Positionen $692,2$ und $667,0 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt. Dabei ist zu bemerken, daß sich die Bande bei $667,0 \text{ cm}^{-1}$ in der CO_2 -Absorption verbirgt (siehe Abbildung 27). Die ν_2 -Positionen der übrigen Ozonspezies ergeben sich wieder aus dem Intensitätsverhältnis verglichen mit der ν_1 -Bande (siehe Abbildung 27).

Diese Zuordnung stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Literatur [91 - 96] überein.

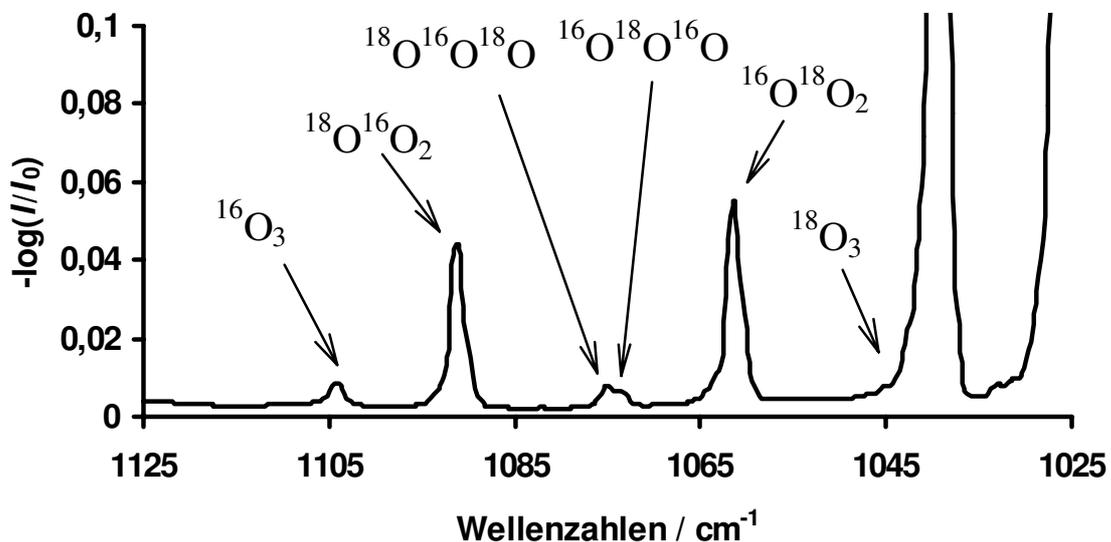


Abb. 26: ν_1 -Schwingungsbanden der isotopenmarkierten Ozonspezies in Neonmatrix.

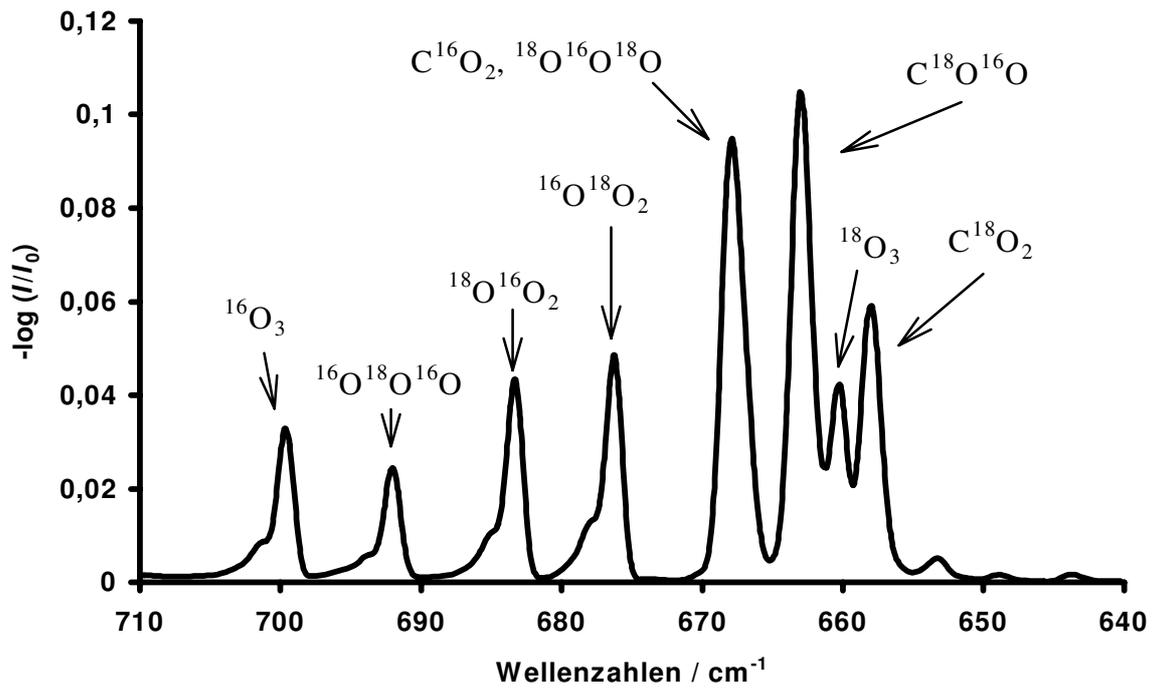


Abb. 27: ν_2 -Schwingungsbanden der isotonenmarkierten Ozonspezies in Neonmatrix.

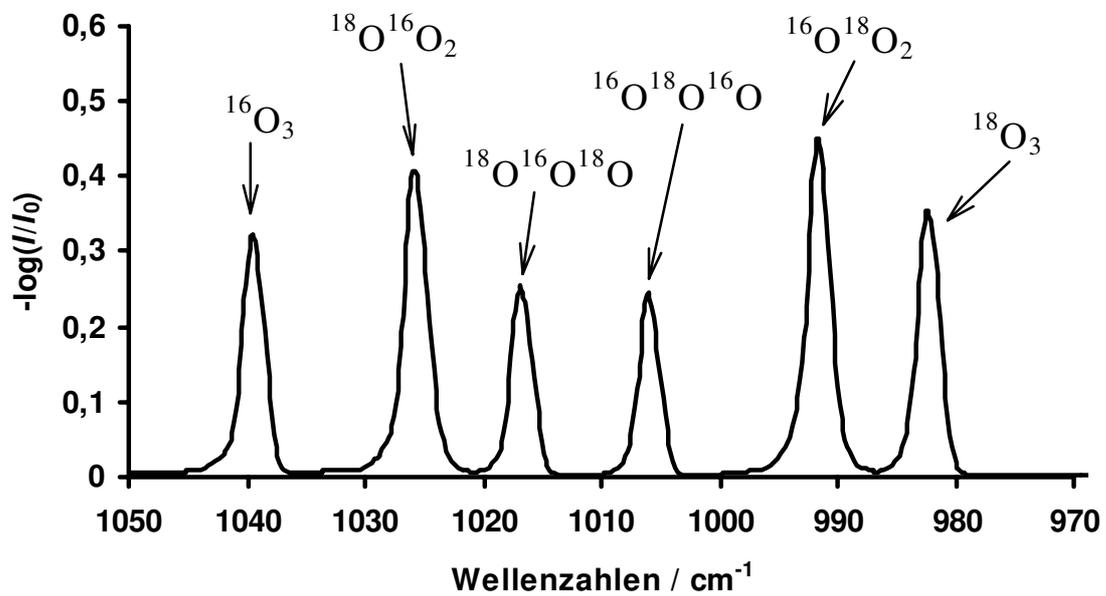


Abb. 28: ν_3 -Schwingungsbanden der isotonenmarkierten Ozonspezies in Neonmatrix.

Tabelle 16: Wellenzahlen (cm^{-1}) für die IR-Banden (intensivste Bande der Matrixaufspaltung) von allen ^{18}O -Isotopomeren in Neon- und Argonmatrix (in Klammern) und ihre Zuordnung.

$^{16}\text{O}_3$		$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$		$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}_3$	Zuordnung ge- mäß $\text{C}_{2v}, \text{C}_s$ Sym.
	I^a		I^a					
3041,0	1,4	2994,7	1,0	2975,4	2947,5	2899,0	2878,9	$3\nu_3, 3\nu_2$
2782,8	0,2	2746,1	0,3	2715,6	2701,0	2677,8	2631,9	$2\nu_3 + \nu_2$
2109,7	14	2089,1	15	2059,0	2048,2	2026,1	1994,9	$\nu_1 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2$
(2108,4	13)	(2087,6	14)	(2057,5)	(2047,4)	(2024,7)	(1993,5)	
1796,0	0,2	1767,0	0,3	1733,1	1759,8	1730,4	1697,0	$\nu_1 + \nu_2$
1722,8	0,7	1693,4	0,9	1668,1	1683,0	1653,3	1628 ^c	$\nu_2 + \nu_3$
1104,3	1,6	1091,4	9	1075,5 ^c	1073,5 ^c	1061,5	1042,7	$\nu_1(a_1), \nu_1(a')$
(1104,5	0,7)	(1090 ^b	6)	————	————	(1060,4)	(1042,7)	
1039,6	100	1025,6	100	1016,7	1006,0	991,5	982,2	$\nu_3(b_1), \nu_2(a')$
(1039,8	100)	(1025,8	100)	(1016,7)	(1006,3)	(991,6)	(982,5)	
699,8	7	683,4	9	667,0 ^c	692,2	676,3	660,3	$\nu_2(a_1), \nu_3(a')$
(703,6	7)	(687,2	11)	(670,9)	(696,2)	(680,2)	(664,0)	

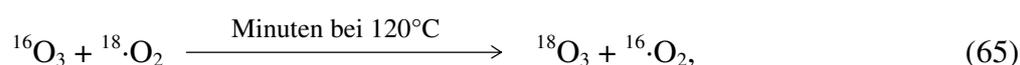
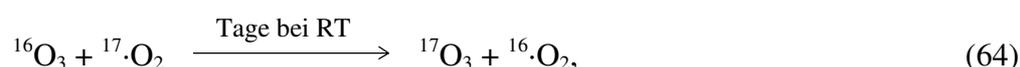
^a relative integrale Extinktionen $I(\nu_3) = 100$, ^b breite Bande, ^c $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.2 Untersuchung des Platzwechselmechanismus der Atome im Ozonmolekül

Der intramolekulare Atomaustausch kann nach zwei Mechanismen erfolgen:

- (1) Das Ozonmolekül kann sich zu einem Ring aus drei Atomen schließen und an einer beliebigen Stelle wieder aufbrechen, so daß die Anordnung der Atome im Molekül verändert wird. Als intermediäres Produkt müßte dann das zyklische Ozon auftreten.
- (2) Es kann aber auch ein endständiger Sauerstoff abgespalten werden und anschließend mit dem verbleibenden Sauerstoffmolekül wieder zu Ozon rekombinieren. Diese Rekombination erfolgt statistisch, so daß auch hier die Atomanordnung verändert wird.

Zunächst wurde von Herrn Prof. Dr. Seppelt und seiner Arbeitsgruppe mittels ^{17}O -NMR-Spektroskopie beobachtet, daß das ^{17}O -Atom im $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ unter verschiedenen Bedingungen in der Gasphase in die zentrale Position wechselt. Gasförmiges $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ wurde z.B. in einem Kel-F-Kolben bei Raumtemperatur (RT) und 1 bar Druck über einen Tag lang aufbewahrt, wobei auch ein großer Anteil des Ozons in Sauerstoff zerfiel [82]. Außerdem wurde von ihnen ein intermolekularer Austausch gemäß Reaktion (64) von Sauerstoffatomen zwischen $^{17}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}_3$ unter ähnlichen Bedingungen festgestellt. Nach einem Tag konnten sie durch NMR-Spektroskopie eine Anreicherung mit ^{17}O in allen Atompositionen im Ozon nachweisen [82]. Mittels IR-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten eines Gemischs aus $^{16}\text{O}_3$ und $^{18}\text{O}_2$ im Verhältnis 1 : 4 bei Raumtemperatur und einem Druck von 430 mbar bei Dunkelheit untersucht. Nach zwei Stunden ließ sich keine Veränderung der Zusammensetzung des Gemischs durch Atomaustausch gemäß Gleichung (65) nachweisen. Diese trat erst auf, nachdem das Reaktionsgefäß (Glaskolben) für ein paar Minuten auf 120°C erhitzt wurde. Zusätzlich wurde auch das Verhalten eines Gemischs von $^{18}\text{O}_3$ und $^{16}\text{O}_3$ (1,2 : 1) im Glaskolben bei Raumtemperatur untersucht und dort wurde nach einem Tag auch kein Atomaustausch zwischen diesen Isotopomeren beobachtet (66).



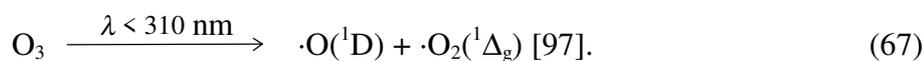
Außerdem wurde in Berlin mittels ^{17}O -NMR-Spektroskopie festgestellt, daß sich im $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ das ^{17}O -Atom an verschiedenen Plätzen im Molekül befindet, nachdem man es mindestens auf

350°C erhitzt hatte. Dazu wurde das Gas durch ein heizbares Quarzrohr (Länge: 30 cm) bei einem Druck von 1 mbar bzw. 10^{-2} mbar gepumpt [82].

Um zu untersuchen, ob vielleicht vor diesem Platzwechsel das zyklische Ozon auftritt, wurde im Rahmen dieser Arbeit folgendes Matrixexperiment durchgeführt: Eine Probe Ozon, die hauptsächlich aus $^{16}\text{O}_3$ und $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ bestand und in Berlin nach oben beschriebener Methode hergestellt wurde, ist im Verhältnis 1 : 500 mit Argon gemischt worden und durch eine Pyrolysedüse (siehe Abschnitt 3.1.2.2), mit der maximal eine Temperatur von 450°C erreicht werden kann, geleitet worden. Nachdem der Gasstrom diese Düse passiert hatte, wurde er innerhalb von Millisekunden bei 14 K auf dem Matrixträger ausgefroren. In der aus einem Quarzrohr bestehenden Pyrolysedüse herrschte während des Aufdampfens ein Druck von etwa 10^{-4} mbar. Bei diesem geringen Druck konnte nach Auswertung der IR-Spektren kein Platzwechsel des ^{18}O -Atoms festgestellt werden und auch kein Hinweis auf ein zyklisches Ozon gefunden werden.

Das Minimum auf der Potentialhyperfläche, das zum zyklischen Ozon gehört, liegt laut ab initio Rechnung [89] in der Nähe eines angeregten Zustands des normalen Ozons (siehe oben), so daß es vielleicht möglich wäre, durch Bestrahlung von in Matrix isoliertem normalen Ozon zyklisches Ozon zu erzeugen. Dazu wurden zwei in Argonmatrix bei 14 K isolierte Proben, die hauptsächlich aus $^{16}\text{O}_3$ und $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ bestanden, mit UV-Licht von $\lambda = 254$ nm bzw. sichtbarem Licht ($\lambda > 420$ nm) bestrahlt und anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß teilweise das ^{18}O -Atom von seiner endständigen Position in die Mitte wechselte, so daß sich die $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Spezies in die $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ -Spezies umwandelte, und zwar bei beiden Wellenlängenbereichen etwa gleich häufig (siehe Abbildungen 29 und 30). Aus den Spektren ließ sich kein Hinweis auf eine unbekannte Ozonspezies entnehmen. Würde die zyklische Spezies mit D_{3h} -Symmetrie in den Spektren auftauchen, so wären nur die zwei entarteten e' -Schwingungen sichtbar, da nur diese IR-aktiv sind. Die a_1' -Schwingung ist nur Raman-aktiv. Außerdem zeigte sich, daß Sauerstoff entstanden war, und zwar bei $\lambda = 254$ nm mehr als bei $\lambda > 420$ nm wie die Abbildungen 29 und 30 zeigen.

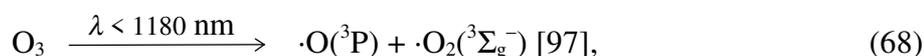
Der Sauerstoff entstand durch Photolyse des Ozons wie folgt: Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm zerfällt es in ein Sauerstoffatom und ein Sauerstoffmolekül im Singulettzustand:



Das $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ hat eine längere Lebensdauer unter Matrixbedingungen als das $\text{O}(^1\text{D})$, das in den Triplettzustand ($\text{O}(^3\text{P})$) übergeht. Das Triplett-Sauerstoffatom rekombiniert aber mit $\text{O}_2(^1\Delta_g)$

nur langsam und hat Zeit genug, den Matrixkäfig zu verlassen. Nun können auch zwei Sauerstoffmoleküle in einem Matrixkäfig durch Reaktion von Ozon mit durch die Matrix diffundierenden Sauerstoffatomen entstehen, so daß man die Aufspaltung der in der Argonmatrix sichtbaren Sauerstoffschwingung (Abbildungen 29 und 30) einem einzelnen Sauerstoffmolekül ($^{16}\text{O}_2$ oder $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) im Matrixkäfig oder zweier Sauerstoffmoleküle ($^{16}\text{O}_2, ^{16}\text{O}_2$ oder $^{18}\text{O}^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) zuordnen kann. Das molare Verhältnis zwischen den Dimeren $^{16}\text{O}_2 \cdots ^{16}\text{O}_2$ und den Dimeren $^{18}\text{O}^{16}\text{O} \cdots ^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ beträgt nach Abbildung 29 etwa 3,5 : 1. Dies läßt sich wie folgt erklären: Man kann annehmen, daß das Ausgangsgemisch die Spezies $^{16}\text{O}_3, ^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2, ^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$ im molaren Verhältnis 5 : 5 : 1 : 2 : 2 enthielt (siehe Abbildung 29). Durch Photolyse entstehen nun die Spezies $^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}, ^{16}\text{O}_2, ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{O}_2$ im Verhältnis 21 : 9 : 15 : 13 : 1, d. h. es ist mehr als doppelt so wahrscheinlich, daß ein ^{16}O -Atom mit einem übriggebliebenen Ozonmolekül ein Dimer-Sauerstoff bildet, als daß dies ein ^{18}O -Atom tut. Gleichzeitig gibt diese Abschätzung auch das Verhältnis der Spezies $^{16}\text{O}_2$ zu $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ mit 15 : 13 gut wieder (siehe Abbildung 29). Tabelle 17 zeigt auch die Wellenzahlen der O=O-Schwingung für $^{18}\text{O}_2$ und seinem Dimer, die aus der Photolyse eines äquilibrierten Gemischs von $^{16}\text{O}_3$ und $^{18}\text{O}_3$ isoliert in Argonmatrix gewonnen worden sind.

Ozon absorbiert auch im sichtbaren Wellenlängenbereich (Chappiusbande), dabei zerfällt es in Triplett-Sauerstoff:



so daß bei der Bestrahlung mit Licht des Wellenlängenbereichs $\lambda > 420 \text{ nm}$ kaum Sauerstoff auftrat, denn $\text{O}(^3\text{P})$ und $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ rekombinieren im Matrixkäfig wesentlich leichter wieder zum Ozon.

Tabelle 17: Wellenzahlen der Schwingungen (cm^{-1}) der Isotopomere von Sauerstoff isoliert in Argonmatrix.

	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$
Monomer	1550,0	1506,2	1461,5
Dimer	1544,9	1501,6	1457,2

Leider konnte die Frage nach dem zyklischen Ozon mit diesen Experimenten nicht geklärt werden. Dies wird in Zukunft wohl nur mit einer spektroskopischen Methode möglich sein, die

eine wesentlich höhere Zeitauflösung gewährleistet (z. B. Fluoreszenzspektroskopie mit gepulsten Farbstofflasern).

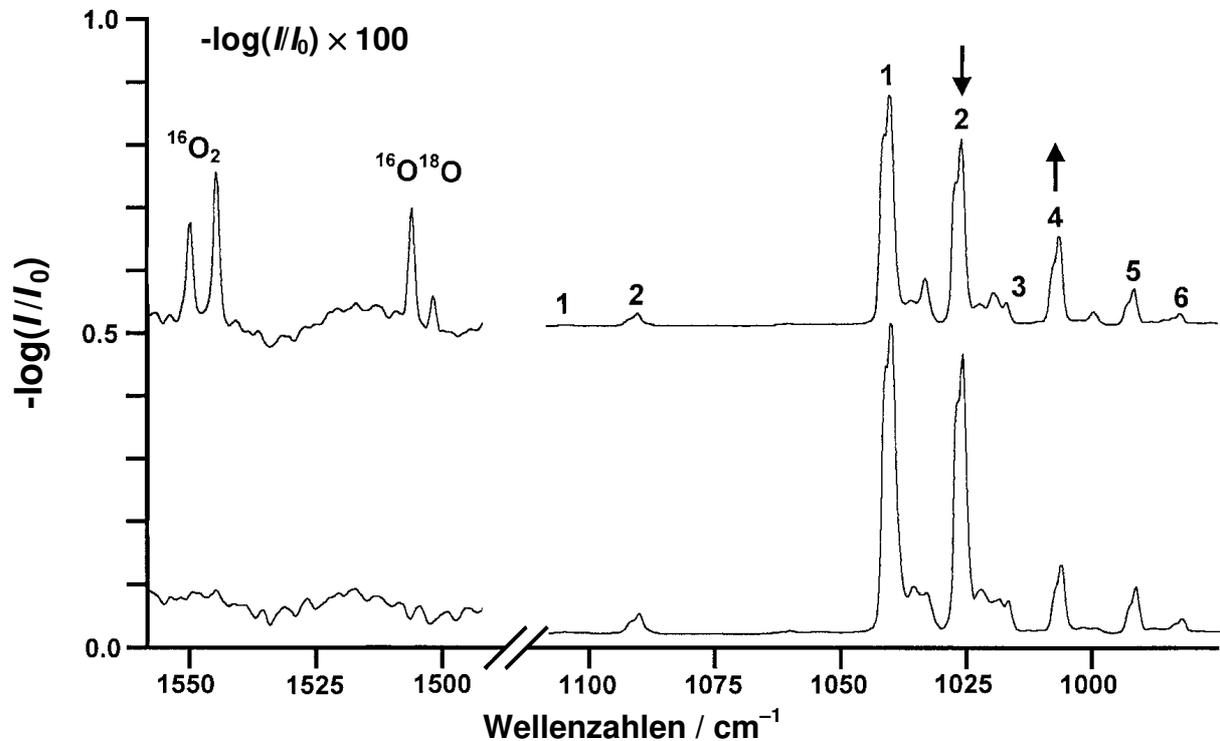


Abb. 29: IR-Spektren von ^{18}O angereichertem Ozon isoliert in Argonmatrix. Intensivste Bande der Matrixaufspaltung von $^{16}\text{O}_3$ (1), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (2), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (3), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (4), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ (5) und $^{16}\text{O}_3$ (6). Unten vor der Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm und oben danach. Die Pfeile kennzeichnen die Zunahme von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und die gleichzeitige Abnahme von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ während der Photolyse zusammen mit der Bildung von Sauerstoff.

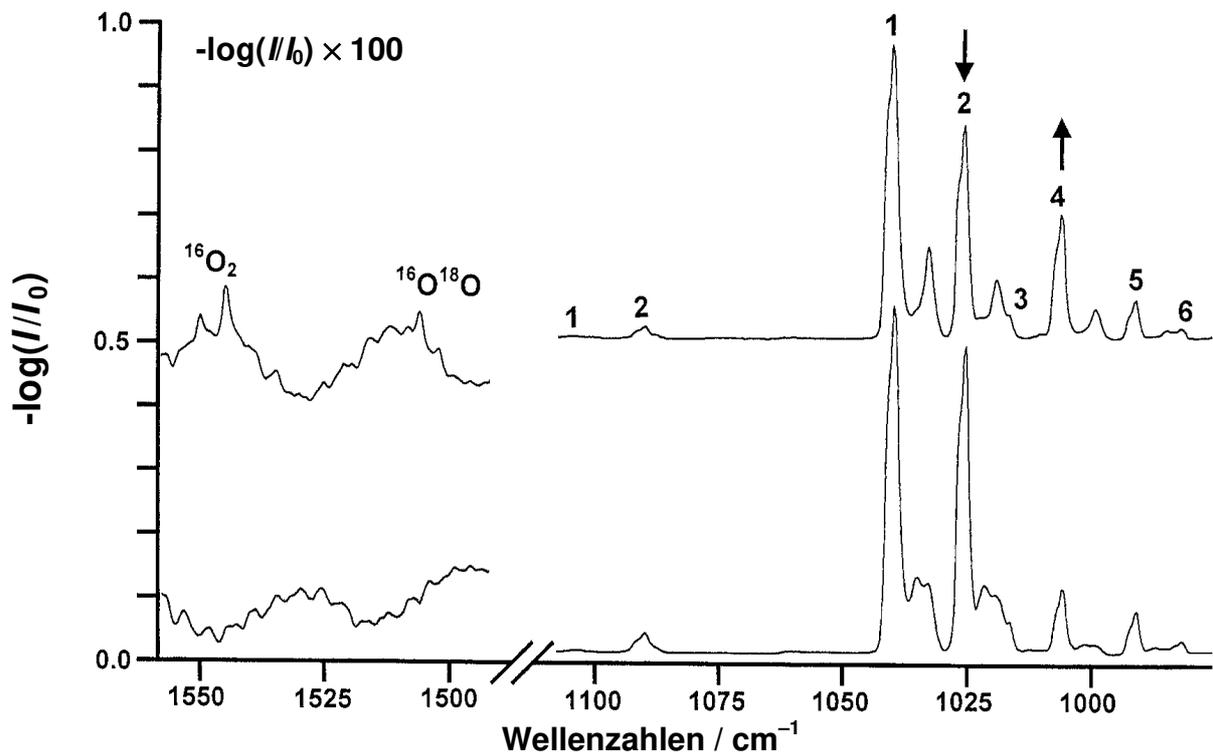


Abb. 30: IR-Spektren von ^{18}O angereichertem Ozon isoliert in Argonmatrix. Intensivste Bande der Matrixaufspaltung von $^{16}\text{O}_3$ (1), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (2), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (3), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (4), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ (5) und $^{16}\text{O}_3$ (6). Unten vor der Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda > 420 \text{ nm}$ und oben danach. Die Pfeile kennzeichnen die Zunahme von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ und die gleichzeitige Abnahme von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ während der Photolyse zusammen mit der Bildung von wenig Sauerstoff.

2.7 Chemische Reaktionen auf H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischungen

2.7.1 Bedeutung für die Atmosphäre

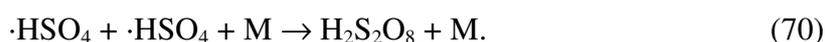
Neben homogenen Gasphasenreaktionen treten auch heterogene Reaktionen der atmosphärischen Spurengase an Aerosolteilchen auf, die die polaren Stratosphärenwolken (PSC: Polar Stratospheric Clouds) bilden. Diese PSC's wurden zuerst von Junge et al. 1961 beschrieben [144]. Die Aerosoltröpfchen bestehen aus unterkühlten wäßrigen Schwefelsäurelösungen (etwa 75 Gew.- % H₂SO₄) und haben einen Radius von etwa 0,1 µm. Die durchschnittliche Teilchendichte liegt im Bereich 1 - 10 pro cm³, kann aber nach direktem Eintrag von SO₂ in die Stratosphäre durch größere Vulkanausbrüche (z.B. Pinatubo 1991) um ein bis zwei Größenordnungen ansteigen. Das SO₂ wird in der Stratosphäre zu H₂SO₄ oxidiert und kondensiert zu dem Kern der PSC-Teilchen. Die Basisbelastung mit H₂SO₄ stammt aus dem Eintrag von Carbonylsulfid (COS) aus der Erdoberfläche in die Stratosphäre. Das COS wird in der Stratosphäre zu SO₂ und anschließend zu H₂SO₄ oxidiert. Die eigentlichen Wolkenteilchen entstehen nun durch Kondensation von Dämpfen auf den Schwefelsäure-Aerosolen. Dabei entstehen vorwiegend zwei Wolkentypen, nämlich Typ-I- und Typ-II-PSC's: Die Stratosphärenwolken vom Typ-I entstehen zwischen 187 und 195 K und haben einen Durchmesser von etwa 0,3 bis 3 µm, dessen Teilchen bestehen zu etwa 50 Gew.- % aus Salpetersäure (HONO₂). Der Wolkentyp II, dessen Teilchen hauptsächlich aus Wasser bestehen, bildet sich bei einer Temperatur zwischen 185 und 187 K. Solche Teilchen haben einen Durchmesser von etwa 1 bis 100 µm [145].

Während kein Zweifel daran besteht, daß heterogene Reaktionen in polaren Stratosphärenwolken für den hohen Grad der Chloraktivierung in der polaren Stratosphäre während des Winters und zu Frühlingsanfang verantwortlich sind [134 - 136], ist die Rolle des Schwefelsäure-Aerosols bei der Chloraktivierung unklar, dies obwohl etwa 60 - 80 Gew.- % des stratosphärischen Aerosols aus wäßriger Schwefelsäure besteht. Außerdem kann sich im stratosphärischen Schwefelsäure-Aerosol (SAA: Sulphuric Acid Aerosol) nach folgendem Prozeß auch H₂O₂ bilden:

Zunächst bilden sich in Schwefelsäurelösung Hydrogensulfatradikale aus Nitratradikalen nach folgendem Gleichgewicht [137, 138]:



Diese Hydrogensulfatradikale können zu Peroxodischwefelsäure rekombinieren:



Durch Hydrolyse bildet sich aus Peroxodischwefelsäure Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure):



Aus ihr entsteht nach folgendem Gleichgewicht H_2O_2 :



Nachfolgend sind die Ergebnisse der Untersuchungen im Rahmen des EU-Projekts LAMOCS (LABORATORY STUDIES AND MODELLING OF HETEROGENEOUS CHEMISTRY IN THE STRATOSPHERE) der Reaktion von folgenden atmosphärischen Spurengasen wiedergegeben: ClNO, BrNO, *cis*-ClONO, ClONO₂, BrONO₂, Cl₂O, OClO und Cl₂. Auch das Verhalten von Sauerstoff wurde untersucht.

2.7.2 Oxidationsvermögen von H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischungen

Es ist seit etwa einem Jahrhundert bekannt, daß das Oxidationsvermögen von Wasserstoffperoxid H₂O₂ mit der Zunahme der Schwefelsäurekonzentration anwächst [139]. Ohne Anwesenheit eines reduzierenden Reagenzes zerfällt die aus H₂O₂ und H₂SO₄ gemäß (72) entstandene Carosche Säure (H₂SO₅) und bildet Sauerstoff und Ozon. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermische Zersetzung von verschiedenen Schwefelsäurelösungen, die H₂O₂ enthielten untersucht. Durch starkes Erhitzen ($\vartheta > 250^\circ\text{C}$) einer Mischung von H₂SO₄ : H₂O : H₂O₂ (75 : 20 : 5 mol %) mit einem Heißluftgebläse im Vakuum wurden etwa 30 %, bezogen auf H₂O₂, Ozon gemäß:



erzeugt. In einem ähnlichen Experiment wurde eine Mischung aus H₂SO₄ : H₂O : H₂O₂ mit der prozentualen Zusammensetzung 20 : 75 : 5 thermisch zersetzt. Als Resultat wurde etwa 1 % Ozon erzeugt. Dies zeigt, daß die Oxidationsfähigkeit des Wasserstoffperoxids um so stärker wird, je saurer das Medium ist.

2.7.3 Experimentelles

Bei den nachfolgenden Experimenten wurde folgendermaßen vorgegangen: Die innere Wand eines Rundkolbens (250 mL) wurde mit einem dünnen Film einer Mischung von H_2SO_4 : H_2O : H_2O_2 (75 : 20 : 5 mol %) wie folgt beschichtet: Die Mischung wurde in einem Glasgefäß, das sich in einem Eisbad befand angerührt, so daß Wasserstoffperoxid sich nicht zersetzen konnte. Von der Mischung wurden etwa 3,5 g in den Rundkolben gegeben. Durch gleichzeitiges Drehen und Neigen des Kolbens wurde diese Mischung auf der inneren Wand verteilt. Dann wurde der Kolben mit flüssigen Stickstoff auf -196°C gekühlt und an einer Vakuumapparatur evakuiert. Anschließend wurde der Kolben auf -25°C mit einem Ethanolbad gekühlt, und etwa 0,25 mmol ($p \approx 25$ mbar) des jeweiligen Spurengases eingefüllt. Die entstandenen gasförmigen Produkte wurden IR-spektroskopisch untersucht.

2.7.4 Reaktion von Nitrosylchlorid (ClNO) auf einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Schicht

Nach etwa 35 min wurden 90 % des eingesetzten Nitrosylchlorids (ClNO) nach folgender Reaktion zu Nitrylchlorid (ClNO_2) oxidiert:



Eine weitere Oxidation von ClNO_2 konnte nicht beobachtet werden. Außerdem konnte, wie in allen weiteren Versuchen, Sauerstoff nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, daß ein Teil des Wasserstoffperoxids in Sauerstoff und Wasser zerfallen ist. Der Nachweis des Sauerstoffs erfolgte indirekt, durch Messung des Restdrucks nach Kühlen des Kolbens auf -196°C .

2.7.5 Reaktion von Nitrosylbromid (BrNO) auf einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Schicht

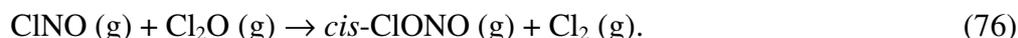
BrNO wird innerhalb von Sekunden fast vollständig zu BrNO_2 wie folgt oxidiert:



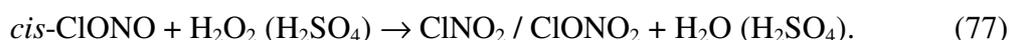
Das entstandene BrNO_2 zerfiel weiter in Br_2 und NO_2 . Das NO_2 wurde auf der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung zu Salpetersäure (HONO_2) oxidiert.

2.7.6 Reaktion von Chlornitrit (*cis*-ClONO) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

Nitrosylchlorid (ClNO) und Dichlormonoxid (Cl₂O) bilden nach folgender Reaktion innerhalb weniger Minuten das Chlornitritisomer *cis*-ClONO [140]:



Nach Einfüllen der Ausgangsverbindungen in den Kolben konnten nach einigen Sekunden Nitrylchlorid (ClNO₂) und Chlornitrat (ClONO₂) etwa im Verhältnis 1 : 1 nachgewiesen werden. Das läßt darauf schließen, daß das Chlornitrit (*cis*-ClONO) zu Chlornitrat wie folgt oxidiert wird:



ClNO₂ stammt hauptsächlich aus der Isomerisierung des *cis*-ClONO, die durch die H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung katalysiert wird, und teilweise aus der Oxidation des ClNO, die oben beschrieben ist. Nach weiteren 15 min konnte auch Chlordioxid (OCIO) nachgewiesen werden, das nur aus der Oxidation des eingesetzten Dichlormonoxid (Cl₂O) stammen kann, da nur dieses und nicht das ClONO₂ innerhalb so kurzer Zeit zu OCIO oxidiert wird (siehe 2.7.7 und 2.7.9).

2.7.7 Reaktion von Chlornitrat (ClONO₂) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

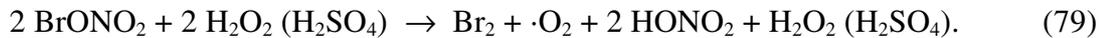
In einem weiteren Experiment konnte gezeigt werden, daß Chlornitrat (ClONO₂) innerhalb von vier Tagen zu etwa 15 % auf den H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schichten nach folgender Reaktion oxidiert wird:



Dabei wird als intermediäres Produkt OCIONO₂ angenommen, das aber sehr instabil ist und schnell in OCIO und NO₂ zerfällt. NO₂ wird dann weiter zu HONO₂ oxidiert. Versuche, OCIONO₂ in der Gasphase aus den beiden Radikalen OCIO und NO₂ zu erzeugen und IR-spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl.

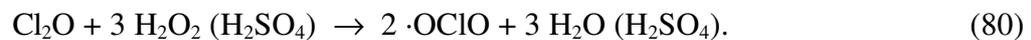
2.7.8 Reaktion von Bromnitrat (BrONO₂) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

Das Bromnitrat zerfällt auf der H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung innerhalb von Stunden vollständig in Br₂, O₂ und NO₂, wobei das NO₂ wieder zu HONO₂ oxidiert wird:



2.7.9 Reaktion von Dichlormonoxid (Cl₂O) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

Das Dichlormonoxid (Cl₂O) reagiert innerhalb von Stunden mit der H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung zu Chlordioxid (OCIO) gemäß:



Nach 20 min haben sich etwa 0,5 % des Dichlormonoxids umgesetzt.

2.7.10 Reaktion von Chlordioxid (OCIO) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

Eine OCIO-Probe wurde zwei Monate über einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung aufbewahrt. Im Laufe dieser Zeit entfärbte sich der anfangs gelbe Inhalt des Aufbewahrungsgefäßes, und es bildeten sich weiße nadelförmige Kristalle aus. Vermutlich wurde OCIO zur Perchlorsäure (HOClO₃) oxidiert, und diese bildete mit dem Wasser das Salz H₃O⁺ClO₄⁻, was die Kristallbildung erklären würde. Leider konnten diese Produkte weder IR- noch Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden.

2.7.11 Reaktion von Chlor (Cl₂) und Sauerstoff (O₂) auf einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Schicht

Die Gase Sauerstoff und Chlor werden von einer H₂SO₄/H₂O₂/H₂O-Mischung nicht weiter oxidiert.

Diese Untersuchungen konnten nur einen ersten Hinweis für Reaktionen bieten, die eventuell in der Atmosphäre an Aerosolteilchen ablaufen könnten. Dafür kommen nur die Reaktionen (75) und (77) in Betracht, da sie innerhalb von Sekunden ablaufen, denn in der unteren Stratosphäre

herrschen Temperaturen um -70°C , und die Konzentrationen der Spurengase liegen im ppb- bis ppt-Bereich, so daß die betrachteten Reaktionen viel langsamer ablaufen werden. Auch wird die H_2O_2 -Konzentration im natürlich vorkommenden Schwefelsäure-Aerosol viel niedriger sein als hier angenommen, so daß auch die Oxidationskraft der Aerosole viel geringer sein wird.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Verwendete Apparaturen

3.1.1 Vakuumapparatur zur Synthese von instabilen Substanzen

Zur Synthese und Reinigung von Substanzen mit einem Dampfdruck von $p > 1$ mbar bei 20°C und Stoffmengen, die nicht größer als 100 mmol sind, wird eine Vakuumapparatur aus Duranglas verwendet, wie sie in Abbildung 31 zu sehen ist. Diese Arbeitstechnik wurde bereits Anfang des Jahrhunderts von Alfred Stock entwickelt [98] und hat sich für die Synthese und Handhabung instabiler Substanzen bewährt. Die Apparatur wird von einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Edwards; Saugvermögen: 5 m³/h) ständig evakuiert. In Verbindung mit der großen Kühlfalle, die ständig mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird, und die dafür sorgt, daß aus der Pumpe kein Öl in die Vakuumapparatur diffundiert und umgekehrt keine korrosiven chemischen Stoffe in die Pumpe gelangen, kann man einen Enddruck in der Größenordnung von 10⁻⁴ mbar erreichen. Zur Messung der Größenordnung des absoluten Drucks in der Apparatur kann an ihr eine Pirani-Meßröhre angebracht werden, oder man mißt ihn mit dem Kompressions-Vakuummeter nach McLeod. Der Druck innerhalb der Apparatur relativ zum Untergrunddruck ohne Substanz wird mit Kapazitätsmanometern (MKS Baratrons 122A 10, 100 und 1000 mbar) gemessen. Die Vakuumapparatur ist mit Glasventilen mit PTFE-Spindeln (Young) (Abbildung 32) ausgestattet, die es ermöglichen, Teile der Apparatur abzusperrern. An die Apparatur können Glasgeräte, wie sie zum Beispiel Abbildung 33 zeigt, durch Glasschliffverbindungen (NS 14,5 und NS 10) angefügt werden. Um eine dichte und chemisch resistente Verbindung zu ermöglichen, werden die Schliffkerne mit Halocarbon-Fett oder mit Halocarbon-Wachs (Halocarbon Products Corp.) versehen. Zur Identifizierung und Überwachung der Reinigung von Substanzen mittels IR-Spektroskopie ist die Vakuumapparatur über eine Glasrohr mit einer IR-Gasküvette verbunden, die mit chemisch resistenten, diamantbeschichteten Siliziumfenstern ausgerüstet ist und sich im Probenraum des FTIR-Spektrometers Impact 400D der Firma Nicolet befindet.

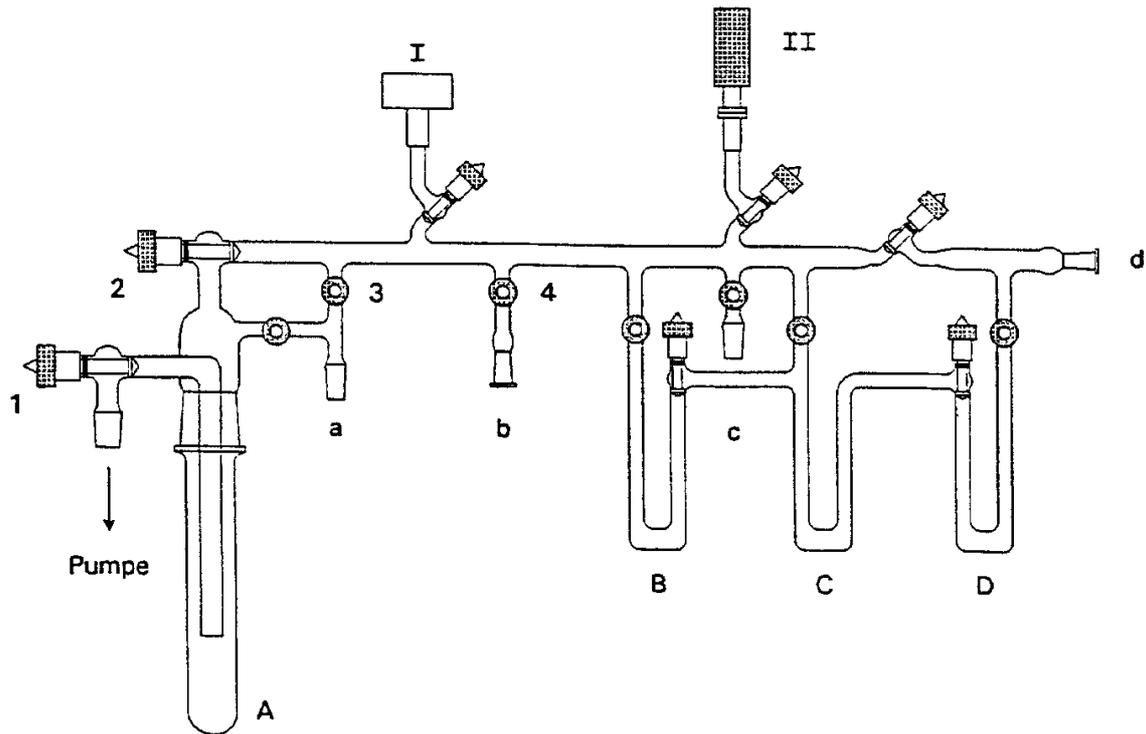


Abb. 31: Vakuumanlage zur Synthese und Reinigung von Substanzen  Ventil in der Aufsicht a - d Normschliffverbindung I Kapazitätsmanometer II Pirani-Meßröhre A Pumpfalle B, C, D U-Rohrfalle.

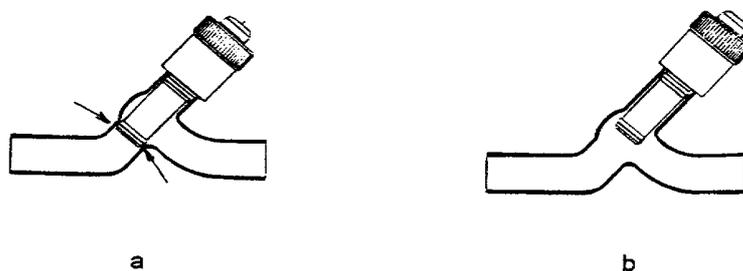


Abb. 32: a) Glasventil mit PTFE-Spindel geschlossen. PTFE-Dichtungsring (\uparrow)
b) Glasventil mit PTFE-Spindel geöffnet.

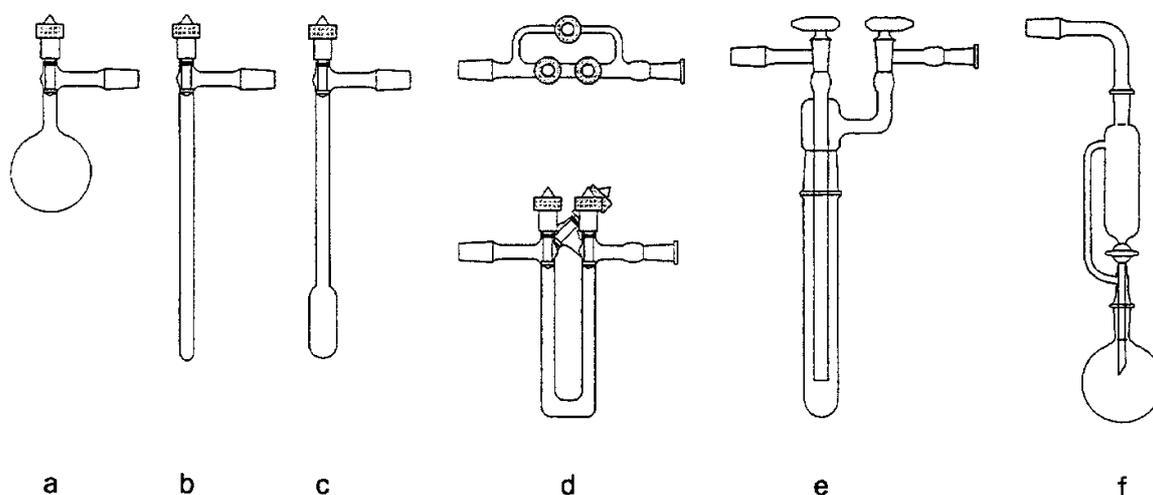


Abb. 33: Einige häufig verwendete Geräte zum Anschluß an die Vakuumanlage nach Abb. 1: (a) Reaktionsgefäß, (b) und (c) Vorratsgefäße, (d) U-Rohrkühlfalle mit Umwegventil (e) Kühlfalle mit Glashähnen, (f) Gasentwicklungsapparat.

3.1.2 Prinzip und Apparatur zur Matrixisolation von chemischen Spezies

3.1.2.1 Prinzip der Matrixisolation

Bei der Matrixisolation handelt es sich um eine Tieftemperaturtechnik zur Untersuchung von Atomen, Radikalen, Molekülen oder Ionen, die bei Raumtemperatur sehr kurzlebig sind. Diese Technik wurde bereits in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts von G. N. Lewis et al. [99] entwickelt und dann von I. Norman et al. [100] und W. L. S. Andrews et al. [101] auf die Molekülspektroskopie angewandt.

Dabei wird die zu untersuchende Spezies in einem bei tiefen Temperaturen chemisch inerten Festkörper - der Matrix - eingebaut und dann spektroskopisch untersucht, oder es werden, z.B. durch Bestrahlung mit Licht, chemische Reaktionen der Spezies in der Matrix hervorgerufen (z.B.: $\text{BrNO}_2 + h\nu \rightleftharpoons \text{cis-/trans-BrONO}$). Die Matrix muß für den Spektralbereich, in dem die Spektroskopie durchgeführt werden soll, weitgehend durchlässig sein, und sie muß bei diesen Temperaturen verhindern, daß die eingebauten Spezies durch sie hindurch diffundie-

ren können. Die Materialien, die oft verwendet werden und diese Bedingungen erfüllen, sind die Edelgase Ne, Ar und Kr, und in Einzelfällen auch die Gase N₂, O₂, CO oder O₃, wobei Neon besonders für die UV-Spektroskopie geeignet ist.

Um die Matrix zu erzeugen, wird das Matrixgas im Verhältnis 200 : 1 bis 2000 : 1 - damit intermolekulare Wechselwirkungen verhindert werden - mit der zu untersuchenden Substanz gemischt und anschließend an einer kalten (13 K für Ar, 5,5 K für Ne, 15 K für O₂) Oberfläche - dem Matrixträger - ausgefroren. Als Matrixträger dient z.B. ein mit flüssigem Helium gekühlter Metallspiegel oder eine CsI-Scheibe. Der entstandene Festkörper ist dann polykristallin. Diese Konsistenz kann durch vorsichtiges erwärmen (Tempern) rekristallisiert werden. Durch Tempern läßt sich auch oft erreichen, daß die eingebetteten Spezies durch die Matrix hindurch diffundieren und so aggregieren können.

Die zu untersuchenden Spezies können bei stabileren Molekülen direkt mit dem Matrixgas gemischt werden (z.B. BrNO₂ und O₃), durch Pyrolyse stabiler Ausgangssubstanzen (z.B. BrONO₂ + Δ → ·BrO + ·NO₂) kurz vor dem Ausfrieren auf der Oberfläche erzeugt werden oder durch Photolyse stabiler Ausgangsverbindungen, die im Matrixkäfig bereits isoliert sind (z.B. BrNO₂ + hν ⇌ *cis/trans*-BrONO) präpariert werden.

Diese Untersuchungsmethode ist besonders für die Analyse der Schwingungen dieser Spezies geeignet, da die Rotationsfreiheitsgrade der Spezies bei diesen Temperaturen eingefroren sind und so nur ein Schwingungsübergang vorhanden ist, der auch noch sehr intensiv ist, denn die gesamte Intensität, die bei Rotationsschwingungsbanden über die Gesamtzahl der Rotationsmoden verteilt ist konzentriert sich auf nur einen Schwingungsübergang. Dieser Schwingungspeak ist, wegen der fehlenden Rotation auch sehr schmal (Halbwertsbreite: 0,01 - 2 cm⁻¹), so daß nahe benachbarte Schwingungen bzw. Isotopenaufspaltungen im Spektrum aufgelöst werden können. Durch die nicht mögliche Rotation der Spezies geht natürlich die Information über die Trägheitsmomente und über Strukturdaten, die aus hochaufgelösten IR-Spektren zu entnehmen sind, verloren.

Natürlich beeinflußt die Matrixumgebung auch die Struktur und die Kraftkonstanten der Spezies ein wenig [102, 103, 150]. Zunächst können die Speziesmoleküle untereinander wechselwirken, wenn ihre Konzentration zu hoch gewählt wurde (> 1 : 200), dadurch werden die Schwingungsbanden stark verbreitert. Ist die Konzentration klein genug, so tritt in der Regel bei Edelgasmatrizes eine geringfügige Verminderung der Schwingungsfrequenzen - etwa um 0,5 - 1 % - gegenüber der Gasphase [102, 103, 150] auf. Außerdem tritt oft eine Aufspaltung der Schwingungsbanden aufgrund von Wechselwirkungen mit verschiedenen Matrixum-

gebungen auf, da die Speziesmoleküle unterschiedliche Gitterplätze (Substitutions-gitterplätze, Plätze in Gitterlücken oder in Fehlstellen) besetzen können (siehe 2.1.3.1 Abbildung 6). Auch Aufspaltung von in der Gasphase entarteten Schwingungen kann aufgrund der geringeren Symmetrie der Speziesmoleküle im Matrixgitter vorkommen. Schließlich können noch Dipolmomente im Speziesmolekül durch die verringerte Symmetrie der Gitterplatzumgebung induziert und so IR-inaktive Schwingungen aktiviert werden (z.B. bei O_2 in Argonmatrix, siehe 2.6.2, Tabelle 17 und Abbildungen 29 und 30). Auch das Matrixgitter selbst kann zu Schwingungen angeregt werden, und diese können unter Umständen mit dem Molekülschwingungen koppeln. Diese Effekte, die vom Matrixmaterial abhängen, müssen bei der Analyse der Matrixspektren berücksichtigt werden. Am geringsten sind sie, wenn Neon als Matrixmaterial verwendet wird [103, 150].

3.1.2.2 Matrixisoliationsapparatur

Die hier zur Verfügung stehende Apparatur für Matrixisolationsexperimente besteht aus zwei Vakuumapparaturen, einer aus Duranglas und einer aus nichtrostendem Edelstahl, und dem eigentlichen Rezipienten, der den Matrixträger enthält und an ein IFS 66 v FTIR-Spektrometer (Bruker) angekoppelt ist (siehe Abbildungen 34, 35 und 36).

Die Vakuumapparaturen dienen dazu, die chemischen Substanzen, die untersucht werden sollen, mit dem Matrixgas zu mischen. Um die Verunreinigung, die durch Wasser und anderen auf den Innenflächen der Vakuumapparatur adsorbierten Substanzen verursacht werden können, gering zu halten, werden diese mit ClF_3 -Gas getrocknet bzw. unter Vakuum gehalten. Kurz vor Beginn der Experimente werden sie zusätzlich noch mit Argon gespült bzw. mit der zu untersuchenden Substanz konditioniert. Eine Stahlkapillare stellt die Verbindung von der Vakuumapparatur zum Rezipienten dar, durch die das Gemisch aus Matrixgas und Substanz strömen kann. Die Strömungsgeschwindigkeit - etwa 3 mmol/h - wird mit einem Nadelventil eingestellt.

Als Aufdampfvorrichtung dient entweder das offene Kapillarenende oder eine Pyrolysedüse [104] (siehe Abbildung 37). Vor diesen Aufdampfvorrichtungen kann noch eine temperierte U-Rohrfalle, die die Substanz enthält, angebracht werden. Diese wird benötigt, um Substanzen zu handhaben, die bei Raumtemperatur leicht zerfallen würden - wie z.B. $BrNO_2$ - und deshalb nicht in den Vakuumapparaturen mit dem Matrixgas gemischt werden können. Die U-

Rohrfalle wird dazu mit einem, ein Kühlmittel (z. B. Ethanol oder Methylcyclohexan) enthaltenden, Dewar-Gefäß auf eine Temperatur gebracht, bei der die Substanz einen Dampfdruck in der Größenordnung von 10^{-3} mbar hat. Das durch die U-Rohrfalle strömende Matrixgas mischt sich dann mit der Substanz. Während der Strömung entsteht am Ende der Pyrolysedüse ein Staudruck von etwa 1 mbar, so daß das Mischungsverhältnis von 1 : 1000 eingehalten werden kann. Dies sind die in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfvorrichtungen. Außer diesen können auch eine Cokondensationsdüse [105] oder ein temperierbarer Durchflußreaktor [106] eingesetzt werden.

Der Rezipient enthält den drehbar angebrachten Matrixträger und die Kühlvorrichtung. Der Matrixträger ist aus einem Kupferblock gefertigt, auf dem zwei gegenüberliegende Flächen diamantgeschliffen sind, anschließend vernickelt und schließlich mit Aluminium bedampft wurden, so daß sie Licht vom UV- bis zum FIR-Spektralbereich sehr gut reflektieren, denn die Messung der Matrixspektren erfolgt in Reflexion. Die Kühlung des Matrixträgers erfolgt mit einem Helium-Verdampferkryostat. Um den Heliumverbrauch gering zu halten, ist um diesen noch ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schutzschild gegen Wärmestrahlung angebracht.

Für Photolysen und zur Spektrenmessung können am Rezipienten weiterhin folgende Fenster angebracht werden:

1. KBr-Fenster für Messungen im NIR- und MIR-Bereich (10000 bis 400 cm^{-1}),
2. PE (oder TPX)-Fenster für Messungen im MIR- und FIR-Bereich (550 bis 50 cm^{-1}),
3. Quarzglasfenster für Matrixphotolysen und Messungen im UV/Vis-Bereich ($>180\text{ nm}$).

Außerdem ist der Rezipient so konstruiert, daß er $\pm 90^\circ$ um seine Achse gedreht werden kann. In Verbindung mit dem Matrixträger, der sich um 360° drehen läßt und den verschiedenen o. g. Fenstern kann so der gesamte Spektralbereich an ein und derselben präparierten Matrix ausgemessen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Matrixapparatur findet man in [107, 108].

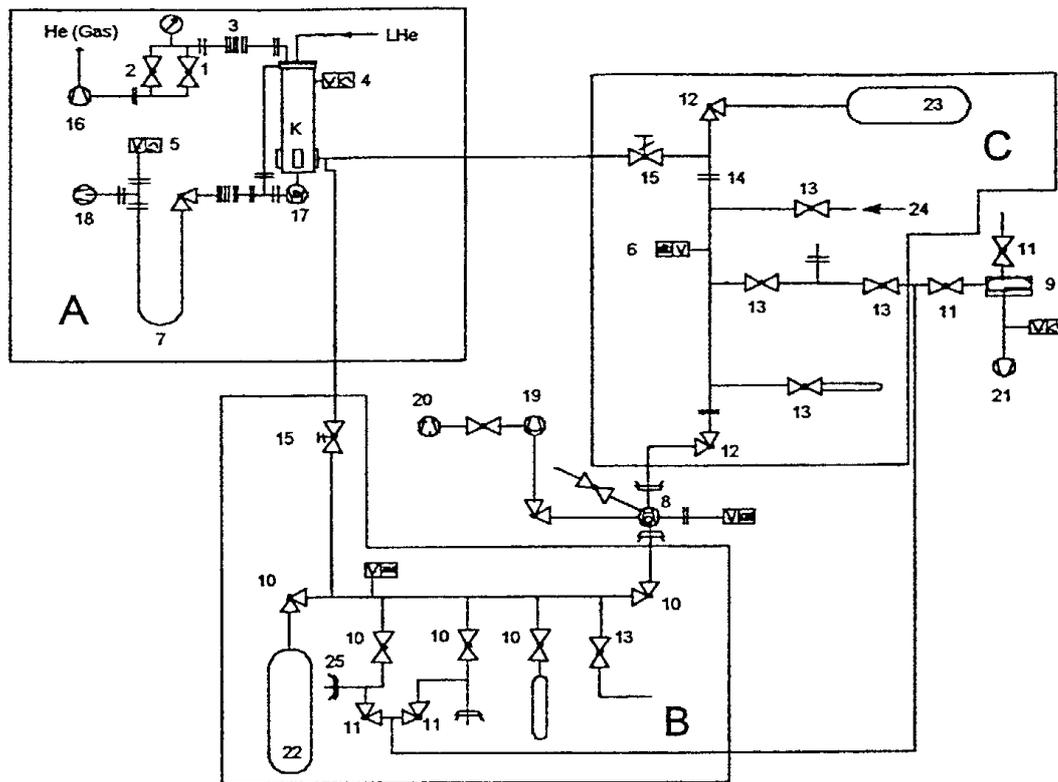


Abb. 34: Fließschema der Matrixapparatur [104].

A Rezipient mit Kryostat (K) und Vorrichtung zur He-Rückgewinnung B Vakuumapparatur aus Duranglas C Vakuumapparatur aus Edelstahl 1 Grobdosierventil 2 Feindosierventil 3 flexibler Metallschlauch 4 Vakuummeter 5 Ionisationsvakuummeter 6 Kapazitätsmanometer 7 U-Rohrkühlfalle 8 Edelstahlkühlfalle 9 Kühlfalle aus Duranglas 10 Federbalgventil 11 Glasventil mit PTFE-Spindel 12 UHV-Ganzmetallventil 13 Metall-Vakuumventil 14 Flanschverbindung 15 Nadelventil 16 He-dichte Vakuumpumpe 17 Turbomolekularpumpe 18 Drehschieberpumpe 19 Öldiffusionspumpe 21 Vorvakuumpumpe 22 Mischbehälter aus Duranglas 23 Mischbehälter aus Edelstahl 24 Zufuhr der Matrixgase 25 Kegelschliffverbindung.

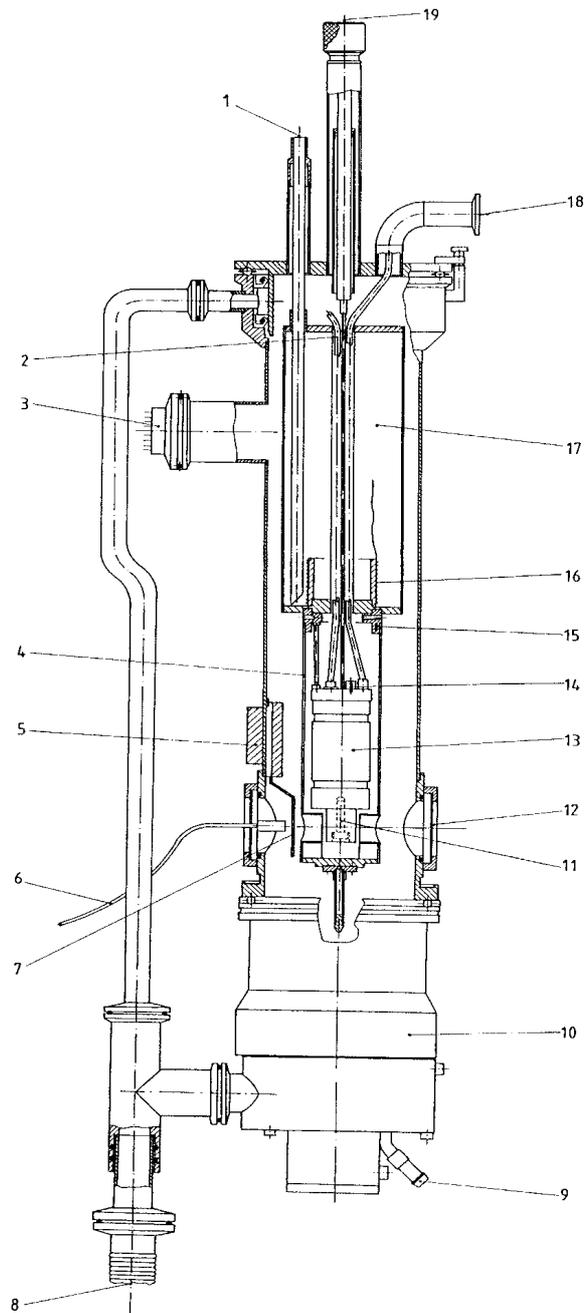


Abb. 35: Schnittzeichnung des Rezipienten mit He-Verdampferkryostaten [107].

1 Zufuhr von N_2 (fl.) 2 Dampfdruckthermometer 3 Vakuummeßröhre 4 Schutzschild gegen Wärmestrahlung 5 Magnet zum Variieren der Gassperre 6 Aufdampfdüse 7 Gassperre 8 Vorvakuum 9 Kühlung 10 Turbomolekularpumpe 11 Matrixträger 12 KBr- bzw. CsI-Fenster 13 Wärmetauscher 14 Si-Diode 15 Pt-100 Widerstandsmeßfühler 16 Heizung 17 N_2 -Tank ($V = 1$ L) 18 Heliumabgas 19 Anschluß für den He-Vakuummantelheber.

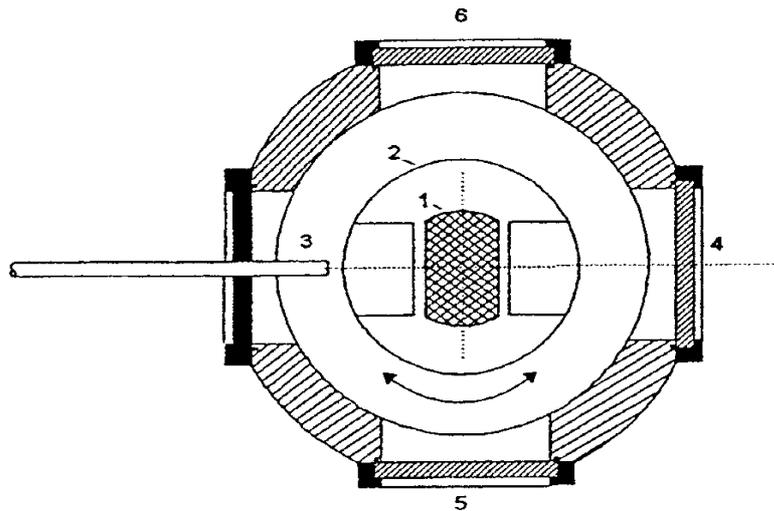


Abb. 36: Horizontaler Schnitt durch den unteren Teil des Rezipienten [104].

1 Matrixträger 2 Schutzschild gegen Wärmestrahlung 3 Aufdampfvorrichtung 4 KBr-Fenster
5 und 6 Quarzfenster.

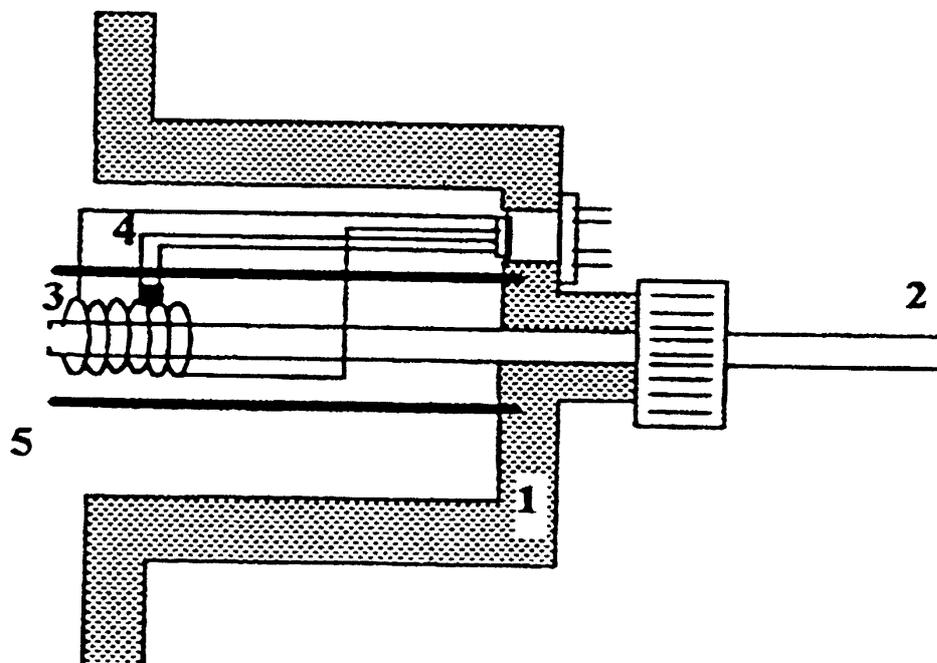


Abb. 37: Schnittzeichnung einer Pyrolysedüse (maximale Temperatur: 470°C) [104].

1 Edelstahlflansch 2 Pyrolyserohr aus Quarzglas 3 Heizdraht (Konstantan) 4 Pt 100 Widerstandsmeßfühler 5 Schutzschild gegen Wärmestrahlung.

3.1.3 Lichtquellen für Photolyseexperimente

Für Photolyseexperimente dienten folgende Lichtquellen:

1. Quecksilber-Mitteldrucklampen (150 W, M1 150 bzw. TQ 150 Z2; Heraeus),
2. Quecksilber-Niederdrucklampe (15 W, TNN 15/32; Heraeus),
3. Wolfram-Halogenlampe (250 W; Osram),
4. Xenon-Hochdrucklampe (150 W, XBO 150 W / 2-UV) mit Monochromator für den Bereich von 170 - 400 nm (Gitter 1200 Linien/mm; Amko)
5. Xenon-Hochdrucklampe 1000 W.

In Matrix-Photolyseexperimenten wurde für die Lampen ein Gestell mit wassergekühlter Quarzlinsoptik (f -Zahl: 1) verwendet. In Kombination mit Kanten, Breitband- oder Interferenzfilter (Schott) konnte Licht der interessierenden Wellenlängenbereiche zur Verfügung gestellt werden.

3.1.4 Tieftemperatur-Gasküvette für IR-Spektroskopie

Abbildung 38a zeigt die doppelwandige Gasküvette aus Duranglas, die mit Stickstoffgas kühlbar und mit diamantbeschichteten Siliziumfenstern ausgestattet ist. Es wurden zwei Küvetten angefertigt, eine für das IFS 66 v FTIR-Spektrometer (Bruker) und eine für das, im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover bereitgestellte IFS 120 HR FTIR-Spektrometer (Bruker), mit dem die hochaufgelösten IR-Spektren der BrNO_2 - und $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$ -Banden aufgenommen wurden [42, 43] (siehe 2.1.3.3).

Abbildung 38b zeigt die Vorrichtung zur Erzeugung von gekühltem Stickstoffgas. Dazu wird warmer Stickstoff aus einer Druckgasflasche entnommen und teilweise durch eine Kühlschlange aus Kupfer, die sich in dem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Dewar-Gefäß befindet, geleitet. Ein anderer Teil mischt sich hinter dem Dewar-Gefäß mit dem kalten Stickstoff. So kann, durch Einstellung der Volumenströme mit den beiden Durchflußreglern F_1 und F_2 , jede Temperatur zwischen Raumtemperatur und -150°C eingestellt werden. Die Kühlschlange, die sich im Dewar-Gefäß befindet, ist mit Löchern versehen - in der Abbildung durch eine Unterbrechung angedeutet. Dadurch wird erreicht, daß der kalte Dampf des flüssigen Stickstoffs sich mit dem einströmenden warmen Stickstoff vermischt und weitergeleitet wird. Es kann sich also in dem Dewar-Gefäß kein Überdruck aufbauen.

Die Temperatur wird am Ausgang des Dewar-Gefäßes und an der äußeren Küvettenwand mit PT 100 Widerstandssensoren (Heraeus) gemessen.

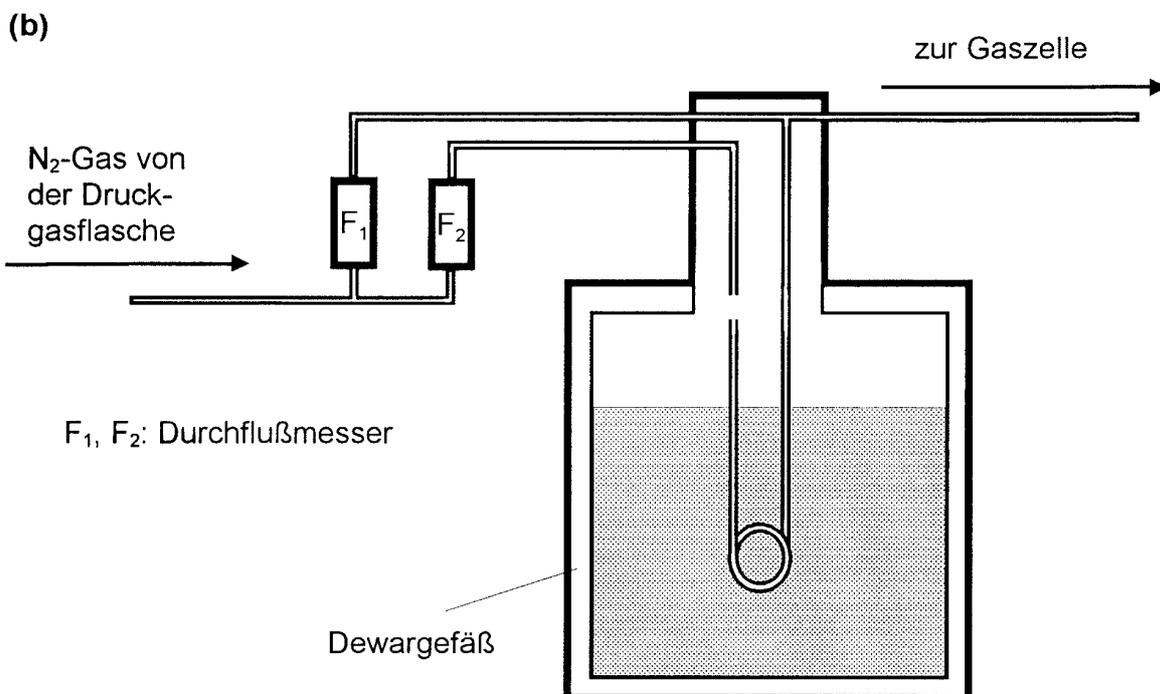
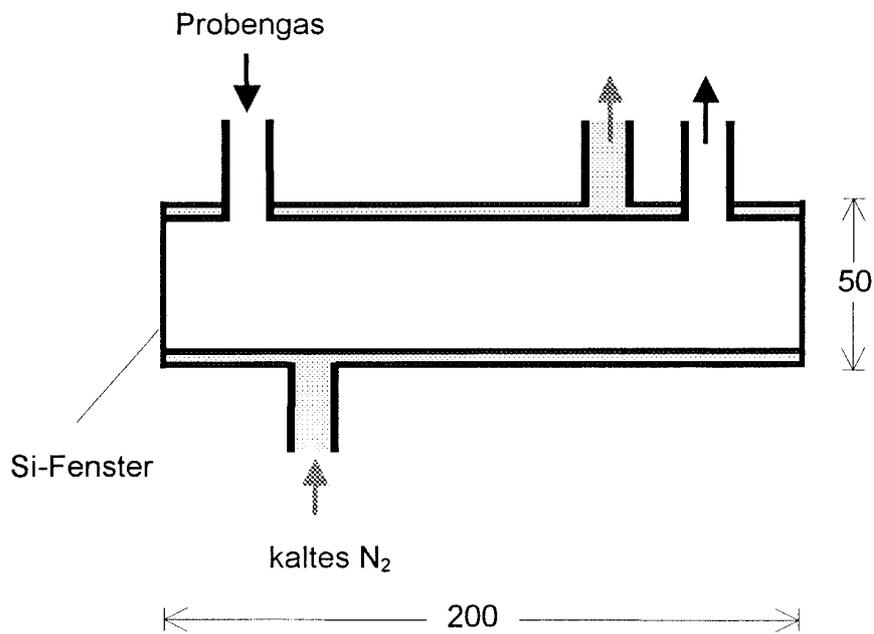


Abb. 38: (a) Kühlbare IR-Gaszelle (b) Apparat zur Herstellung eines kalten N₂-Gasstroms.

3.1.5 Vorrichtung zum Messen von Tieftemperatur-Ramanspektren

Dazu wurde ein evakuierbarer Rezipient benutzt, der vor der Optik des Ramanspektrometers (Bruker FRA 106 FT) installiert wurde (Abbildung 39). Er enthält Quarzglasfenster, die das Laserlicht in den Probenraum des Rezipienten einkoppeln. Im Probenraum befindet sich ein Zylinder aus vernickeltem Kupfer, der thermisch gut leitend über eine Indiumfolie zur Kühlung mit einem kleinen Edelstahl-Dewar-Gefäß verbunden ist. Zwischen Rezipient und Dewar-Gefäß befindet sich ein O-Ring, der mit Hochvakuumfett eingerieben ist, so daß sich das Dewar-Gefäß - und damit auch der Zylinder - gut drehen läßt. Gegenüber dem Quarzfenster für den Laserstrahl befindet sich eine Schliffverbindung, an die das Vorratsgefäß mit der zu untersuchenden Substanz angebracht wird. Durch langsames Erwärmen und vorsichtiges Öffnen des Vorratsgefäßes wird nun auf den Edelstahlzylinder, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, ein kleiner Teil der Substanz in den Rezipienten gelassen und als feste Probe auf den Edelstahlzylinder ausgefroren. Dies kann durch ein zweites Quarzfenster beobachtet werden. Durch Drehen des Dewar-Gefäßes um 180° gelangt die Probe in den Ramanlaserstrahl und kann so vermessen werden. Zur Erwärmung der Probe ist im Dewar-Gefäß eine Widerstandsheizung eingebaut, und ein PT 100 Sensor (Heraeus) dient zur Temperaturkontrolle.

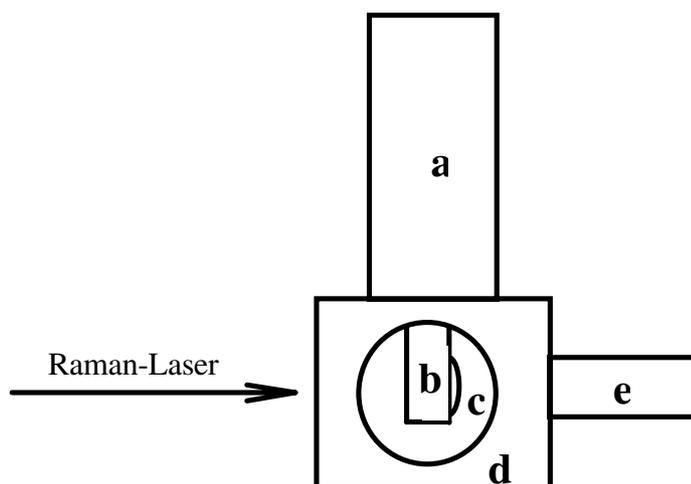


Abb. 39: Vorrichtung zur Herstellung von Tieftemperatur-Ramanproben.

a Edelstahl-Dewar-Gefäß **b** Zylinder aus vernickeltem Kupfer **c** Probe **d** Quarzglasfenster
e Schliffverbindung.

3.1.6 UV/Vis-Spektrometer

Zur Messung der UV/Vis-Spektren ist ein Gitterspektrometer mit einem 1024 Diodenarray als Detektor (Spectroscopy Instruments GmbH) eingesetzt worden. Die Beschreibung der Software und Bedienung des UV/Vis-Spektrometers ist im Anhang A wiedergegeben. Mit dem Diodenarray ist es möglich, alle 33 ms ein Spektrum zu messen. Folgende holographische Gitter standen zur Verfügung:

1. Ein Gitter mit 300 Linien/mm (Auflösung: 1 nm, Breite des ausmeßbaren Spektralbereichs: 300 nm),
2. ein Gitter mit 600 Linien/mm (Auflösung: 0,5 nm, Breite des ausmeßbaren Spektralbereichs: 150 nm),
3. ein Gitter mit 2400 Linien/mm (Auflösung: 0,1 nm, Breite des ausmeßbaren Spektralbereichs: 40 nm).

Als Lichtquellen dienten für den Bereich von ca. 185 bis 500 nm eine CLD 30 W Deuteriumlampe (Zeiss) und für den Bereich von ca. 400 bis 1000 nm eine 20 W bzw. 150 W Wolfram-Halogenlampe (Osram). Mit Hilfe von Hg/Ar-, Ne- bzw. Kr-Eichlampen (LOT) erfolgte die Kalibrierung des Spektrometers im jeweiligen Spektralbereich.

Für Gasphasenmessungen wurde zwischen Lampe und Gittermonochromator eine 10 cm lange Duranglasküvette angebracht, die mit plankonvexen Quarzlinsen (Suprasil, Heraeus) als Fenster ausgestattet war. Die Brennweite der Linsen war so ausgelegt, daß das parallele Lichtbündel aus der Lampe, das die Küvette durchquert, auf den Spalt des Monochromators abgebildet wird.

Um UV/Vis-Spektren von matrixisolierten Spezies messen zu können, stand ein achromatisches Linsensystem (Zeiss) zur Verfügung, das direkt vor das Quarzfenster des Matrix-Rezipienten plaziert wurde. Dieses System wurde mit einem Y-förmigen Quarz-Glasfaserkabel verbunden, dessen zweites Ende mit der Lichtquelle verbunden wurde, so daß Licht durch das erste Faserbündel auf den Matrixträger fällt. Das dort reflektierte Licht gelangte durch den Achromaten in das zweite Faserbündel zum dritten Ende des Y-förmigen Kabels und von dort aus ins Spektrometer.

Um die Justierung des Linsensystems am Quarzfenster des Matrix-Rezipienten zu erleichtern und die Reflexion von Licht am Quarzfenster in das Faserbündel zu verhindern, wurde ein schräggestelltes Quarzfenster konstruiert (Abbildung 40). Mit Hilfe der Rückstellfeder 4 und der Mikrometerschraube 5 kann das Linsensystem sehr genau parallel zur Flächennormalen

des Matrixträgers ausgerichtet werden. Um die Absorption durch Luftsauerstoff bei Messungen um 200 nm zu verhindern, wird das Spektrometer mit gasförmigem Stickstoff gespült.

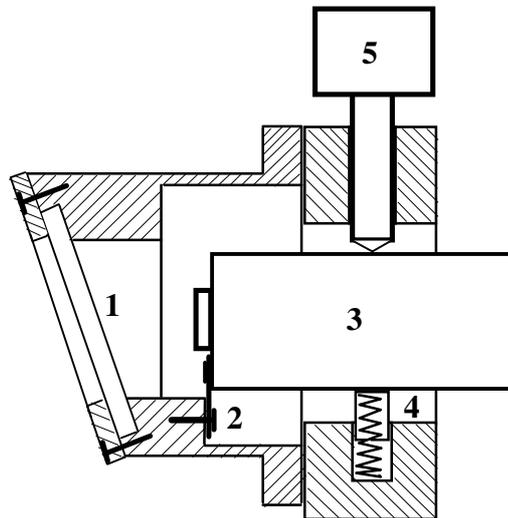


Abb. 40: Schräggestelltes Quarzglasfenster 1 mit Justageeinrichtung für das achromatische Linsensystem 3 (Blattfeder 2, Rückstellfeder 4, Mikrometerschraube 5).

3.1.7 IR- und Raman-Spektrometer

Für die Messung der IR-Spektren in der Gasphase z.B. zur Überwachung der Reinigung von BrNO_2 wurde das FTIR-Spektrometer Impact 400D der Firma Nicolet verwendet. Das Spektrometer mißt im Bereich von 4200 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} , dazu ist es mit einem DTGS-Detektor und mit einem KBr/Ge-Strahlteiler ausgestattet. Die Duranglasküvette, mit der das Spektrometer ausgestattet ist, hat eine optische Länge von 20 cm und ist mit Siliziumfenstern ($\text{Ø } 0,5\text{ mm}$), deren Oberfläche diamantbeschichtet ist, ausgestattet.

Die IR-Spektren der matrixisolierten Substanzen wurden mit Hilfe des IFS 66v FT-Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen. Dazu wurde das Spektrometer mit einer Reflektoroptik ausgestattet. Es ist mit einer SiC-Globar als Lichtquelle ausgerüstet. Zur Einkopplung des IR-Strahls in den Rezipienten der Matrixapparatur wurde ein CsI-Fenster verwendet. Zur Messung der IR-Spektren im Wellenzahlbereich von 5000 bis 400 cm^{-1} war das Spektrometer mit einem DTGS-Detektor und einem Ge/KBr-Strahlteiler ausgestattet. Die IR-

Spektren der Matrices wurden mit einer Auflösung von 0,3 bzw. 1,3 cm^{-1} und mit 128 Scans aufgenommen. Im Spektralbereich von 500 bis 200 cm^{-1} war das Spektrometer mit einer 6 μm dicken Mylar-Folie als Strahlteiler und einem DTGS-Detektor mit CsI-Fenster ausgerüstet. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 0,3 cm^{-1} und 32 Scans aufgenommen.

Für die hochaufgelösten IR-Messungen stand das Bruker IFS 120 HR FTIR-Spektrometer des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Hannover zur Verfügung. Es war ausgerüstet mit einer Globarquelle, einem CaF_2 -Strahlteiler und einem MCT bzw. InSb/MCT-Sandwich-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wurde. Der Spektralbereich, in dem gemessen wurde, war mit einem CaF_2 -Strahlteiler und einem optischen Filter auf 1000 - 2000 cm^{-1} eingeschränkt worden.

Zur Registrierung der Ramanspektren wurde das Bruker FRA 106 FT-Ramanspektrometer verwendet. Als Lichtquelle für die Anregung der Ramanstreuung diente ein Nd:YAG-Laser (ADLAS, DPY 301) mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} .

3.1.8 Massenspektrometer

Zur Untersuchung des BrNO_2 wurde ein Massenspektrometer MAT 112-S mit einer Ionisationsenergie von 70 eV und einer Auflösung von 1 : 800 verwendet. Das BrNO_2 wurde dabei in einem Vorratsgefäß aufbewahrt, das mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt wurde. Durch langsames Auftauen gelangte dann etwas BrNO_2 in den Ionisationsraum des Spektrometers und wurde vermessen.

Für die Untersuchung des BrCl wurde das Quadrupol-Massenspektrometer QMS 311, der Firma Balzers verwendet. Die Ionisierungsenergie dieses Spektrometers kann zwischen 10 und 100 eV eingestellt werden. Es hat ein Auflösungsvermögen von 1 : ≥ 180 bei Massen bis 100 amu und 1 : 300 bei Massen bis 300 amu.

3.2 Synthese der verwendeten Substanzen

3.2.1 Reinigung und Trennung von Substanzen im Vakuum

Zur Reinigung und Trennung von Substanzen wird die Methode der fraktionierenden Kondensation im Vakuum verwendet. Dazu wird das zu trennende Gemisch im dynamischen Vakuum nacheinander durch die drei U-Rohrfallen D, C und B der Vakuumapparatur nach Abbildung 31 geleitet. Die Kühlfalle D wird auf eine Temperatur gekühlt, bei der die zu reinigende Substanz einen Dampfdruck von etwa 5 mbar hat. Die Falle C wird auf eine Temperatur gebracht, bei der ihr Dampfdruck etwa 0,5 mbar beträgt. Und die Falle B wird mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt. Bei dieser Temperaturanordnung sammelt sich die reine Substanz in der mittleren U-Rohrfalle C, denn einige Gramm einer Substanz mit einem Dampfdruck von 5 mbar werden innerhalb von Minuten durch die Apparatur transportiert, während es Stunden dauert, wenn sie einen Dampfdruck von 0,5 mbar aufweisen. Mit dieser Methode kann eine gute Trennung erzielt werden, wenn die zu diesen Dampfdrücken zugehörigen Temperaturen der Substanzen mehr als 30 K auseinanderliegen. Sind sie dagegen weniger als 10 K auseinander, so erfolgt nur eine unvollständige oder keine Trennung. Als Kühlmittel dienen folgende Substanzen:

Ethanol	0 bis -110°C ,
Trockeneis / Ethanol	-78°C ,
Methylcyclohexan	-110 bis -130°C ,
Isopentan	-130 bis -160°C ,
Sauerstoff (fl.)	-183°C ,
Argon (fl.)	-186°C ,
Stickstoff (fl.)	-196°C .

Aus Sicherheitsgründen sollte beim Kühlen von explosiven, stark oxidierenden Substanzen CCl_3F eingesetzt werden.

3.2.2 Lagerung der Substanzen

Zur Lagerung instabiler und gasförmiger Substanzen werden diese in Glasampullen eingeschmolzen, die dann in Lager-Dewar-Gefäßen (Cryoson, ABR-41) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufbewahrt werden. Um diese Substanzen wieder in eine Vakuumapparatur einschleusen zu können, wird ein Ampullenschlüssel nach Gombler und Willner [109], wie ihn die Abbildung 41 zeigt, verwendet.

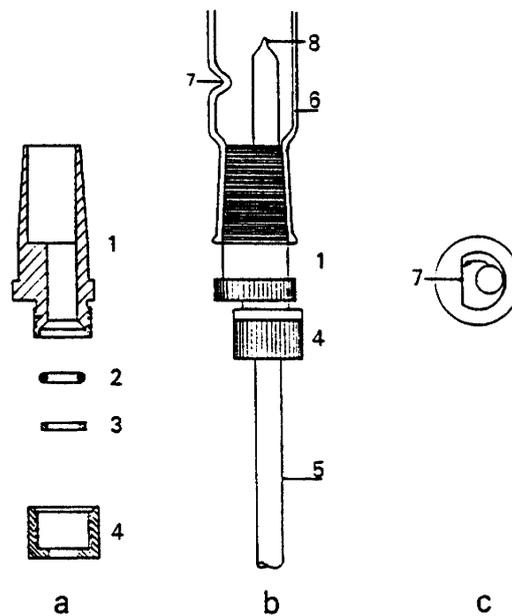


Abb. 41: Ampullenschlüssel nach Gombler und Willner [109].

a 1 Edelstahlschliff NS 14,5 / 28 2 O-Ring 3 Druckring 4 Überwurfmutter;

b 1 und 4 siehe a 5 Anschlußrohr 6 Übergangsstück zur Vakuumapparatur 7 Einbuchtung
8 Abschmelzstelle;

c 7 siehe b.

3.2.3 Synthese von Ozon

Sicherheitshinweis: Ozon neigt insbesondere bei Anwesenheit organischer Stoffe zur Explosion, deshalb sollte man nur einige Millimol für Experimente verwenden.

Ozon wurde in einem Ozonisator Modell 301 (Sander) hergestellt und anschließend in einer Falle, gekühlt mit flüssigem Sauerstoff (-183°C), ausgefroren. Es wurde flüssiger Sauerstoff, anstatt flüssigem Stickstoff, zur Kühlung verwendet, um zu verhindern, daß große Mengen an Sauerstoff in die Ozonprobe hineinkondensieren. Anschließend wurde die Probe unter Vakuum in eine Falle, die mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühlt wurde, einkondensiert und der in ihr enthaltene Sauerstoff abgepumpt.

Isotopisch angereichertes Ozon ($^{18}\text{O}_3$) wurde mit Hilfe der in Abbildung 42 gezeigten Glasapparatur aus $^{18}\text{O}_2$ (99,5 Atom-% ^{18}O , Chemotrade) hergestellt. Dazu wurde diese Apparatur (Volumen etwa 60 mL) mit einer Vakuumlinie (Volumen etwa 100 mL) verbunden. Durch die elektrische Heizung (b) (200°C) wurde dafür gesorgt, daß der markierte Sauerstoff (etwa 500 mbar) in der Apparatur durch Konvektion im Kreis strömt, so daß er an den konzentrisch angeordneten Elektroden (c), zwischen denen eine Feldstärke von 20 kV/cm herrschte, vorbeiströmen mußte, und aufgrund einer stillen Entladung zu Ozon reagierte. Das entstandene Ozon wurde ständig bei (d) durch Kühlen mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren. Die Umwandlung des Sauerstoffs konnte durch den Druckabfall ständig beobachtet werden. Nach einer Zeit von etwa 3 Stunden haben sich etwa 2 mmol $^{18}\text{O}_3$ gebildet. Der restliche Sauerstoff konnte mit Hilfe eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Molekuarsiebs (5 \AA) zurückgewonnen werden.

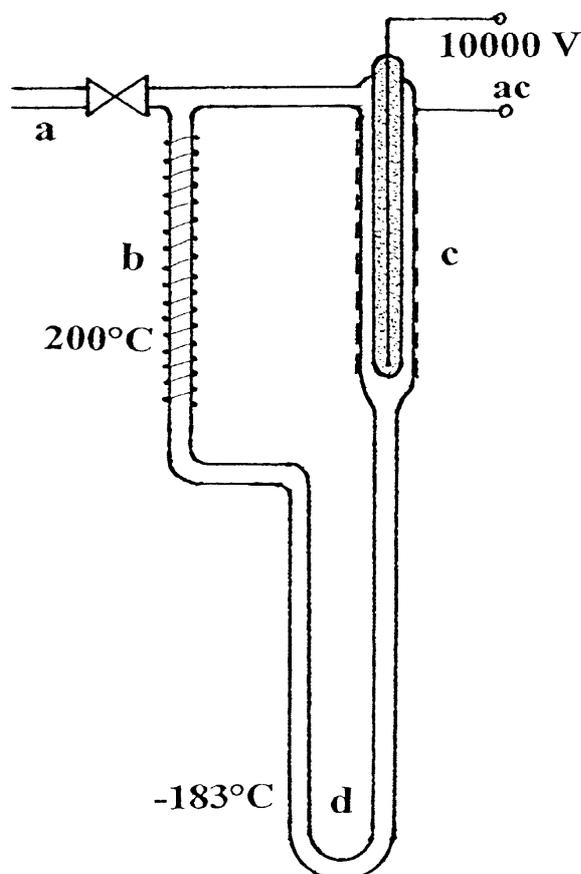


Abb. 42: Glasozonisator für die Synthese von isotopisch angereichertem Ozon ($^{18}\text{O}_3$): **a** Verbindung zur Vakuumapparatur **b** Elektrische Heizung **c** Elektrisches Feld zwischen den konzentrisch angeordneten Elektroden **d** U-Rohrfalle.

3.2.4 Synthese von ^{15}NO

Um isotoopenmarkiertes Stickstoffmonoxid (^{15}NO) herzustellen, wurde wie folgt vorgegangen: In einem 250 mL Rundkolben mit einem 10 mm PTFA-Ventil wurden 688 mg $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ (8 mmol) (> 99 Atom-% ^{15}N , Isotec) und 15 g Quecksilber (75 mmol) (Riedel-de Haën) abgefüllt und an einer Vakuumapparatur evakuiert. Anschließend wurde durch das Ventil 10 g 80 %ige Schwefelsäure so eingelassen, daß keine Luft eindringt. Der Kolben wurde anschließend solange geschüttelt, bis sich die braunen $^{15}\text{NO}_2$ -Dämpfe entfärbten. Schließlich wurde, nachdem der

Kolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, an der Vakuumapparatur der entstandene Stickstoff abgepumpt und das restliche Gas durch eine -100 und eine -196°C U-Rohr-Kühlfalle geleitet. In der -196°C -Falle sammelte sich das ^{15}NO . Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis kein ^{15}NO mehr entstand (Ausbeute etwa 90 %). Das gebildete Gas enthielt noch etwas $^{15}\text{N}_2\text{O}$. Diese Synthese beruht auf der Reduktion der gebildeten Salpetersäure durch Quecksilber zu ^{15}NO .

3.2.5 Synthese des BrNO und Br^{15}NO

Um Nitrosylbromid herzustellen, wurde ein trockener evakuierter Rundkolben mit einem Volumen von 250 mL mit 150 mbar Brom (1,5 mmol) und 320 mbar Stickstoffmonoxid (3,2 mmol) gefüllt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 30 min bei 20°C wurden die entstandenen Produkte im Vakuum durch U-Rohrfallen geleitet - gekühlt auf -65 , -120 und -196°C . In der -120°C kalten Falle sammelten sich etwa 2,4 mmol reines BrNO (Ausbeute etwa 80 %). Um Br^{15}NO herzustellen wurde genauso vorgegangen.

3.2.6 Synthese von BrNO_2 , $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$, $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$ und BrN^{18}OO

Um die ersten Untersuchungen zum BrNO_2 durchführen zu können, wurden die Proben am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung zunächst nach folgender Methode synthetisiert [39, 49, 69]: Ein mit Helium verdünnter Nitrylchlorid-Gasstrom wurde durch einen Flußreaktor geleitet, an dessen inneren Wänden eine wäßrige Lösung von NaBr (Konzentration etwa $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L) hinunterlief. Um den Wasserdampfdruck niedrig zu halten, ist auf 2°C gekühlt worden. Anschließend wurde dieser Gasstrom zunächst durch eine -60°C kalte Kühlfalle geleitet, um mitgeführtes Wasser abzutrennen, und schließlich in einer -155°C kalten Falle (gekühlt mit Isopentan) gesammelt. Danach wurde dieses Rohprodukt mit Hilfe fraktionierender Kondensation im Vakuum (Temperaturen der Kühlfallen: -196°C , -125°C und -90°C) aufbereitet. Dabei sammelte sich BrNO_2 in der -125°C kalten Falle, restliches ClNO_2 in der -196°C kalten Falle und N_2O_4 bzw. Br_2 in der -90°C kalten Falle. Die Reinigung wurde IR-spektroskopisch überwacht, indem etwas von dem Probenmaterial in die mit der Vakuumapparatur verbundenen IR-Gasküvette hineingelassen und mit dem Impact 400D

FTIR-Spektrometer (Nicolet) vermessen wurde. Auf diese Weise konnte ein Reinheitsgrad von etwa 95 % erzielt werden.

Die neu entwickelte Synthese des Nitrylbromids ist nachfolgend beschrieben: In einen trockenen evakuierten Kolben (250 mL), der an einer Vakuumapparatur angeschlossen ist, werden bei Raumtemperatur etwa 10 mbar Ozon (0,1 mmol) eingefüllt. Die Vakuumapparatur wird nun mit ca. 50 mbar Nitrosylbromid gefüllt, wovon man etwa 0,07 mmol in den Kolben hineinströmen ließ. Das Einströmen muß sehr langsam erfolgen, da sich das Ozon unter Lichterscheinung zersetzen kann (etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$). Nach etwa 5 min Reaktionszeit wurde das entstehende Gasgemisch aufgetrennt. Die Auftrennung erfolgte durch fraktionierende Kondensation. Dazu wurde das Gasgemisch durch zwei mit Methylcyclohexan gekühlte Fallen ($-90, -125^\circ\text{C}$) und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle (-196°C) geleitet. In der Falle, die auf -90°C gekühlt war, sammelten sich N_2O_5 und etwas nichtumgesetztes BrNO , in der auf -125°C gekühlten Falle wurde über 90 % reines gelbliches Nitrylbromid ausgefroren und in der -196°C -Falle blieb überschüssiges Ozon zurück. Ozon wurde im Überschuß eingesetzt, um NO oder NO_2 schnell zu schwerer flüchtigem N_2O_5 zu oxidieren. Die Ausbeute beträgt bezogen auf Nitrosylbromid etwa 60 %. Die Synthese der Spezies $\text{Br}^{15}\text{NO}_2$, $\text{BrN}^{18}\text{O}_2$ und BrN^{18}OO erfolgte analog mit Br^{15}NO und O_3 bzw. mit BrNO und $^{18}\text{O}_3$.

3.2.7 Synthese von BrCl

Um Bromchlorid herzustellen, wurden in einem 250 mL Kolben unter Vakuum jeweils etwa 100 mbar Chlor und Brom gemischt. Nach etwa einer halben Stunde wurde dieses Gemisch durch fraktionierende Kondensation (Kühlfallentemperaturen: $-196, -83$ und -64°C) in seine Bestandteile zerlegt. In der mittleren Kühlfalle sammelte sich das reine orangefarbene BrCl [125].

3.2.8 Synthese von Cl_2O

87 g HgO (0,4 mol) wurden in einen 500 mL-Glaskolben mit 10 mm Glasventil und PTFE-Spindel gefüllt. Nach Evakuieren des Kolbens wurde 1 g Cl_2 (14 mmol) eingefüllt. Nachdem

der Kolben etwa 20 min geschüttelt worden war, wurden die entstandenen Produkte durch fraktionierende Kondensation (Kühlfallentemperaturen: -196 , -120 und -100°C) aufgetrennt. Das reine Cl_2O sammelte sich in der auf -120°C gekühlten Falle [141].

3.2.9 Synthese von ClONO_2

In einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem Volumen von 50 mL wurden 23 g (0,07 mol) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vorgelegt. Nachdem der Reaktor evakuiert worden war, wurden 5 g ClF (0,09 mol) zum $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hinzugegeben, während der Reaktor mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt wurde. Anschließend wurde der Reaktor mit Trockeneis auf -78°C gekühlt und so über Nacht aufbewahrt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 24 Stunden bei -78°C wurden die Produkte mit fraktionierender Kondensation aufgetrennt (Kühlfallentemperaturen: -196 , -95 und -70°C). Das reine Produkt sammelte sich in der -95°C -Falle [142].

3.2.10 Synthese von BrONO_2

Ein 25 mL-Rundkolben wurde an einer Vakuumapparatur mit 4,3 g ClONO_2 (0,044 mol) und 2,6 g (0,0016 mol) Br_2 gefüllt. Dann wurde der Kolben an einem Rückflußkühler und Blasen-zähler - gefüllt mit konz. H_2SO_4 - angeschlossen. Während der Kolben auf 0°C und der Rückflußkühler auf -20°C gekühlt worden waren, wurde sein Inhalt mit einem PTFE-beschichteten Rührstab 12 Stunden lang gerührt. Die Produkte wurden anschließend mit fraktionierender Kondensation gereinigt (Kühlfallentemperaturen: -196 , -60 und -30°C). Das reine BrONO_2 sammelte sich in der -60°C -Falle [143].

3.2.11 Synthese von Br_2O_5

In einer gut getrockneten (z. B. durch Ausheizen) U-Rohrfalle, gekühlt auf -80°C , wurden 5 mg Brom (0,06 mmol) in 20 mg CH_2Cl_2 (0,25 mmol) gelöst. Diese Lösung wurde mit einem Überschuß an Ozon behandelt. Nach etwa sechs Stunden fiel ein weißer Niederschlag aus. Das

Lösemittel wurde nun abgepumpt und die U-Rohrfalle mit der Matrixapparatur verbunden [118].

3.2.12 Synthese von ClNO_2

Ein 100 mL-Dreihalsrundkolben, ausgerüstet mit einem Tropftrichter und einem Thermometer, wurde mit 47 g wasserfreier Salpetersäure (0,75 mol) gefüllt. Bei 0°C werden 87 g Chlorsulfonsäure (HSO_3Cl , 0,75 mol) langsam über drei Stunden hinweg zur Salpetersäure getropft, währenddessen wird die vorgelegte Salpetersäure mit einem Magnetprüher mit PTFE-beschichteten Rührstab gerührt. Die gasförmigen Produkte wurden in einer auf -183°C gekühlten Falle gesammelt. Anschließend wurde das Produktgemisch im Vakuum mit fraktionierender Kondensation (Kühlfallentemperaturen: -196 , -125 und -100°C) getrennt. Das reine Produkt wurde in der -125°C -Falle gesammelt [141].

3.2.13 Synthese von OCIO

Aus einem auf -65°C gekühlten Reservoir, wurde ein Chlorgasstrom bei einem Druck von 200 mbar entnommen. Dieser Gasstrom wurde durch eine mit NaClO_2 gefüllte Kolonne ($\varnothing = 20$ mm, $l = 400$ mm), die in einem Glasreaktor angebracht war, geleitet. Die Produkte wurden in einer auf -196°C gekühlten Falle gesammelt und anschließend mit fraktionierender Kondensation (Kühlfallentemperaturen: -196 , -100 und -60°C) getrennt. Nachfolgend wurde das Produkt noch durch fraktionierendes Verdampfen gereinigt. Das reine Produkt sammelte sich in der -100°C -Falle [141].

Anhang A: Beschreibung der Software und Bedienung des UV/Vis-Spektrometers (SI)

In diesem Anhang erfolgt eine kurze Beschreibung der Bedienung der Hard- und Software des UV/Vis-Spektrometers der Firma (Spectroscopy Instruments SI). Insbesondere der Umgang mit dem Programm O-SMA (OPTICAL SIMULTANEOUS MULTICHANNEL ANALYSIS) wird beschrieben. Für tieferegehende Informationen siehe [147].

A.1 Grundlagen der Bedienung der Benutzeroberfläche

Nach Aufruf des UV/Vis-Programms von O-SMA (Version 2.4) durch Eingabe von UV und bestätigen mit Return erscheint die folgende Menüleiste:

```
Init RUn REalti List EDit Disk Graphic DAta OPtion SPecia SHell ENd
```

Die hier unterstrichenen Buchstaben in der Menüleiste sind im Programm rot hervorgehoben. Durch Eingabe dieser hervorgehobenen Buchstaben und anschließender Bestätigung mit Return () , lassen sich die hinter den Befehlen der Menüzeile verborgenen Pulldown-Menüs öffnen (z. B. RU und). Das Öffnen von Pulldown-Menüs kann auch durch Anklicken der Menüleistenbefehle mit der rechten Maustaste erfolgen. Alle Eingaben, die in ein solches Pulldown-Menü erfolgen, müssen mit Return bestätigt werden. Alle Pulldown-Menü-Eintragungen müssen zum Schluß durch gleichzeitiges Drücken der Return- und der Steuerungstaste bestätigt werden. Dadurch wird das Pulldown-Menü verlassen und die Eintragungen werden wirksam. Ein Pulldown-Menü kann auch mit der Escape-Taste verlassen werden, ohne daß die Eintragungen wirksam werden.

A.2 Wechsel des Gitters

Zunächst wird nach Öffnen der Wasserkühlung die Kamerakühlung für das 1024 Diodenarray eingeschaltet. Dann wird die Detektorkontrolleinheit eingeschaltet. Wenn die Kamera ausreichend gekühlt wird, leuchtet die Diode der Cooling-Anzeige der Detektorkontrolleinheit grün, sonst rot. Dann muß die Monochromatorsteuerung mit der Mausschnittstelle des Computers

verbunden und die Stromversorgung des Monochromators eingeschaltet werden. Nach Einschalten des Monochromators leuchtet sein Display und zeigt das Wort INITIALIZING. Nach ein paar Minuten erscheint auf dem Display folgende Anzeige:

```

WAVELENGTH = 0000.0 nm
GRATING #1   2400 g/mm
SCAN RATE = 100 nm/min
COMPUTER CONTROL
  
```

Dadurch wird angezeigt, daß das Gitter mit 2400 Linien/mm eingestellt ist und über den Computer der Gitterwechsel erfolgen kann. Das 2400er-Gitter wird immer nach Einschalten des Monochromators eingestellt. Als Beispiel soll das Gitter mit 300 Linien/mm im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm eingestellt werden: Dazu muß in das Menü Option mit OP und Return gewechselt werden und anschließend in das Untermenü Step mit S und Return. Man kann auch direkt mit O_S und das Untermenü Step aufrufen. Es erscheint dann folgendes Menüfenster:

```

Setup
Position
  
```

Zunächst wird Setup mit S und aufgerufen und dann Position mit P und . Das folgende Menüfenster erscheint:

```

Position      : 350.
Speed (nm/min) : 100.
Grating       : 300.
  Automove    : NO
  +/-Delta    : 0.
Excitation    : 0.
  
```

Dann werden die Werte für die Position, das ist die Mitte des zu messenden Spektralbereichs, also 350 nm, und für Grating, also 300 für das 300er-Gitter eingetragen und jeweils mit Return bestätigt. Das Menüfenster wird mit Strg + verlassen. Anschließend erscheint eine Warnung, die mit YES bestätigt werden kann, falls ein Laser als Lichtquelle verwendet wird und dieser ausgeschaltet ist. Anschließend kann man auf dem Display des Monochromators verfolgen, wie die vorgegebenen Werte eingestellt werden. Nachdem auf dem Monochromator-Display die folgenden Werte angezeigt werden, sollte man die Monochromatorsteuerung ausschalten um das Gitter nicht mehr zu verändern.

```

WAVELENGTH = 350.0 nm
GRATING #1   300 g/mm
SCAN RATE = 100 nm/min
COMPUTER CONTROL
  
```

A.3 Aufnahme eines Spektrums

Um ein Spektrum aufzunehmen, wird wie folgt vorgegangen: Zunächst wird das Init-Menü mit und geöffnet. Es erscheint folgendes Fenster:

Experiment	: SPEK01
Exposure units	: 10
Timing mode	: FREE-RUN
Trigger mode	: DISABLED
Fast accumulation	: 1
Asyn. accumulation	: 1
Averaging	: NONE
Fast sequential	: 1
Skipped scans	: 0
Start Inc at Scan #	: 0
Asyn. sequential	: 1

Vor der Messung des ersten Spektrums einer Meßserie wird der Dunkelstrom des Diodenarray gemessen und unter dem Namen bak abgelegt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Dunkelstromschwankungen möglichst schmal sind. Außerdem soll die Zahl der Exposure-Units, mit der der Dunkelstrom gemessen wird, genau so groß sein, wie bei der Messung der nachfolgenden Spektren.

Unter Experiment wird der Name des Spektrums (z. B. SPEK01, für Dunkelstrom z. B. bak) eingetragen. Dann wird die Anzahl der Exposure Units (z.B. 10) eingegeben, wobei eine Exposure Unit 33 ms andauert. Diese muß so gewählt werden, daß der Detektor (Diodenarray) nicht übersteuert, aber dessen Intensitätsbereich gut ausgenutzt wird. Alle Eingaben wieder mit Return bestätigen und Menüfenster mit + verlassen.

Dann wird das RUN-Menü aufgerufen (mit RU und), das wie folgt aussieht:

Experiment	: SPEK01
Background	: bak
Algorithm	: NONE
AutoStart	: YES
Graphic	: SPEC
Repeat	: 1000
Timestep	: 0.033
Storage	: NO
Datafile	:

Dort wird der Name des Spektrums (SPEK01) unter Experiment eingetragen. Unter Background wird der Name des zuvor aufgenommenen Dunkelstromspektrums (bak) eingetragen. Die Zahl der Wiederholungen für eine Messung wird unter Repeat angegeben (z.B. 1000). Ist unter Storage NO eingetragen, so werden die Spektren nur im RAM des Computers abgelegt und

gehen verloren, wenn sie nicht abgespeichert werden. Unter Datafile wird der Dateiname, unter dem das Spektrum abgespeichert werden soll, angegeben. Alle Eintragungen wieder mit Return bestätigen, und die Tastenkombination **Strg** + **↵** schließt das Fenster und startet die Messung. Eine Messung kann jederzeit mit der Escape-Taste abgebrochen werden.

A.4 Abspeichern, Einlesen und Exportieren von Spektrendateien

Um ein Spektrum aus dem RAM-Speicher des Computers auf die Festplatte zu speichern, muß zunächst der DOS-Pfad, unter dem das Spektrum abgelegt werden soll, festgelegt werden. Diese Festlegung gilt dann solange, bis sie geändert wird. Dazu muß man unter dem **D**isk-Menü den Punkt **S**etdrive auswählen. Durch Eingabe von **DI** und **↵** gelangt man in das Menü **D**isk:

```
Write
Read
ERase
Delete
Setdrive
Import
EXport
```

Dann weiter mit **S** und **↵** zum Menüpunkt **S**etdrive oder direkt mit **DI_S** und **↵**. Anschließend erscheint folgendes Fenster:

```
Drive: C:\UV\CARBONYL\
```

In ihm ist der Pfad (z. B. C:\UV\CARBONYL\), unter dem die Spektren abgespeichert werden, eingetragen.

Die Spektren können nun mit **W** und **↵** (direkt mit **DI_W** und **↵**) abgespeichert werden. Dazu erscheint folgendes Fenster:

```
Experiment: SPEK01
Data file  :
```

Nach Betätigen der Return-Taste wird der Name, der unter Experiment angegeben ist, als Dateiname übernommen. Das Spektrum wird nun nach gleichzeitiger Betätigung der Steuerungs- und der Return-Taste unter dem Namen SPEK01.SPP unter dem oben genannten Pfad abgespeichert. Durch Aufrufen des Untermenüpunktes **R**ead können Spektren in das Programm eingelesen werden:

Data file	: SPEK01
Experiment	:
First Scan	: 1
Last Scan	: 0

Durch Betätigen der Return-Taste wird der Dateiname, der unter Datafile eingetragen ist als Name des Experiments übernommen. Durch Betätigen der Tastenkombination **Strg** + **↵** wird schließlich das Spektrum ins Programm geladen.

Man kann nun auch zur weiteren Auswertung ein Spektrum ins ASCII-Format exportieren. Dazu wird einfach der Untermenüpunkt **EX**port aufgerufen:

Experiment	: SPEK01
Ascii file	:
Conversion	: WAVELENG

Durch Betätigen der Return-Taste wird wieder der Experiment-Name als Asciifile-Name übernommen. Unter Conversion wird durch Angabe von WAVELENG festgelegt, daß die ASCII-Datei die Liste der Wellenlängen mit den zugehörigen Extinktionen enthält. Durch betätigen von **Strg** + **↵** wird die Datei als SPEK01.ASC exportiert.

Um sich die Liste aller gespeicherten Dateien anzeigen zu lassen, muß man das Menü **L**ist aufrufen:

E xperiments
D atafiles
A sciifiles
F astaccess
M acro commands
C ontrol experiment
P lasma control

Durch Eingabe von E und **↵** wird die Liste im RAM-Speicher vorhandener Spektren angezeigt. Mit D und **↵** oder A und **↵** werden die Listen der Spektren auf Festplatte bzw. der ASCII-Dateien angezeigt. Auch diese Untermenüpunkte können wieder direkt aus dem Hauptmenü mit L_E und **↵** usw. aufgerufen werden.

A.5 Ausrechnen von Spektren

Da das Lampenspektrum (Background) und das Probenspektrum getrennt aufgenommen werden, müssen beide noch nach dem Lambert-Beerschen Gesetz miteinander verrechnet werden. Dazu wird das Menü Data aufgerufen:

C	Constant
T	Wospc
U	Unitary
W	Waveleng
S	Tatistik
A	Absorb
G	Group
S	Mooth
I	nt/time
D	daextr

Der Untermenüpunkt Absorb, aufgerufen mit A und  bzw. direkt aus dem Hauptmenü mit DA_A und , führt die Umrechnung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz durch. Dazu muß in das folgende Fenster unter Raw Data die Bezeichnung des Probenspektrums (SPEK01) und unter Solvent die Bezeichnung des Lampenspektrums (L) eingetragen werden. Unter Result wird die Bezeichnung des ausgerechneten Spektrums (ASPEK01) angegeben. **Sehr wichtig ist, daß /f hinter den Namen des ausgerechneten Spektrums angehängt wird, sonst werden die Spektren nicht mit Gleitkomma-Arithmetik berechnet!**

Raw Data	: SPEK01
Result	: ASPEK01/f
Solvent	: L

Auch diese ausgerechneten Spektren sind nur im RAM-Speicher abgelegt und müssen wie oben beschrieben noch auf Festplatte oder Diskette gespeichert werden.

A.6 Anzeigen von Spektren

Um Spektren, die sich im RAM-Speicher befinden, anzeigen zu lassen, ist das Menü Graphic mit G und  aufzurufen:

<u>S</u> ingle
<u>R</u> ange
<u>M</u> ultiple
<u>C</u> ursor
<u>3</u> d
<u>W</u> indow
<u>T</u> ext
<u>L</u> abelpeak
<u>P</u> lot
<u>D</u> ump
<u>F</u> ormfeed

Mit S und  oder direkt mit G_S und  wird der Untermenüpunkt Single aufgerufen und das folgende Fenster erscheint:

Experiment	: SPEK01
Window	: 1
Color	: RED

Die Eintragungen zeigen an, daß das Spektrum SPEK01 in Fenster 1 in der Farbe rot nach Betätigen der Tastenkombination  +  dargestellt wird. Mehrere Spektren in einem Fenster kann man mit dem Menüunterpunkt Multiple darstellen, der durch M und  oder durch G_M und  aufgerufen wird. Dann erscheint ein solches Fenster wie das oben mit dem Namen des darzustellenden Spektrums. Durch  +  werden die Eintragungen wirksam, und mit M und  kann nun das nächste Fenster dieser Art aufgerufen werden, wo dann das nächste darzustellende Spektrum eingetragen ist. Dies wird auch wieder durch gleichzeitiges Drücken der Steuerungs- und der Return-Taste bestätigt usw.

Den Bereich, der dargestellt werden soll, kann man durch Aufrufen des Untermenüpunkts Range festlegen. Es erscheint das folgende Fenster:

High Intensity	: 0.
Low Intensity	: 0.
Low pixel	: 1
High pixel	: 1024
Scaling	: WAVELENG

Die 0., die unter High Intensity und Low Intensity eingetragen sind, veranlassen das Programm, ein Spektrum von der kleinsten bis zur größten in ihm auftretenden Intensität darzustellen. Der Wellenlängenbereich wird in Pixel von 1 bis 1024 dargestellt. Durch Verändern dieser Werte ist der Darstellungsbereich frei wählbar. Nach gleichzeitiger Betätigung der Steuerungs- und Return-Taste werden die Eintragungen ausgeführt.

Den Cursor des Programms kann man durch Aufrufen des Menüunterpunkts Cursor anzeigen lassen. Diesen Cursor kann man mit den Pfeiltasten (\leftarrow und \rightarrow) im Spektrum hin und her bewegen. Gleichzeitig erscheint mit dem Aufrufen des Cursors die folgende Menüzeile:

<u>R</u> egion	<u>M</u> ax	<u>A</u> ll	<u>S</u> tat	+ <u>3</u> d	- <u>3</u> d	<u>T</u> oggle	<u>C</u> ursor	+ <u>W</u> ind	- <u>W</u> ind
----------------	-------------	-------------	--------------	--------------	--------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Durch Aufrufen des Menüpunktes Region kann man einen bestimmten Bereich im Spektrum auswählen. Das folgende Fenster erscheint:

Start pix	: 3
End pix	: 510
High Intensity	: 12556.
Low Intensity	: 0.

Alle Eintragungen in das Fenster müssen wieder mit \downarrow bestätigt werden. Die aktuelle Cursor-Position kann mit dem Menüpunkt Cursor abgefragt werden.

A.7 Eichen des Spektrometers

Um ein gutes Spektrum zu erhalten, muß jedem Pixel des Diodenarrays eine Wellenlänge zugeordnet werden. Dazu gibt es Eichlampen gefüllt mit Kr-, Ne-Gas oder Hg-Dampf, deren Emissionsspektren aufgenommen werden können. Die Emissionslinien dieser Pen-Ray-Spektrallampen (L.O.T. GmbH) sind abgebildet und auf 0,01 nm angegeben. Die für den auszumessenden Bereich geeignete Spektrallampe wird nun an das zugehörige Netzgerät (Modell 6000 L.O.T. GmbH) angeschlossen und ein Spektrum, wie oben beschrieben, aufgenommen. Bei der Aufnahme des Spektrums sollte die Öffnung des Eintrittsspalts so gering wie möglich sein, damit die Auflösung nicht zu klein wird. Für den Bereich 200 bis 500 nm ist die Hg-Spektrallampe am besten geeignet. Nun werden drei möglichst weit auseinanderliegende Emissionslinien ausgewählt und deren Wellenlängen, die aus den Abbildungen der Lampenspektren

zu entnehmen sind, die entsprechenden Pixel zugeordnet. z.B.:

253,65 nm \cong Pixel 177

365,02 nm \cong Pixel 551

435,84 nm \cong Pixel 789

Beim 300er-Gitter mit der Auflösung 1 nm fallen etwa 3 Pixel auf 1 nm (1024/300). Nun kann es vorkommen, daß der Schwerpunkt einer Emissionslinie nicht mit einer Pixelposition zusammenfällt, sondern z. B. genau zwischen zwei Pixelpositionen fällt. Dann muß z. B. der links vom Schwerpunkt befindlichen Pixelposition die Wellenlänge des Schwerpunkts der Linie vermindert um 0,15 nm zugeordnet werden, denn der Abstand zwischen zwei Pixel beträgt etwa 0,3 nm und der Linienschwerpunkt halbiert diesen gerade.

Wenn nun alle Pixel zugeordnet sind werden sie im Untermenüpunkt Wavelength des Pull-down-Menüs DAta eingetragen. Nach Eingabe von DA_W und erscheint folgendes Fenster:

Experiment	: HgL
Inputunit	: NM
Low pixel	: 177
Low wave	: 253.65
High pixel	: 789
High wave	: 435.84
Excitation	: 1.
System set	: YES

Unter Experiment ist der Name des Eichlampenspektrums eingetragen, hier HgL. Die Inputunit ist nm. Nun werden die Werte für Low pixel (177) und Low wave (253.65) und für High pixel (789) und High wave (435.84) eingetragen. Bei Systemset wird YES eingegeben. Wichtig ist, daß jede Eingabe mit Return bestätigt wurde! Beim Untermenüpunkt Order betätigt man gleichzeitig die Steuerungs- und die Return-Taste und gelangt so zum folgenden Fenster:

3. Pixel	: 551
wave	: 365.02
4. Pixel	:
wave	:
5. Pixel	:
wave	:
6. Pixel	:
wave	:
7. Pixel	:
wave	:

Dort werden dann die beiden mittleren Werte 551 und 365.02 eingetragen und das ganze wieder mit + bestätigt. Um die so durchgeführte Zuordnung zwischen Wellenlängen und Pixelpositionen zu bestätigen, sollte man ein weiteres Eichlampenspektrum aufnehmen und an anderen Emissionslinien überprüfen, ob die Zuordnung stimmt.

A.8 Verlassen des Programms

Das Programm wird mit EN und Return verlassen, wenn man die folgende Warnung mit YES bestätigt:

On leaving POSMA all RAM data will be lost. EXIT?: NO

Nach Verlassen des Programms wird noch darauf hingewiesen, daß das Kühlwasser für die Kamera und der Stickstoff zum Spülen des Spektrometers noch nicht abgeschaltet sind.

Anhang B: Eingabedateien für die Symmetriekraftfeldberechnungen mit ASYM20

Im folgenden Abschnitt werden die Eingabedateien der letzten Iteration für das Programm ASYM20 der Symmetriekraftfeldberechnungen für BrNO_2 , *cis*-BrONO und *trans*-BrONO wiedergegeben. Zur Erläuterung dieser Dateien siehe [59] und [148].

B.1 Eingabedatei für BrNO_2

BrNO2 Force Field Calculation, 25/05/97, IR (Ar-Matrix) Data of (D. Scheffler).

```

6 4 4 0 0 1 0 0
1 0 1 0 1
20 0 0 0 0 2
1 0 0 0 0 0
0 0 0 1 1 2 0 0 0 0 1
300.0
3 0 2 1
11.421255
.798000 1.668702
.500000 -.150145 1.470690
9.112858
.414148 .946786
.371246
5 0 3 1 0
1 1 1
1 2 2
1 3 3
1 5 4
1 6 5
1 7 6
1 8 7
1 9 8
1 10 9
O1 1.0946 0.000 0.4942
O2 -1.0946 0.000 0.4942
N3 0.000 0.000 0.000
Br4 0.000 0.000 -2.040
7 6 3 3 0 1 2 0
3 4
1 3
2 3
1 3 4
2 3 4
1 3 2
3 4 2 1
0.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1
1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 1.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 1.0 -1.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1
15.994915
15.994915

```

14.003074
78.918336
1277.00 2.00
782.68 0.25
281.83 0.25
1659.62 0.25
366.00 4.00
605.72 0.25
15.994915
15.994915
14.003074
80.916289
1277.97 2.00
782.68 1.00
280.67 0.25
1659.62 1.00
366.00 1.00
605.72 0.25
15.994915
15.994915
15.000108
78.918336
1266.00 5.00
772.50 0.25
279.83 0.25
1623.52 0.25
366.00 50.00
590.02 0.25
15.994915
15.994915
15.000108
80.916289
1268.00 5.00
772.50 1.00
278.54 0.25
1623.52 1.00
366.00 50.00
590.02 1.00
17.999160
17.999160
14.003074
78.918336
1225.37 2.00
755.18 0.25
272.69 0.25
1628.42 0.25
366.0 50.00
598.56 0.25
17.999160
17.999160
14.003074
80.916289
1225.37 2.00
755.18 0.25
271.43 0.25
1628.42 0.25
366.0 50.00
598.56 0.25
0

B.2 Eingabedatei für *cis*-BrONO

cis-BrONO Force Field Calculation, 25/05/97, Data of Scheffler et al.

```
5 4 2 0 0 1 0 0
1 0 1 0 1
20 0 0 0 0 2
1 0 0 0 0
1 1 2 1 1 2 0 0 0 0 1
300.0
5 1
2.453653
.867637 2.367061
-.558575 2.934241 12.603376
.450749 .502407 -.024640 1.279198
-.299140 .613670 .674070 -.018000 2.441458
.224032
10 1 0
1 1 1
1 3 2
1 6 3
1 9 4
1 10 5
1 11 6
1 12 7
1 13 8
1 14 9
1 15 10
1 16 11
Br1 -1.690 0.000 -2.245
O2 0.000 0.000 -1.432
N3 0.000 0.000 0.000
O4 -1.046 0.000 0.526
6 6 3 2 0 0 2 1
1 2
2 3
3 4
1 2 3
2 3 4
1 2 3 4
1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1
78.918336
15.994915
14.003074
15.994915
1650.70 2.00
862.6 0.25
573.47 0.25
420.15 0.25
210 0.25
368.25 0.25
78.918336
15.994915
15.000108
15.994915
```

```

1623.6  2.00
 858.1  10.00
 565.46  0.25
 418.92  0.25
 210     50.00
 361.8   0.25
78.918336
17.999160
14.003074
15.994915
1650.70  2.00
 840.5   10.00
 558.27  2.00
 402.15  0.25
 210     50.00
 362.06  1.00
78.918336
15.994915
14.003074
17.999160
1608.2   0.25
 845.2   10.00
 573.47  2.00
 419.04  0.25
 210     50.00
 365.14  1.00
78.918336
17.999160
14.003074
17.999160
1605.7   0.25
 840.5   10.00
 558.27  2.00
 401.15  0.25
 210     50.00
 358.98  0.25
0

```

B. 3 Eingabedatei für *trans*-BrONO

trans-BrONO Force Field Calculation, 25/05/97, Data of Scheffler et al.

```

5 4 2 0 0 1 0 0
1 0 1 0 1
20 0 0 0 0 2
1 0 0 0 0
1 1 2 1 1 2 0 0 0 0 1
300.0
5 1
2.682061
.421925 1.693694
.750727 1.889463 13.364401
.069902 .313419 .172260 .944379
.230460 .209740 .500090 .326840 1.961795
.109031
5 1 0
1 9 1
1 11 2

```

1 12 3
1 13 4
1 14 5
1 16 6
Br1 1.754 0.000 -2.113
O2 0.000 0.000 -1.529
N3 0.000 0.000 0.000
O4 -1.101 0.000 0.360
6 6 3 2 0 0 2 1
1 2
2 3
3 4
1 2 3
2 3 4
1 2 3 4
1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1
78.918336
15.994915
14.003074
15.994915
1723.38 0.25
835.89 0.25
586.88 0.25
391.21 0.25
226.0 10.00
158.0 10.00
78.918336
15.994915
15.000108
15.994915
1692.98 0.25
825.69 0.25
582.56 0.25
389.23 0.25
226.0 15.00
158.0 15.00
78.918336
17.999160
14.003074
15.994915
1721.94 0.25
817.69 0.25
565.58 0.25
382.87 0.25
226.0 15.0
158.0 15.0
78.918336
15.994915
14.003074
17.999160
1679.88 0.25
826.07 0.25
585.20 0.25
382.87 0.25
226.0 15.0

158.0 15.0
78.918336
17.999160
14.003074
17.999160
1678.58 0.25
807.29 0.25
563.98 0.25
374.91 0.25
226.0 15.0
158.0 15.0
0

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Le Bras, G. K. Moortgat, U. Platt, R. N. Schindler, *Atmospheric Environment. Special Issue: Halogen Oxides: Radicals, Sources and Reservoirs in the Laboratory and in the Atmosphere*; **29 (20)** (1995) 2675 und darin zitierte Literaturstellen.
- [2] W. Behnke, V. Scheer, C. Zetzsch, *J. Aerosol Sci.* **24** (1993) S115.
- [3] M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, R. Gunawardena, *J. Geophys. Res.* **98** (1993) 2887.
- [4] C. Schall, K. G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 717.
- [5] T. Oertel, Dissertation, Univ. Bremen (1992).
- [6] R. M. Moore, R. Tokarczyk, *Geophys. Res. Lett.* **19** (1992) 1779.
- [7] D. Oram, S. A. Penkett, *Atmospheric Environment* **28** (1994) 1159.
- [8] S. Mano, M. O. Andreae, *Science* **263** (1994) 1255.
- [9] R. J. Cicerone, *Rev. Geophys. Space Phys.* **19** (1981) 123.
- [10] C. E. Junge, *Air Chemistry and Radioactivity*; Academic Press: New York, (1963) 382.
- [11] R. A. Duce, J. W. Winchester, T. W. van Nahl, *J. Geophys. Res.* **70** (1965) 1775.
- [12] J. L. Moyers, R. A. Duce, *J. Geophys. Res.* **77** (1972) 5229 *ibid.* 5330.
- [13] C. S. Martens, *J. Geophys. Res.* **78** (1973) 8867.
- [14] R. A. Duce, E. J. Hoffman, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* **4** (1976) 187.
- [15] W. W. Berg, J. W. Winchester, *Aerosol Chemistry of the Marine Atmosphere in Chemical Oceanography*, Academic Press: New York, ed. R. Chester, vol. 7, 2nd edition (1978).
- [16] M. A. Kritz, J. Rancher, *J. Geophys. Res.* **85** (1980) 1633.
- [17] J. Rancher, M. A. Kritz, *J. Geophys. Res.* **85** (1980) 5581.
- [18] P. W. Fairchild, E. K. C. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **60** (1978) 36.
- [19] H. B. Singh, J. F. Kasting, *J. Atmos. Chem.* **7** (1988) 261.
- [20] B. J. Finlayson-Pitts, *Nature* **306** (1983) 676.
- [21] B. J. Finlayson-Pitts, M. J. Ezell, J. N. Pitts, *Nature* **337** (1989) 241.
- [22] B. J. Finlayson-Pitts, F. E. Livingston, H. N. Berko, *Nature* **343** (1990) 622.
- [23] C. Zetzsch, W. Behnke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992) 488.
- [24] W. Behnke, H.-U. Krüger, V. Scheer, C. Zetzsch, *J. Aerosol Sci.* **22** (1991) S609.
- [25] W. Behnke, H.-U. Krüger, V. Scheer, C. Zetzsch, *J. Aerosol Sci.* **23** (1992) S933.
- [26] W. Behnke, V. Scheer, C. Zetzsch, *J. Aerosol Sci.* **25**, Suppl. I, (1994) S277.
- [27] D. Gillotay, P. C. Simon, *Annales Geophysicae* **6** (1988) 211.

- [28] J. E. Spencer, F. S. Rowland, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 7.
- [29] N. Vanlaethem-Meuree, J. Wisemberg, P. C. Simon, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.* **64** (1978) 42.
- [30] L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Photochem.* **11** (1979) 139.
- [31] B. T. Jobson, H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper, R. Leitch, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 25355.
- [32] M. Hausmann, U. Platt, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 25399.
- [33] D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9441.
- [34] W. B. DeMore, M. J. Molina, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hanson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, JPL Publ. No. 97 - 41* (1997).
- [35] K. D. Kreutter, J. M. Nicovich, P. H. Wine, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4020.
- [36] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 2980 und darin zitierte Literaturstellen.
- [37] D. L. Bernitt, R. H. Miller, I. C. Hisatsune, *Spectrochim. Acta Part A* **23** (1967) 237 und darin zitierte Literaturstellen.
- [38] D. E. Tevault, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 3777 und darin zitierte Literaturstellen.
- [39] A. Frenzel, V. Scheer, W. Behnke, C. Zetzsch, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16447.
- [40] D. Scheffler, H. Grothe, H. Willner, A. Frenzel, C. Zetzsch, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 335.
- [41] D. Scheffler, H. Willner, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4500.
- [42] J. Orphal, A. Frenzel, H. Grothe, B. Redlich, D. Scheffler, H. Willner, C. Zetzsch, *J. Mol. Spectrosc.* **191** (1998) 88.
- [43] J. Orphal, B. Redlich, D. Scheffler, H. Willner, *J. Mol. Spectrosc.*, in Vorbereitung.
- [44] S. J. Kuhn, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4564.
- [45] H. Martin, W. Seidel, H.-G. Cnotka, W. Hellmayr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331** (1964) 333.
- [46] M. Feuerhahn, R. Minkwitz, U. Engelhardt, *J. Mol. Spectrosc.* **77** (1979) 429.
- [47] D. E. Tevault, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 2217.
- [48] B. J. Finlayson-Pitts, F. E. Livingston, H. N. Berko, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4397.
- [49] A. Frenzel, Dissertation, Univ. Hannover (1997).
- [50] H. J. Schumacher, G. Sprenger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **182** (1929) 139.
- [51] H.-P. Dust, Dissertation, Univ. Kiel (1953).
- [52] H. D. Sharma, R. E. Jarvis, K. Y. Wong, *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 923.

- [53] R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 2079.
- [54] R. A. Wilkins, Jr., M. C. Dodge, I. C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 2073.
- [55] J. D. Ray, R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 168.
- [56] P. H. Wine, J. M. Nicovich, R. E. Stickel, Z. Zhao, C. J. Shackelford, K. D. Kreutter, E. P. Daykin, S. Wang, In *Halogen and Sulfur Reactions relevant to Polar Chemistry. The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions*; H. Niki, K. H. Becker, Eds.; Springer Verlag: Berlin (1993).
- [57] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.* **59** (1978) 78.
- [58] M.-T. Leu, *Int. J. Chem. Kinet.* **16** (1984) 1311.
- [59] L. Hedberg, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **160** (1993) 117.
- [60] T. J. Lee, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19847.
- [61] J. Overend, *Infrared Spectra and Molecular Structure*; M. Davis, Hrsg.; Amer. Elsevier, New York (1963) 352.
- [62] E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 1636.
- [63] R. A. Ogg, Jr., M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 900.
- [64] B. Gatehouse, H. S. P. Müller, N. Heineking, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 3347 und darin zitierte Literaturstellen.
- [65] R. A. Ogg, *J. Phys. Chem.* **15** (1947) 613 .
- [66] A. M. Mirri, G. Gazzoli, L. Ferretti, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 2775.
- [67] J. Orphal, Dissertation, Univ. Orsay (1995).
- [68] A. J. Illies, G. A. Takacs, *J. Photochem.* **6** (1976/77) 35.
- [69] A. Frenzel, V. Scheer, R. Sikorski, Ch. George, W. Behnke, C. Zetzsch, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 1329.
- [70] E. P. Gardner, P. D. Sperry, J. G. Calvert, *J. Geophys. Res.* **92** (1987) 6642.
- [71] A. B. Harker, W. Ho, J. J. Ratto, *Chem. Phys. Lett.* **50** (1977) 394.
- [72] T. J. Lee, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 15074.
- [73] N. Houel, H. Van den Bergh, *Intern. J. Chem. Kinet.* **9** (1977) 867.
- [74] H. Hippler, S. H. Luu, H. Teitelbaum, J. Troe, *Intern. J. Chem. Kinet.* **10** (1978) 155.
- [75] K. K. Maloney, H. B. Palmer, *Intern. J. Chem. Kinet.* **5** (1973) 1023.
- [76] G. S. Tyndall, K. M. Stedman, W. Schneider, J. P. Burrows, G. K. Moortgat, *J. Photochem.* **36** (1987) 133.
- [77] E. C. Y. Inn, Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am.* **43** (1953) 870.
- [78] E. Boeker, R. van Grondelle, *Physik und Umwelt*, Vieweg Verlag, (1997) 22.

- [79] J. A. Parrish, R. R. Anderson, F. Urbach, D. Pitts, *UV-A: Biological Effects of Ultraviolet Radiations with Emphasis on Human Responses to longwave Ultraviolet*, Plenum Press, New York (1978) 119.
- [80] C. F. Schönbein, *Pogg. Am.* **50** (1840) 616.
- [81] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York (1995) 497, 516.
- [82] A. Dimitrov, K. Seppelt, D. Scheffler, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8711.
- [83] J. S. Wright, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 139.
- [84] P. J. Hay, T. H. Dunning Jr., W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 3912.
- [85] P. J. Hay, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2290.
- [86] P. J. Hay, T. H. Dunning Jr., W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **23** (1973) 457.
- [87] S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **28** (1974) 463.
- [88] P. G. Burton, M. Dawn Harvey, *Nature* **266** (1977) 826.
- [89] S. S. Xantheas, G. J. Atchity, S. T. Elbert, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 8054.
- [90] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 325.
- [91] D. W. Green, K. M. Ervin, *J. Mol. Spectrosc.* **88** (1981) 51.
- [92] T. Anmin, L. Ruifeng, S. Zemin, Z. Xuefeng, Y. Guosen, *Int. J. Quantum Chem.* **36** (1989) 765.
- [93] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, V. Malathy Devi, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **122** (1987) 221.
- [94] A. Perrin, A.-M. Vasserot, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, V. Malathy Devi, *J. Mol. Spectrosc.* **143** (1990) 311.
- [95] J.-M. Flaud, M. T. Bourgeois, A. Barbe, J. J. Plateaux, C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.* **165** (1994) 464.
- [96] M. T. Bourgeois, J. M. Flaud, A. Barbe, L. Regalia, C. Camy-Peyret, J. J. Plateaux, *J. Mol. Spectrosc.* **172** (1995) 552.
- [97] P. Warneck, *International geophysics series: Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, London Vol. **41** (1987).
- [98] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54A** (1921) 142.
- [99] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3005.
- [100] I. Norman, G. Porter, *Nature* **174** (1954) 508.
- [101] W. L. S. Andrews, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2361.

- [102] A. J. Barnes, *Theoretical Treatment of Matrix Effects in: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, H. Hallam (Ed.) John Wiley & Sons, New York (1973).
- [103] J. Fleischer, Dissertation, Univ.-Gesamthochsch. Essen (1988).
- [104] H. Grothe, Dissertation, Univ. Hannover (1996).
- [105] B. Jülicher, Dissertation, Univ. Hannover (1995).
- [106] H. S. P. Müller, Dissertation, Univ. Hannover (1992).
- [107] G. Schatte, Dissertation, Univ. Hannover (1990).
- [108] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 17525.
- [109] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* **20** (1987) 1286.
- [110] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York et al., (1978).
- [111] J. Kölm, O. Schrems, P. Beichert, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 1083.
- [112] P. C. Simon, D. Gillotay, N. Vanlaethem-Meuree, J. Wisenberg, *J. Atmos. Chem.* **7** (1988) 107.
- [113] G. Maier, A. Bothur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 743.
- [114] J. Kölm, A. Engdahl, O. Schrems, B. Nelander, *Chem. Phys.* **214** (1997) 313.
- [115] H. S. P. Müller, C. E. Miller, E. A. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 2129.
- [116] H. S. P. Müller, C. E. Miller, E. A. Cohen, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 8292.
- [117] R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1632.
- [118] D. Leopold, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **106** (1994) 1043.
- [119] I.-C. Hwang, R. Kuschel, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 379.
- [120] D. E. Tevault, N. Walker, R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 2733.
- [121] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *Chem. Commun.* (1974) 241.
- [122] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 2104.
- [123] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. De Marco, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1785.
- [124] S. Solomon, R. W. Sanders, H. L. Miller Jr., *J. Geophys. Res.* **95** (1990) 13807.
- [125] H. Lux, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **63** (1930) 1156.
- [126] H. C. Mattraw, C. F. Pachucki, N. J. Hawkins, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1117.
- [127] D. J. Seery, D. Britton, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2263.
- [128] H. Uehara, T. Konno, Y. Ozaki, K. Horiai, K. Nakagawa, J. W. C. Johns, *Can J. Phys.* **72** (1994) 1145.

- [129] S. Hubinger, J. B. Nee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **86** (1995) 1.
- [130] K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **8** (1981) 935.
- [131] K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **14** (1987) 80.
- [132] M. M. Abbas, J. Guo, B. Carli, F. Mencaraglia, M. Carlotti, I. G. Nolt, *J. Geophys. Res.* **92** (1987) 13231.
- [133] A. F. Goldman, J. Murcray, D. G. Murcray, J. J. Kesters, C. P. Rinsland, J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, *J. Geophys. Res.* **94** (1989) 8467.
- [134] S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature*, **321** (1986) 755.
- [135] O. B. Toon, R. P. Turco, *Sci. Am.* **264** (1991) 68.
- [136] W. H. Brune, J. G. Anderson, D. W. Toohey, D. W. Fahey, *Science* **252** (1991) 1260.
- [137] T. Løgager, K. Sehested, J. Holcman, *Radiat. Phys. Chem.* **41** (1993) 539.
- [138] T. Pedersen, *Geophys. Res. Lett.* **22** (1995) 1497.
- [139] W. Staedel, *Z. Ang. Chem.* **15** (1902) 642.
- [140] B. Janowski, H.-D. Knauth, H. Martin, *Ber. d. Bunsen-Gesellschaft* **81** (1977) 1262.
- [141] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart, (1975); Bd. 1.
- [142] M. Schmeißer, W. Eckermann, K. P. Gundlach, D. Naumann, *Z. Naturforsch.* **35 b** (1980) 1143.
- [143] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1573.
- [144] C. E. Junge, C. W. Chagnon, J. E. Manson, *J. Meteorol.* **18** (1961) 81.
- [145] M. J. Molina, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1900.
- [146] J. Olbregts, *Intern. J. Chem. Kinetics* **6** (1974) 395.
- [147] Spectroscopy Instruments, *Software Manual O-SMA Spectroscopy*, Version 2.4, January (1991).
- [148] L. Hedberg, I. M. Mills, *ASYM20 A Program for Force Constant and Normal Coordinate Calculations*, Version 2.1, December (1992).
- [149] J. Sehested, O. J. Nielsen, H. Egsgaard, N. W. Larsen, T. Pederson, L. K. Christensen, M. Wiegell, *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 20979.
- [150] H. Hallam, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, John Wiley & Sons, New York (1973).
- [151] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 304.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, den 07.01.1999

Lebenslauf

Name: Dieter Scheffler

geboren: 07.01.1966 in Langenhagen

Nationalität: deutsch

Familienstand: ledig

Anschrift: Berliner Straße 11, 30926 Seelze
Tel. 0511 / 40 55 89

1972 - 1978 Grundschole in Letter

1978 - 1980 Orientierungsstufe in Letter

1980 - 1984 Realschole in Seelze
Erweiterter Sekundarabschluss I

1984 - 1987 Georg-Büchner-Gymnasium in Letter
Abschluss: Abitur

1987 - 1988 Wehrdienst in Munster / Heer

1988 - 1995 Studium an der Universität Hannover,
Fachrichtung: Physik-Diplom
Thema der Diplomarbeit: „Aufbau eines Fluoreszenz-Nachweises
für laserangeregte Moleküle“
Abschluss: Diplomphysiker

1995 - 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Hannover. Promotion zum Dr. rer. nat. un-
ter der Leitung von Prof. Dr. H. Willner über das Thema:
„Spektroskopische Untersuchungen an anorganischen Bromverbindungen von Atmosphärenrelevanz“. Tag der Promotion: 11.02.1999

Letter, den 03.05.1999