

Laboruntersuchungen der mechanistischen Bildung von Carbonsäuren in der Ozonolyse von Alkenen und ihrer Rolle bei der Aerosolbildung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes-Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von
Elmar Uherek
geboren am 08.09.1970
in Rheydt

Mainz im Mai 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Dezember 2002 am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2003

Zusammenfassung

Carbonsäuren entstehen bei der Reaktion von Alkenen mit den drei wichtigsten atmosphärischen Oxidantien OH, NO₃ und O₃ vor allem bei der Ozonolyse. Insbesondere die Schwerflüchtigkeit der Dicarbonsäuren führte zu der Annahme, dass sie in der Atmosphäre auch eine organische Nukleation initiieren. Die Arbeit widmet sich der systematischen Untersuchung der Mechanismen in der Ozonolyse, die zur Säurebildung führen, in einem statischen Versuchsreaktor. Um chemischen Vorgänge auf möglichst wenige Reaktionswege einzuschränken, wurden neben kleinen Alkenen der Isoprenchemie schwerpunktmäßig symmetrische unsubstituierte lineare und zyklische Modellverbindungen des Typs R-CH₂-CH=CH-CH₂-R untersucht.

Zum parallelen Nachweis der teilweise dicht beieinander eluierenden Ionen wurden ein zweidimensionales Chromatographieverfahren entwickelt und bedarfsorientiert eine Modifikation des Analysesystems vorgenommen. Zur Beobachtung des Konzentrationsverlaufes wurde ein kontinuierliches Sammelverfahren mit einer Zeitauflösung im Bereich von 2-10 min verwandt. Die Verteilung der Ionen auf Gasphase und Aerosolphase ließ sich durch den Einsatz eines Systems aus Gasphasendensometer und kontinuierlichem Übersättigungsimpaktor für die Partikelphase analysieren.

Die Ergebnisse der Untersuchungen führten zum Vorschlag neuer Mechanismen. Ein Criegee Intermediat des Typs RC(O)CHOO* tendiert zu einem Bruch der C-C Bindung zwischen Carbonyloxid und Carbonylgruppe. Über den Hydroperoxidkanal der Ozonolyse entsteht aus einem Criegee Intermediat mit n C-Atomen vom Typ R-CH₂-CHOO* in der Gasphase oder nach Hydrolyse nicht nur eine C_n-Säure R-CH₂-COOH mit ca. 2-5% Ausbeute, sondern auch eine C_(n-1)-Säure R-COOH mit ca. 5-10% Ausbeute, sowie Ameisensäure in Ausbeuten von 5-10%. Für die Bildung der C_(n-1)-Säuren wird die Enol-Variante des Hydroperoxidkanals vorgeschlagen. C_n-Säuren werden wahrscheinlich auf mehreren Reaktionswegen parallel gebildet. Es wurden Abhängigkeiten der Ausbeute von Eduktkonzentration, Molekülgröße und Feuchte ermittelt und in primäre und sekundäre Bildungsprozesse unterschieden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass Dicarbonsäuren nicht als primäre Verursacher der Nukleation angesehen werden können. Keine Einzelspezies unter den Ozonolyseprodukten kann in allen Fällen die beobachtete Partikelneubildung erklären. Vielmehr muß eine Hydroperoxi-Folgechemie angenommen werden, die in chemischen wie physikalischen Sekundärprozessen zu größeren Molekülen und kleineren Clustern führt, die als Nukleationskeime dienen.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	I
	Inhaltsverzeichnis	III
1	Einleitung	2
	Skizze der Thematik	3
1.1	Die Ozonolyse von Alkenen – ein Überblick	7
1.1.1	Alkene in der Atmosphäre	7
1.1.2	Die Bedeutung der Ozonolyse in der Atmosphäre	10
1.1.3	Der Criegee Mechanismus der Gasphasenozonolyse	12
1.1.4	Zerfallskanäle des Criegee-Intermediates	14
1.2	Mechanismen in der Alkenozonolyse	18
1.2.1	Charakter des Criegee Intermediates	19
1.2.2	Der Hydroperoxidkanal	20
1.2.3	Der Esterkanal	23
1.2.4	Das Criegee Intermediat als OH Quelle	26
1.2.5	Reaktionen des stabilisierten Criegee Intermediates	30
1.3	Carbonsäuren in der Atmosphäre	35
1.3.1	Überblick über die Dicarbonsäuren	35
1.3.2	Ameisensäure und Essigsäure	37
1.3.3	Carbonsäuren biogenen Ursprungs	40
1.4	Aerosole in der Atmosphäre	46
1.4.1	Quellen und Typen	48
1.4.2	Biogene sekundäre Aerosole	52
1.4.3	Nukleation und Ozonolyse	54
1.5	Sammlungstechniken	59
1.5.1	Denudersysteme – Entwicklung, Funktionsweise und Ziel	59
1.5.2	Sammlungsartefakte und deren Vermeidung	62
2	Experimenteller Teil	64
2.1	Apparatur und Vorgehensweise zur Untersuchung der Gasphasenozonolyse von Alkenen	66
2.1.1	Beschreibung des Reaktors	66
2.1.2	Generelle Versuchsbedingungen	67
2.1.3	Produktion von Ozon	67
2.1.4	Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit im Reaktor	68
2.1.5	Beschreibung der Gasmischanlage und der Gaszugabe	68
2.1.6	Beschreibung des FTIR-Spektrometers	69
2.1.7	Zugabe von Radikalfängern	70
2.2	Techniken zur Sammlung von Carbonsäuren	71
2.2.1	Funktionsweise des Gasphasendenuders	71
2.2.2	Sammeleffizienz in der Gasphase	74

2.2.3	Funktionsweise des Partikelsammlers	77
2.2.4	Sammeleffizienz für die Partikelphase	78
2.2.5	Aufbereitung der Partikelphase	80
2.3	Entwicklung der ionenchromatographischen Technik	82
2.3.1	Zeitaufgelöste Ionenchromatographie	83
2.3.2	Zweidimensionale Ionenchromatographie an Monocarbonsäuren	84
2.3.3	Serielle Ionenchromatographie an Dicarbonsäuren	91
2.4	Messung von Partikelvolumen und Partikelanzahl	94
2.4.1	Apparatur zur Messung von Partikelvolumen und Partikelanzahl	94
2.5	Thermodesorptions-Massenspektrometrie	96
2.5.1	Apparatur zur massenspektrometrischen Untersuchung mäßig flüchtiger Ozonolyseprodukte	96
3	Untersuchung der Carbonsäurebildung in der Isoprenchemie	98
3.1	Zeitaufgelöste Messungen	100
3.2	Carbonsäurebildung aus Isopren	101
3.2.1	Grundmechanismen der Säurebildung	101
3.3	Ozonolyse von Isoprenverbindungen	106
3.3.1	Ozonolyse von Methylvinylketon	106
3.3.2	Ozonolyse von Acrylsäure	109
3.3.3	Ozonolyse von Methacrylsäure	113
3.4	Ozonolyse von Isopren	117
3.4.1	Isoprenozonolyse bei Ozonüberschuß	117
3.4.2	Acrylsäurebildung bei Isoprenüberschuß	118
3.5	Zusammenfassung	121
4	Qualitative Untersuchung einfacher Alkene	124
4.1	Unverzweigte terminale β-H-Alkene	125
4.1.1	Kettenverkürzung in der Ozonolyse unverzweigter terminaler β -H-Alkene	125
4.1.2	Ozonolyse von Allylbenzol	126
4.1.3	Ozonolyse von 1-Buten	127
4.1.4	Ozonolyse von 1-Penten und Einfluß von OH auf die Säurebildung	128
4.2	Qualitative Untersuchung symmetrischer nicht-terminaler Alkene	130
4.2.1	Übersicht	130
4.2.2	Qualitative Untersuchung linearer symmetrischer Alkene	131
4.2.3	Qualitative Untersuchung zyklischer symmetrischer Alkene	131
4.2.4	Bildung von Formaldehyd	132
4.3	Zusammenfassung	133
5	Partikelmessung und Thermodesorptions-Massenspektrometrie	134
5.1	Partikelmessung	135
5.1.1	Vergleich der Nukleation bei symmetrischen linearen und zyklischen Alkenen	135

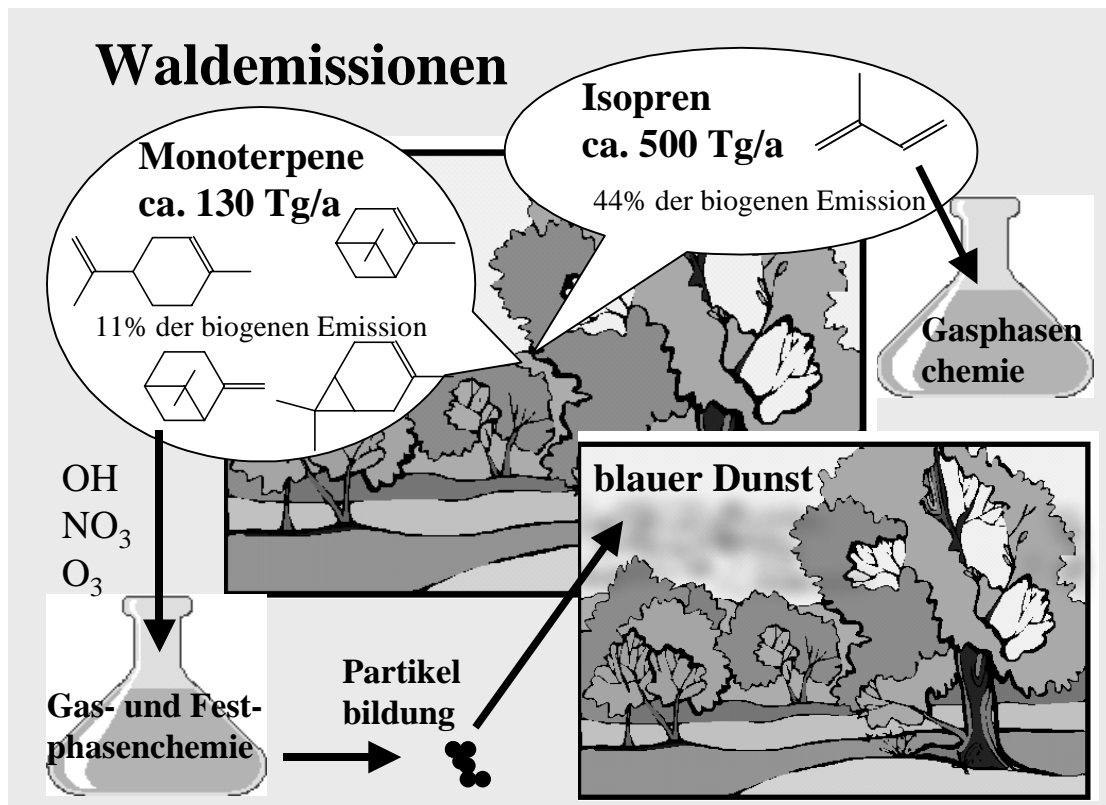
5.1.2	Nukleationsschwellen	137
5.2	Thermodesorptions-Massenspektrometrie und Nukleationsinitiatoren	137
5.2.1	FTIR-Spektroskopie an symmetrischen linearen Alkenen	137
5.2.2	Thermodesorptions-Massenspektrometrie an trans-4-Octen im Trockenen	139
5.2.3	Thermodesorptions-Massenspektrometrie an trans-4-Octen im Feuchten	147
5.2.4	Ozonidbildung bei trans-5-Decen	148
5.3	Zusammenfassung	151
6	Quantitative Untersuchung linearer symmetrischer Alkene	152
6.1	Diskussion der OH Reaktionen	153
6.1.1	Wahl des Radikalfängers	153
6.1.2	Die OH-Alken Reaktion	154
6.2	C_n-Säuren, C_(n-1)-Säuren und Ameisensäure	156
6.2.1	Reaktionsbedingungen der Alkenozonolyse	156
6.2.2	Ausbeute an C _n -Säuren	157
6.2.3	Ausbeute an C _(n-1) -Säuren	160
6.2.4	Bildung der Säuren relativ zum Ozonverbrauch	163
6.2.5	Ausbeute an Ameisensäure	164
6.2.6	Betrachtung der Meßfehler	168
6.3	Zusammenfassung	171
7	Quantitative Untersuchung zyklischer symmetrischer Alkene	172
7.1	C_n-Säuren und C_(n-1)-Säuren	173
7.1.1	Untersuchungsbedingungen	173
7.1.2	Ausbeute an C _n -Säuren	173
7.1.3	Ausbeute an C _(n-1) -Säuren	176
7.1.4	Betrachtung der Meßfehler	180
7.2	Ameisensäure	182
7.2.1	Vergleich von FTIR-Daten und IC-Daten	182
7.3	Zusammenfassung	183
8	Diskussion	184
8.1	Neue Mechanismen in der Alkenozonolyse	185
8.1.1	Zerfall von Criegee Intermediaten benachbart zu einer Carbonylfunktion	185
8.1.2	Pyruvatbildung in der Ozonolyse von Methylvinylketon	186
8.1.3	Bildung von Ameisensäure, C _n - und C _(n-1) -Säuren	188
8.2	Die Bildung von C_n-Säuren	190
8.2.1	Reaktionen aus dem stabilisierten Criegee Intermediat	190
8.2.2	Reaktionen aus dem Ester-Kanal	191
8.2.3	Sekundäre Prozesse	192
8.3	Die Bildung von C_(n-1)-Säuren	195
8.3.1	Vorraussetzung der Bildung	195
8.3.2	Mechanismus der Bildung von C _(n-1) -Säuren aus symmetrischen linearen Alkenen	195
8.3.3	Mechanismus der Bildung von C _(n-1) -Säuren aus symmetrischen zyklischen Alkenen	198

8.4	Der Prozess der Nukleation	200
8.4.1	Einzelmoleküle und Reaktionsgemisch	200
8.4.2	Dampfdruckbetrachtung	201
8.4.3	Hydroperoxi-Folgechemie	203
8.4.4	Nukleation in Labor und Atmosphäre	206
8.5	Zusammenfassung	208
9	Atmosphärische Bedeutung und Schlussfolgerung	210
9.1	Ungesättigte Carbonyle und Isopren	211
9.2	Einfache Alkene und Terpene	212
9.2.1	C _(n-1) -Säuren, Ameisensäure und die enol-Variante des Hydroperoxidkanals	212
9.2.2	C _n -Säuren	213
9.3	Nukleation	214
9.4	Verfahrenstechnik	215
9.4.1	Ionenchromatographie	215
9.4.2	Sammlungstechniken	215
9.5	Ausblick	216
	Verzeichnisse	218
	Abbildungsverzeichnis	219
	Tabellenverzeichnis	224
	Abkürzungsverzeichnis	226
	Einheiten	229
	Literaturverzeichnis	230
	Abkürzungen der häufigen Zeitschriften	245
	Lebenslauf	247

1 Einleitung

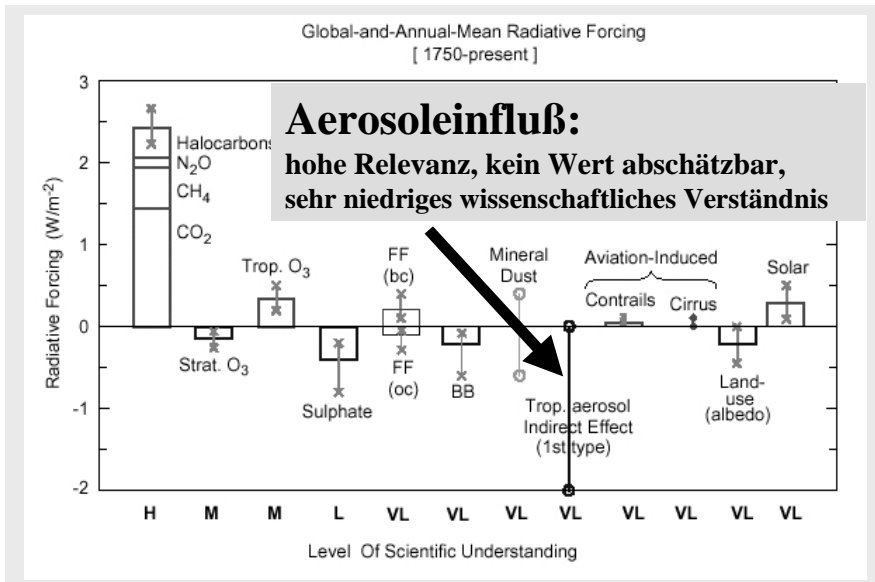
Skizze der Thematik

Die Untersuchung des 'blauen Dunstes' (blue haze) über den Wäldern durch Went im Jahr 1960 bedeutete den Einstieg in die Erforschung organischen Aerosols. Pflanzen generell, insbesondere die Wälder, geben hohe Mengen an Isopren und Monoterpenen ab.

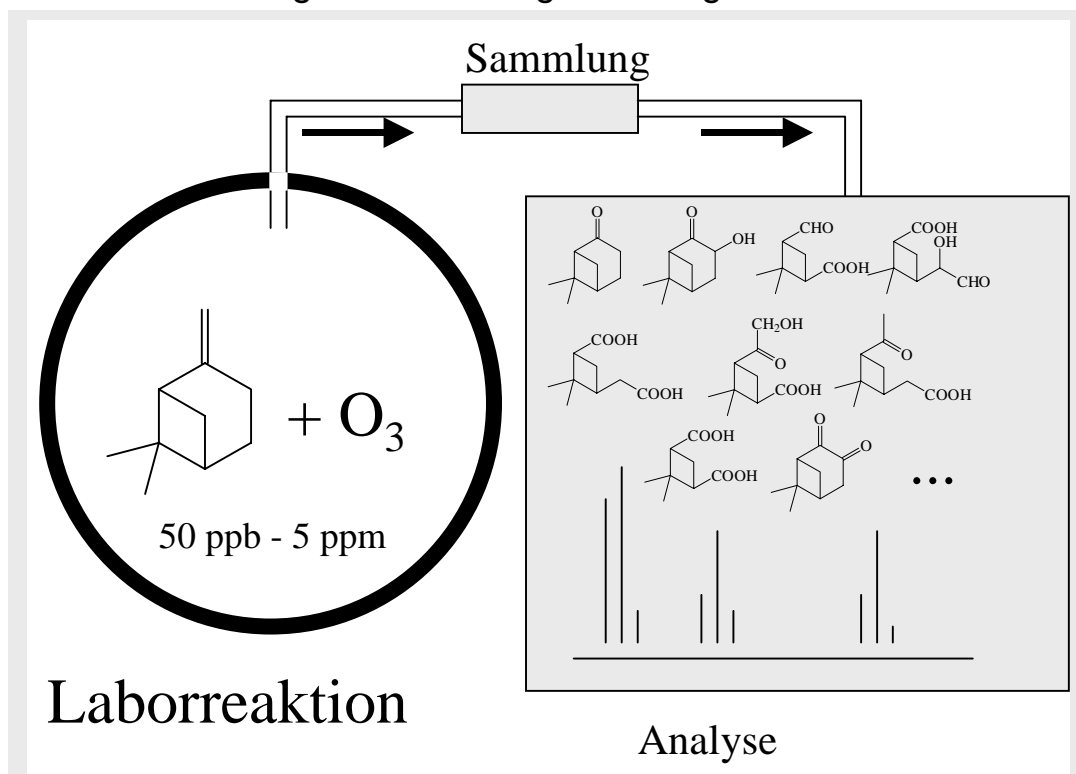


Die Oxidationsprodukte der Monoterpene tragen zum Wachstum oder zur Neubildung von Partikeln bei und nehmen damit Einfluß auf die Aerosolchemie und Aerosolphysik in der Atmosphäre. Partikelgröße, -anzahl und -zusammensetzung bestimmen zum einen direkt durch Absorption zum anderen indirekt über Bildung und Mikrophysik der Wolken wesentlich den Strahlungshaushalt der Erde. Fehlendes Verständnis bezüglich der Rolle von Aerosol und Wolken ist heute der größte Unsicherheitsfaktor in Fragen der Erderwärmung und Klimavorhersage.

(Grafik: IPCC Third Assessment Report 2001)

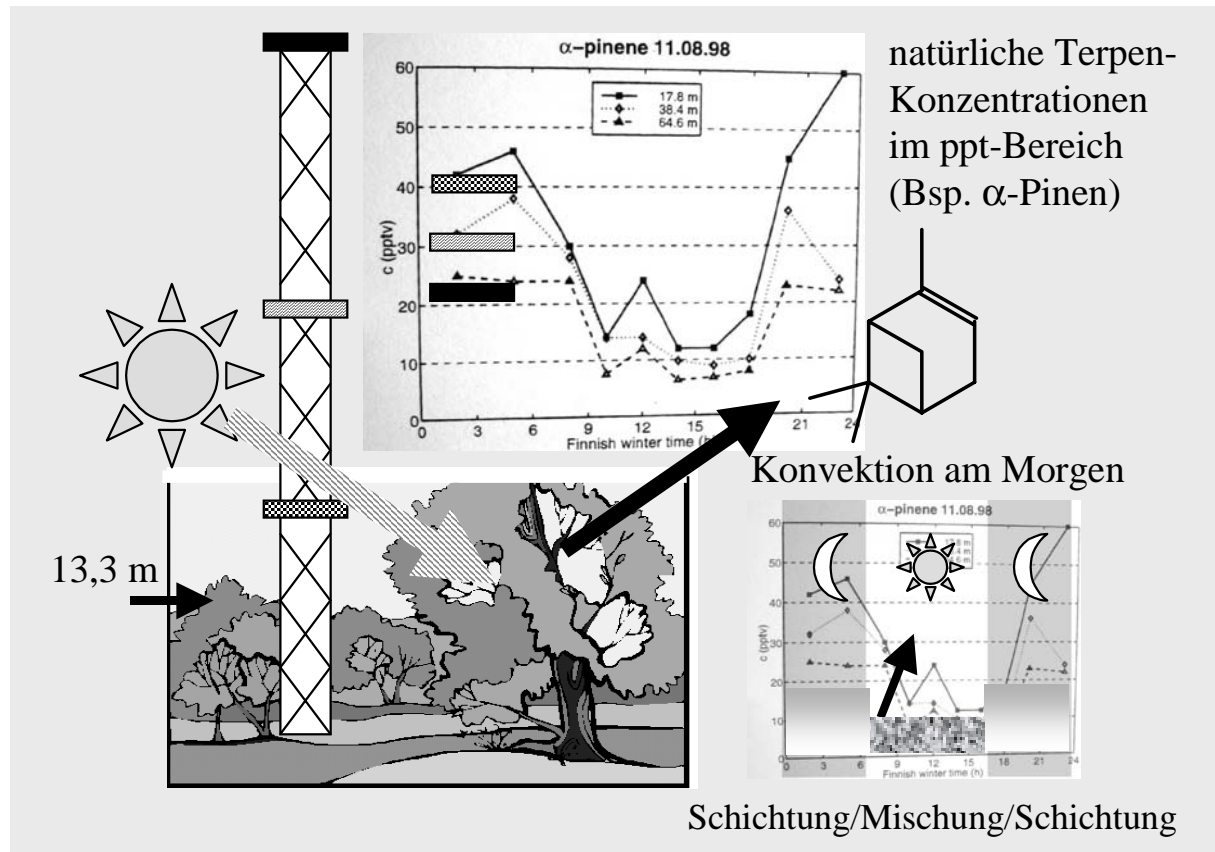


Die Aerosolbildung in der Atmosphäre erfolgt durch Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck, die aufgrund hoher Übersättigung nukleieren, bzw. auf schon vorhandenes Aerosol aufwachsen. Versuche in Laborreaktoren und solche in großvolumigen Reaktionskammern zeigen, dass insbesondere die Reaktion von Monoterpenen mit Ozon eine Fülle von schwerflüchtigen Verbindungen erzeugt.



Reale Bedingungen (Bsp. Feldmessturm Hyytiälä) sind ungleich komplexer. Die gemessenen Terpenkonzentrationen liegen 3 – 5 Größenordnungen niedriger (<100 ppt). Die Terpenemissionen der

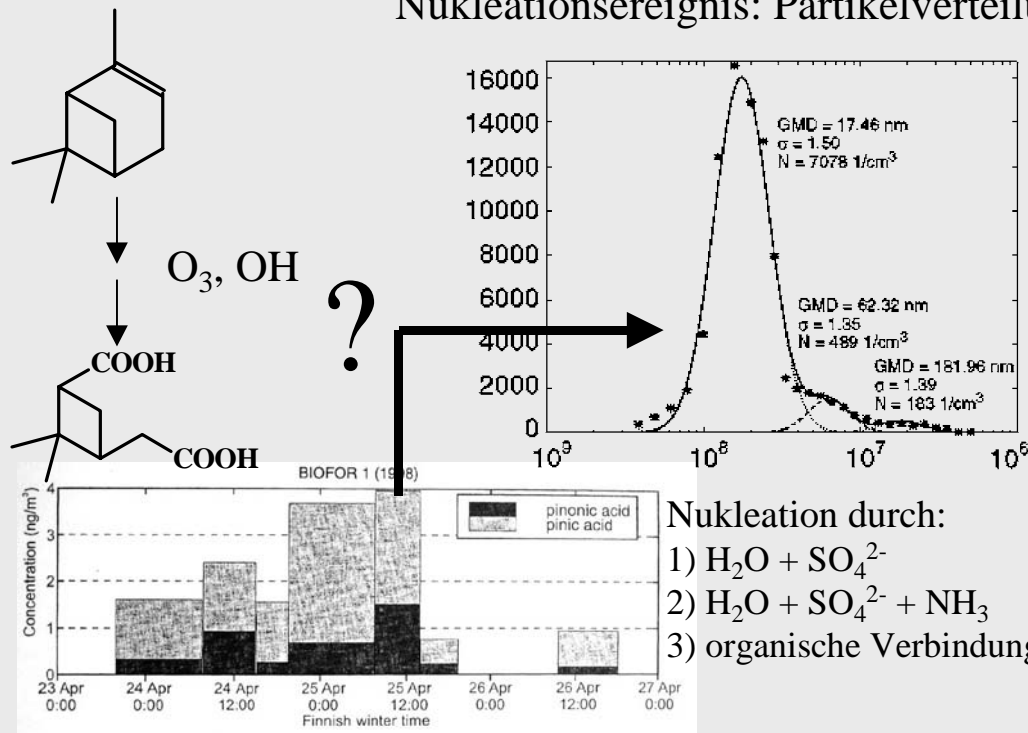
Bäume nehmen teilweise durch Licht, vor allem durch Temperaturanstieg zu (Tagesgang). Die gemessenen Konzentrationen in der Umgebung (siehe Abbildung) bestimmen aber vor allem die Luftdurchmischung am Tag und die Anreicherung durch stabile Schichtung in der Nacht. Chemischer Abbau spielt nur eine geringe Rolle.



Können die Produkte eines chemischen Abbaus trotzdem zu einem Nukleationsereignis führen, wie es z.B. an der Waldmeßstation Hyytiälä regelmäßig (2 – 10 mal im Monat, besonders im Frühjahr) beobachtet wird? Als die Pinsäurekonzentration 4 ng/m^3 erreichte, wurde eine solche spontane Nukleation beobachtet. War Pinsäure der Initiator?

Bietet die Ozonolyse noch schwerflüchtigere Produkte an, die vielleicht die Nukleation verursachten? Waren es überhaupt organische Verbindungen? Die Fragestellung, ob neben binärer (ternärer) Nukleation im Schwefelsäure – Wasser (- Ammoniak) – System auch Ozonolyseprodukte ein Nukleationsereignis einleiten können, läßt sich empirisch durch Feldmessungen bislang nicht beantworten.

Nukleationsereignis: Partikelverteilung



Nukleation durch:

- 1) $H_2O + SO_4^{2-}$
- 2) $H_2O + SO_4^{2-} + NH_3$
- 3) organische Verbindungen?

Pinsäurekonzentration: 1-4 ng / m³ ~ 0,13 - 0,5 ppt

Es ist nicht möglich, in der realen Atmosphäre, die kleinsten Spuren aller Oxidationsprodukte zu detektieren, die möglicherweise das Potential haben, eine Nukleation einzuleiten. Es ist Aufgabe von Labor-experimenten:

- a) die Bildung schwerflüchtiger Verbindungen aus Oxidationsreaktionen zu untersuchen und dabei die Relevanz der Laborergebnisse unter atmosphärischen Bedingungen zu beachten.
- b) aus dem Verständnis der Reaktionsmechanismen auf Konzentration und Bildungswege möglicherweise nicht detektierbarer Verbindungen rückzuschließen.

Laborstudien mit dem Schwerpunkt auf der Carbonsäurebildung sind Gegenstand dieser Arbeit.

1.1. Die Ozonolyse von Alkenen – ein Überblick

1.1.1 Alkene in der Atmosphäre

Neben den Alkanen machen Alkene den Hauptteil an den leichtflüchtigen organischen Verbindungen in der Atmosphäre aus **1****2**. Von Bedeutung sind solche organischen Verbindungen als stickoxidabhängige Schaltstelle in der Ozonproduktion, aber auch als Vorläufer von sekundärem organischen Aerosol. Die dominierenden Alkene sind biogene Verbindungen wie Isopren und die Monoterpene. Die globalen Emissionen dieser Substanzen liegen um etwa einen Faktor 8 über den durch anthropogene Aktivitäten verursachten Emissionen anderer Alkene **3**.

1.1.1.1 Quellen für Monoterpene und Isopren

Sowohl Isopren als auch die Monoterpene werden von einer Vielzahl von Pflanzen in unterschiedlichen Raten und Verhältnissen emittiert **3****4****5****6****7**. Dabei ist bereits die Varianz je nach Spezies aber auch innerhalb einer Spezies überraschend hoch **6**. Isopren wird von den Pflanzen synthetisiert, aber nicht in den Blättern gespeichert sondern direkt emittiert. Die Emissionen hängen neben dem Pflanzentypus und der Blattoberfläche von der Strahlung und der Temperatur ab und tragen zu 0,5% bis 2% zum Kohlenstoffverlust der Pflanzen bei **7**. Im Dunkeln ist keine Isoprenemission meßbar, sie nimmt aber mit der Strahlungsintensität zu. Außerdem steigt die Isoprenemission mit steigender Temperatur an, bis oberhalb von circa 40 °C Enzymschädigungen zu einem drastischen Rückgang führen. Die physiologische Bedeutung der Isoprenemissionen wird vor allem darin gesehen, dass hierdurch eine höhere thermische Belastbarkeit der Blätter erreicht wird **8**.

Bei den Terpen emittierenden Pflanzenarten dominieren Bäume und Sträucher **5****6**. Zu den wichtigsten Monoterpenen zählen α - und β -Pinen, Sabinen, Myrcen und Limonen. Auch die Monoterpenemissionen steigen mit der Temperatur an **9****10**, sind aber nur für einige Arten auch von der Strahlung abhängig **1**, während sie für die meisten als strahlungsunabhängig angenommen werden **5****10**. Schade et al. **2** zeigten, daß die Monoterpenemission durch Feuchtigkeit beeinflusst wird. Während und nach Regenfällen ist sie deutlich höher als in trockenen Perioden gleicher Temperatur. Die Monoterpene, die aus den gleichen Vorläufersubstanzen wie Isopren synthetisiert werden, können in den Blättern gespeichert werden. Monoterpene werden auch als Reaktion von Pflanzen auf Streß, Verletzung und pathogenen Befall emittiert und sind somit vom physiologischen Zustand der Pflanze abhängig. Emissionsraten von Isopren, Monoterpenen und weiteren VOC für einzelne Arten oder Ökosysteme finden sich in zahlreichen Referenzen **3****5****6****3****4****5**.

- 1** Fehsenfeld et al., 1992
- 2** Guenther et al., 1994
- 3** Guenther et al., 1995
- 4** Benjamin et al., 1996
- 5** Helmig et al., 1999a
- 6** Kesselmeier und Staudt, 1999
- 7** Harley et al., 1999
- 8** Sharkey und Singass, 1995
- 9** Guenther et al., 1991
- 10** Guenther et al., 1993
- 1** Kesselmeier et al., 1996
- 2** Schade et al., 1999
- 3** Helmig et al., 1999b
- 4** Martin et al., 1999
- 5** Keller und Lerdau, 1999

Typische Emissionsraten¹ liegen zwischen unter $1 \mu\text{gC h}^{-1} \text{g(TG)}^{-1}$ für schwache Emittenten und über $10 \mu\text{gC h}^{-1} \text{g(TG)}^{-1}$ für stark emittierende Spezies ❶, aber auch Raten über $100 \mu\text{gC h}^{-1} \text{g(TG)}^{-1}$ werden besonders für viele tropische Arten gefunden ❷. Hieraus ergeben sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Vegetationsdichte einer Landschaft Emissionen von einigen $\text{mgC m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Die globalen Isoprenemissionen werden auf 503Tg a^{-1} , die Monoterpenemissionen auf insgesamt 127Tg a^{-1} geschätzt.

Isopren trägt damit zu 44% und die Monoterpene tragen zu 11% zu den globalen biogenen VOC-Emissionen von 1150Tg a^{-1} bei ❸. Generell sind die Abschätzungen von globalen Emissionen jedoch sehr unsicher und die Werte variieren je nach Autor um Faktor zwei bis drei. In jüngeren Studien wurden die Emissionswerte für flüchtige organische Verbindungen (VOC = volatile organic compounds) deutlich nach unten korrigiert. [IPCC, TAR Kap. 5.2.2.4] Dies hat Auswirkungen auf die Aerosolchemie. Schätzten Andreae und Crutzen 1997 noch die auf biogenen Vorläufern beruhenden Aerosolemissionen auf $30\text{--}270 \text{Tg a}^{-1}$ ❹, so publizierten Griffin et al. ❺ einen Wert von $18,5 \text{Tg a}^{-1}$.

Bedingt durch ihre hohe Reaktivität und die daraus resultierenden Lebensdauern von einigen Minuten bis zu wenigen Stunden liegen die Mischungsverhältnisse von Isopren und Monoterpenen zwischen wenigen pmol mol^{-1} und einigen nmol mol^{-1} ❻. Bei den von Pflanzen ebenfalls emittierten Sesquiterpenen sind die Lebensdauern noch erheblich kürzer. Ihre Reaktionsraten mit Ozon sind so hoch, dass sie schon nach kürzesten Transportzeiten vom Ort der Emission weg in der Atmosphäre nicht mehr nachweisbar sind.

Im Zusammenhang mit der Carbonsäurebildung (Kap. 1.3.3) wird kurz auf andere biogene Quellen, wie z.B. ungesättigte Fettsäuren marinen Ursprungs eingegangen, die für diese Arbeit weniger relevant sind.

1.1.1.2 Quellen für anthropogene Alkene

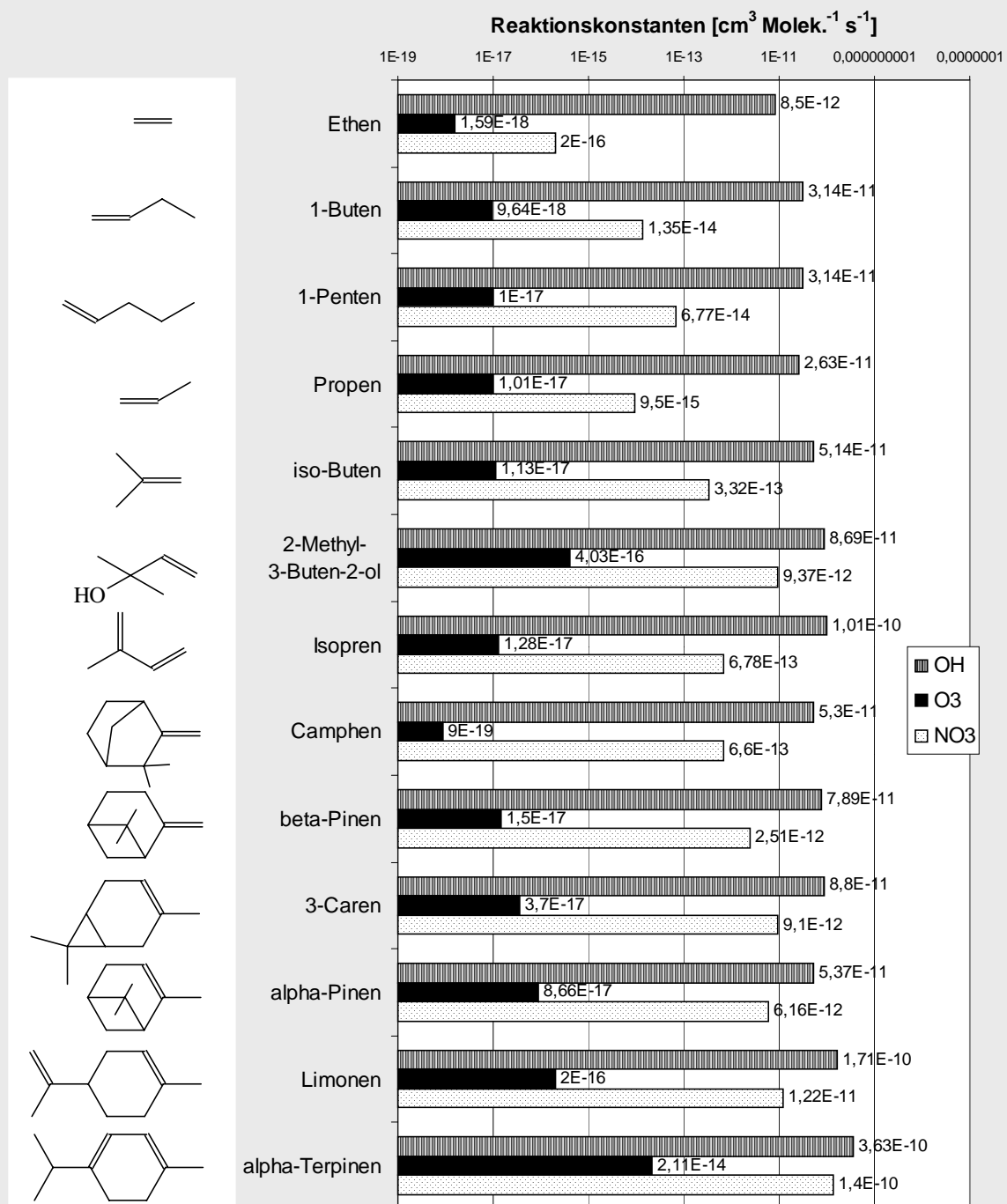
Unter anthropogenen Alkenen werden hier $\text{C}_2\text{--C}_6$ -Alkene verstanden, die vor allem durch urbane Emissionen einen deutlichen anthropogenen Anteil haben. Die weltweiten Emissionen von Ethen werden auf $20\text{--}45 \text{TgC a}^{-1}$, von Propen auf $7\text{--}12 \text{TgC a}^{-1}$ und von Butenisomeren auf $2\text{--}3 \text{TgC a}^{-1}$ geschätzt ❶. Anthropogene Alkene werden hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse freigesetzt, wie beispielsweise in Motoren, Kraftwerken und bei Biomassenverbrennung. Aber auch ihr Einsatz in Industrie und Gewerbe (z.B. petrochemische Industrie, Polymerherstellung) trägt zur Emission bei ❷❸. Dementsprechend werden die Isomere der $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkene in Mischungsverhältnissen von $0,02\text{--}2,7 \text{nmol mol}^{-1}$ und Ethen mit $1,0\text{--}10,7 \text{nmol mol}^{-1}$ in städtischer Luft gefunden ❹❺. Alkene tragen circa 12% zu den in Stadtluft

- ❶ Helmig et al., 1999b
- ❷ Keller und Lerdau, 1999
- ❸ Guenther et al., 1995
- ❹ Andreae und Crutzen, 1997
- ❺ Griffin et al. 1999
- ❻ Kesselmeier und Staudt, 1999
- ❼ Brasseur et al., 1999
- ❽ Graedel et al., 1986
- ❾ Blake et al., 1993

¹ die Emissionsraten sind bezogen auf das Trockengewicht (TG) der Blätter bzw. Nadeln.

Wichtige Alkene und ihre Reaktionskonstanten mit OH, Ozon und NO₃

Die Reaktionskonstanten sind logarithmisch aufgetragen. Typischerweise sind die Reaktionen mit OH um 6-7 Größenordnungen schneller als mit Ozon. Allerdings sind auch die Ozonkonzentrationen in der Luft um einen Faktor von ca. 10⁶ höher. Die NO₃ Reaktionen werden vor allem nachts bedeutsam.



Die Reaktionskonstanten sind entnommen aus:

Atkinson et al., 1990b; Atkinson et al., 1986; Atkinson, 1991; Atkinson et al., 1990a; Atkinson, 1994; Shu und Atkinson, 1994; Atkinson, 1997; Martinez et al., 1997; Ferronato et al., 1998; Grosjean und Grosjean, 1994; Hallquist et al., 1996

gefundenen VOC bei, wovon 1% auf biogene Alkene und 11% auf C₂-C₈-Alkene entfallen ❶. Ethen und Propen werden aber auch aus Vulkanen freigesetzt ❷ und von Böden und Pflanzen emittiert ❸. Außerdem kann der photochemische Abbau organischen Materials im Meerwasser eine Alkenquelle sein ❹❺❻.

1.1.2.

Die Bedeutung der Ozonolyse in der Atmosphäre

Alkene sind sehr reaktive Verbindungen. Sie werden leicht durch Ozon, OH-Radikale oder NO₃ oxidiert. Demgegenüber ist die Photolyse bedeutungslos. Als Oxidationsprodukte liefern sie organische Säuren, organische Nitrate, Aldehyde und Ketone ❷❸.

Anthropogene Alkene tragen besonders in den Städten, biogene besonders in ländlichen und bewaldeten Gebieten zur Produktion von Hydroxi- und Hydroperoxi-Radikalen (allg. abgekürzt als HO_x) bei ❹❺. Diese Produktion ist aufgrund eben dieser hohen Alkenvorkommen in ländlichen Gebieten meist durch Stickoxide (NO, NO₂ = NO_x) limitiert ❶, da die Konzentration des Vorläufermoleküls Ozon hier durch NO_x limitiert ist. Bei der Ozonbildung unterscheidet man einen NO_x sensitiven Bereich und einen VOC sensitiven Bereich. Als Kohlenwasserstoffe bestimmen Alkene somit auch die Gleichgewichtsbedingungen für die Ozonbildung mit.

Die Abbildung 112-1 zeigt eine für den urbanen Raum typische Abhängigkeit der Ozonkonzentration von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) und NO_x. Bei niedrigen NO_x Werten (rechts unten) wird eine Zunahme der Ozonkonzentration praktisch nur noch durch eine Zunahme von NO_x erreicht (NO_x limitiert), während eine Veränderung der VOC Konzentration keinen Einfluß mehr hat. Dies ist oft in natürlichen Reinluftgebieten der Fall. Bei hohen NO_x und geringen VOC Konzentrationen ist die Ozonbildung von der Zunahme der VOC Konzentration abhängig (VOC limitiert). Es kann sogar sein, dass der drastische Überschuß eines Partners zu einer Ozonreduktion führt. Typische NO_x Werte liegen im Bereich von 1-100 ppb, typische VOC Werte in Summe im Bereich von 10-1000 ppbC, für die meisten Einzelverbindungen jedoch unter 1 ppb. ❶.

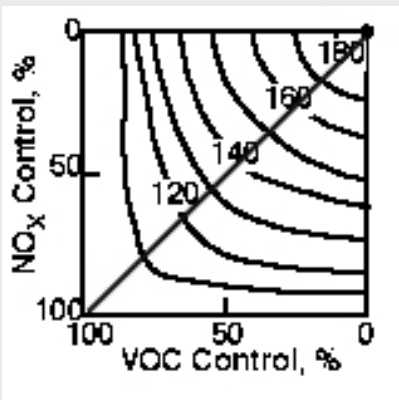


Abb. 112-1: Die Ozonkonzentration in Abhängigkeit von VOC und NO_x Kontrolle. - William Stockwell, Desert Research Institute, Reno, NV

- ❶ Jeffries, 1995
- ❷ Graedel et al., 1986
- ❸ Kesselmeier und Staudt, 1999
- ❹ Lewis et al., 1999
- ❺ Ratte et al. 1998
- ❻ Heikes et al., 1996
- ❼ Calogirou et al., 1999
- ❽ Atkinson, 1997
- ❾ Paulson und Orlando, 1996
- ❿ Bey et al., 1997
- ⓫ Sillman, 1999

Die Reaktion mit Alkenen ist somit nicht notwendigerweise eine Senke für Ozon. Vielmehr hängt es von den Bedingungen für die Folgechemie ab, ob die aus ihr resultierende Ozonproduktion netto zu einem Ozonverbrauch oder zu einer Ozonbildung führt.

Als zusätzlich bestimmender Faktor geht die UV-Strahlung ein.

Während des Tages dominiert in der Regel die Reaktion mit Hydroxiradikalen den Alkenabbau. Nur Substanzen mit sehr hoher Geschwindigkeitskonstante mit Ozon werden in nennenswertem Umfang auch auf diesem Weg umgesetzt. Hierzu gehören in jedem Fall die Sesquiterpene, aber auch schnell reagierende Monoterpene wie α -Pinen sind tagsüber partiell der Ozonolyse unterworfen. Mit dem Absinken der Konzentration an OH-Radikalen aufgrund geringerer UV-Strahlung, steigt die Bedeutung der Ozonolyse. Im Herbst und Winter wird sie selbst zur bedeutenden Quelle von Hydroxi- und Peroxiradikalen und erhöht damit das Oxidationspotential der Atmosphäre ^❶. Der Schwerpunkt dieser Arbeit soll jedoch auf dem Aerosolbildungspotential der Produkte der Ozonolyse und ihrer mechanistischen Grundlage liegen. Insbesondere die Ozonsplaltung von Monoterpenen, die neben Isopren global den überwiegenden Anteil der Alkenemissionen stellen, führt zur Bildung von Dicarbonsäuren und anderer bi- und multifunktionaler Oxidationsprodukte. Die Bildung von Dicarbonsäuren und sekundären Ozoniden in der Terpenozonolyse unter Laborbedingungen war Schwerpunkt mehrerer Arbeiten in diesem Labor, die zu Fragen nach den mechanistischen Grundlagen führten ^{❷❸❹}. All diese Oxidationsprodukte sind aufgrund ihres geringen Dampfdruckes zur Bildung von Kondensationskeimen befähigt ^{❷❸❹❺❻❼❽❾} bzw. vermögen auf bereits vorhandene Kondensationskeime aufzuwachsen. Sekundäres organisches Aerosol (SOA) stellt neben Sulfataerosol, Staub und Ruß einen wesentlichen Anteil an den in unserer Atmosphäre auftretenden Partikeln. Der Beitrag zur Lichtstreuung und Wolkenbildung und somit zu einer direkten oder indirekten Beeinflussung der Strahlungsbilanz unseres Planeten ist immer noch ein erheblicher Unsicherheitsfaktor im Strahlungshaushalt der Erde. (IPCC TAR 2001). Diese Unsicherheit (siehe Kap. 1.4.1) ist einer der wichtigsten Gründe, die Bildung der Aerosolvorläufer aus der Alken-Ozon Reaktion zu erforschen.

Untersuchungen der Produkte der Alkenozonolyse hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Bildungsmechanismus und ihres Potentials, zur Neubildung oder zum Wachstum von Aerosolen beizutragen, bilden daher die Voraussetzung, ihre Hauptreaktionen in verbesserte Modelle integrieren zu können und somit ihren atmosphärischen Einfluss in Szenarien des heutigen und zukünftigen Klimas verstehen zu können. Inwiefern die Ozonolyse von Alkenen zur Partikelneubildung führen kann oder nur zum Aufwachsen auf schon vorhandene Partikel, wird im Wesentlichen durch den Dampfdruck und die Menge der Ozonolyseprodukte bestimmt. Diese Produkte sind immer noch Gegenstand mechanistischer Untersuchungen wie in Kap. 1.2 erläutert.

- ❶ Ariya et al., 2000
- ❷ Bonn, 2002
- ❸ Koch et al., 2000
- ❹ Winterhalter et al., 2000
- ❺ Hoffmann et al., 1997
- ❻ Hoffmann et al., 1998
- ❼ Yu et al., 1998
- ❽ Yu et al., 1999
- ❾ Ziemann et al., 2001

1.1.3.

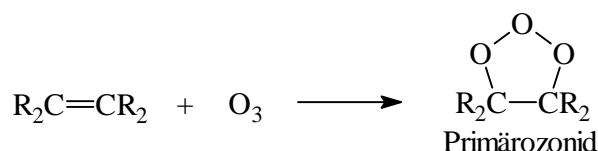
Der Criegee Mechanismus der Gasphasenozonolyse

Rudolf Criegee veröffentlichte 1975 einen Vorschlag für den Mechanismus der Flüssigphasenozonolyse von Alkenen ^①. Die Ergebnisse seiner Studien wurden später partiell auf die Gasphasenozonolyse übertragen und in zahlreichen Untersuchungen immer wieder erweitert, diskutiert und ergänzt ^{②③④} (Atkinson, 1997 und dort zitierte Referenzen). In einem ersten Schritt lagert sich Ozon an die Doppelbindung an und es entsteht der Fünfring des Primären Ozonids. Die Folgeschritte dieses ersten Schrittes in Abhängigkeit von Reaktionsbedingungen und Substanz sind bis heute nicht vollständig geklärt und Rückschlüsse auf diese Reaktionen machen auch einen erheblichen Anteil dieser Arbeit aus. Im folgenden wird ein grober Überblick über die ersten Stufen der Gasphasenozonolyse gegeben. Bis hin zur Bildung des Carbonyloxids werden sie überwiegend in der von Criegee beschriebenen Weise als gültig angenommen. Im Kapitel 1.2 werden dann die einzelnen Schritte und mögliche Varianten, wie sie bis dato vorgeschlagen sind, im Detail erläutert.

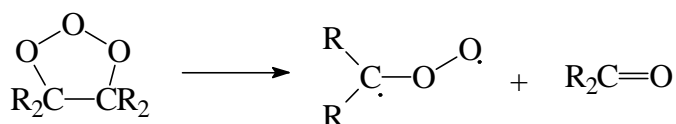
1.1.3.1 Die Hauptschritte des Mechanismus nach Rudolf Criegee

Nach Criegee ist die Alkenozonolyse als Dreistufenprozess aufzufassen, in dem jede Stufe eine 1,3 dipolare Reaktion ([2+3]-Addition oder Reversion) darstellt.

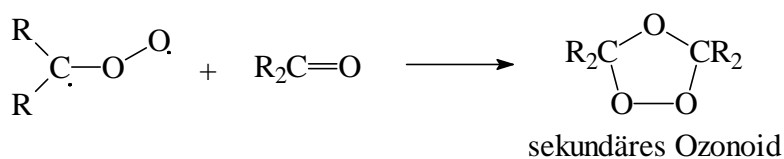
- 1) Bildung eines Primärozonids (POZ) R 113-1



- 2) Zerfall des Primärozonids in Carbonyloxid und Carbonylverbindung R 113-2



- 3) Addition des Carbonyloxids an die Carbonylverbindung R 113-3



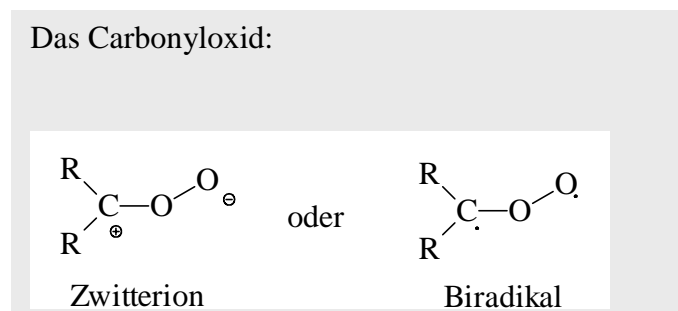
- ① Criegee, 1975
- ② Niki et al., 1987
- ③ Horie und Moortgat, 1998
- ④ Atkinson, 1997

Die Stufen 1 und 2 sind auch Basisreaktionen in der Gasphase. Das Ablaufen des dritten Schrittes zum sogenannten sekundären Ozonid hängt von der Konkurrenz durch andere Reaktionspartner und dem Anteil der Stoßstabilisierung ab, die in der Flüssigphase unmittelbar erfolgt. Umgekehrt ist in jüngerer Zeit auch in der Flüssigphasenozonolyse an Schritten geforscht worden, so an der OH Bildung, die bislang der Gasphasenozonolyse zugeschrieben waren.

1.1.3.2 Das Carbonyloxid

Besonderes Interesse galt der Darstellung des Carbonyloxids, da von ihm die Wege zu allen Produkten der Ozonolyse ausgehen. Obwohl die Existenz dieser Verbindung aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer bisher nicht belegt ist, wird sie aufgrund der Plausibilität ihrer Annahme und auf der Basis von *ab-initio* Rechnungen in allen untersuchten Reaktionswegen allgemein als Intermediat und Zerfallsprodukt des Primärozonids akzeptiert. Während jedoch von Criegee die Darstellung als Zwitterion bevorzugt wurde, hat sich in der Gasphasenchemie zunächst eine Interpretation als Biradikal durchgesetzt ¹²³⁴⁵⁶. In der Diskussion der Mechanismen (siehe auch Kap. 1.2.1) wird jedoch deutlich werden, dass ein variabler Mischcharakter zwischen den beiden Grenzfällen anzunehmen ist, auch wenn in dieser Arbeit die Biradikalschreibweise benutzt wird.

Anstelle des Namens Carbonyloxid hat auch die Bezeichnung Criegee Intermediat (CI) allgemeine Verbreitung gefunden.



1.1.3.3 Der Zerfall des Primärozonids

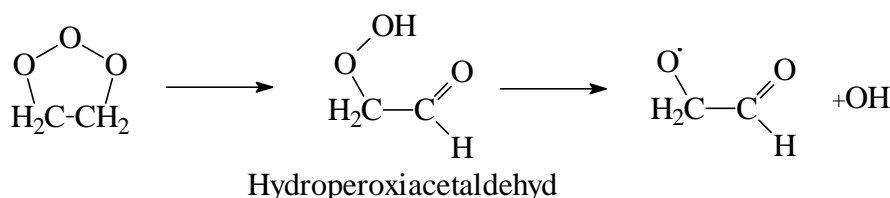
Beim Zerfall des Primärozonids werden wenn möglich disubstituierte CI gebildet und monosubstituierte CI gemieden. Für endständige Alkene und unsubstituierte Doppelbindungen erfolgt der Zerfall in etwa im Verhältnis 1:1 ⁷. Anhand der Ozonolyse von Ethen, dem einfachsten Alken, wurde der Zerfall des Primären Ozonids von Anglada et al. ⁸ quantenmechanisch berechnet. Demnach sind drei unterschiedliche Zerfallswege mit ähnlichen Aktivierungsenergien E_A möglich.

- ¹ Wadt und Goddard, 1975
- ² Bailey, 1978
- ³ Finlayson-Pitts und Pitts, 2000
- ⁴ Horie et al., 1994a
- ⁵ Horie et al., 1994b
- ⁶ Neeb et al., 1996
- ⁷ Calvert et al., 2000
- ⁸ Anglada et al., 1999

- a) konzertierte Reaktion zum Criegee Intermediat $E_A = 18,7 \text{ kcal/mol}$
 b) nicht konzertierte Reaktion zum Criegee Intermediat $E_A = 21,0 \text{ kcal/mol}$
 c) Bildung von Hydroperoxiacetaldehyd $E_A = 22,8 \text{ kcal/mol}$
 (alle Werte für 0 K)

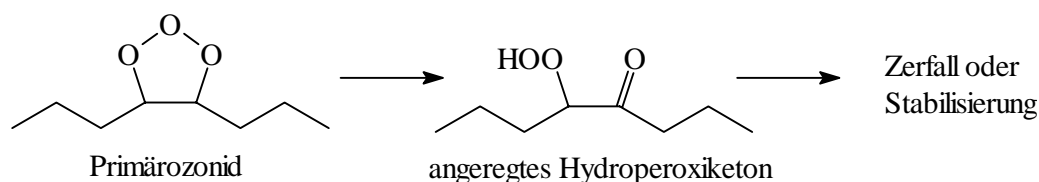
Bei der Bildung des Hydroperoxiacetaldehyds, das lediglich aufgrund der Berechnungen von *Anglada et al.* ^① angenommen wird, enthält das Molekül eine Überschussenergie, die zum Zerfall unter Abspaltung von OH-Radikalen führt. Die Annahme der Verbindung ist für die Ethenozonolyse zur Erklärung der experimentell belegten OH-Bildung notwendig. Die hierbei ermittelten Ausbeuten liegen zwischen 12% und 18% ^{②③}.

Zerfall des POZ von Ethen mit Hydroperoxiacetaldehyd als Intermediat R 113-4



Von Interesse ist die Frage, ob höhere Alkene mit Alkylsubstituenten anstelle der H-Atome das analoge Hydroperoxiintermediat stabilisieren können, indem sie die Überschussenergie in Schwingungen umsetzen. Das Resultat wäre eine bifunktionale Peroxiverbindung, deren Flüchtigkeit wesentlich geringer ist die der aus einer Spaltung der C-C Bindung resultierenden Produkte. So wäre z.B. in der Ozonolyse von *trans*-4-Octen ein 5-Hydroperoxi-4-octanon, wie in der hypothetischen Reaktion 113-5 dargestellt, weniger flüchtig als die Buttersäure. Das Hydroperoxiketon könnte somit in der Aerosolbildung eine Rolle spielen. Nahezu alle bisherigen Arbeiten gehen aber von einem Bruch der C-C Bindung aus.

Möglicher Zerfall des POZ bei höheren Alkenen R 113-5



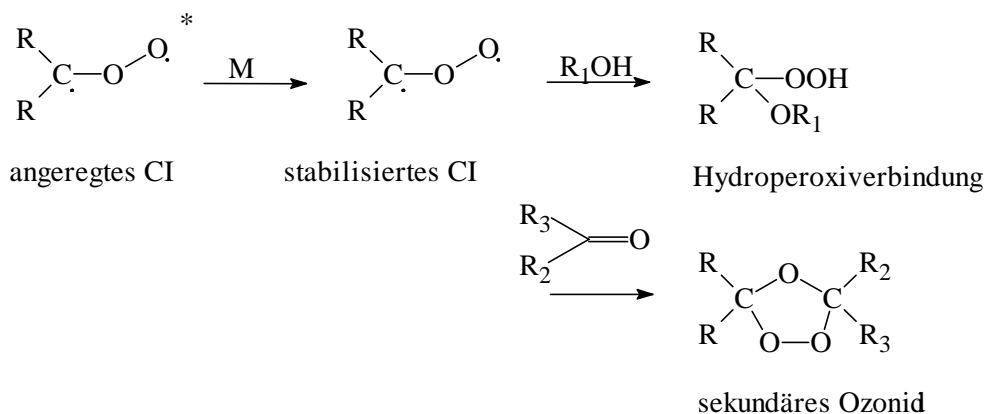
1.1.4 Zerfallskanäle des Criegee-Intermediates

Für das weitere Schicksal des Criegee Intermediates (CI) werden derzeit vor allem drei Reaktionswege diskutiert, die Ausbeute des O-Atom Kanals wird zu < 5% angenommen ^④.

- ① Anglada et al., 1999
- ② Atkinson u. Aschmann, 1993
- ③ Thomas et al., 1993
- ④ Calvert et al., 2000

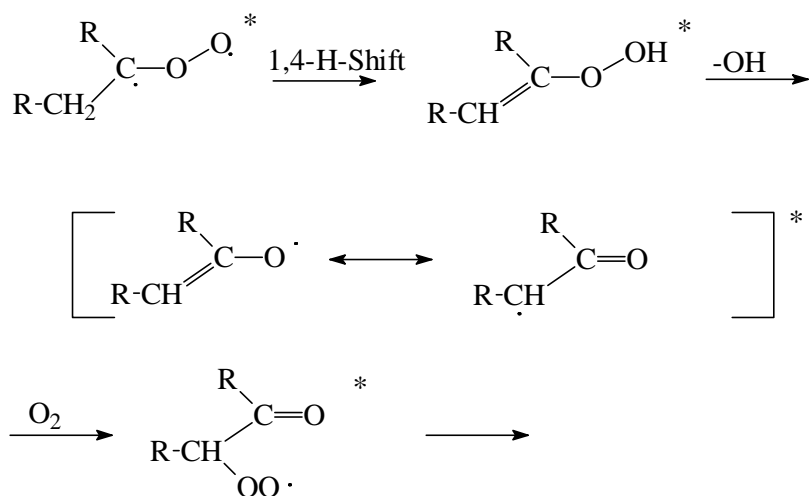
- a) Die bimolekulare Reaktion des durch Stöße stabilisierten CI R 114-1
 b) Der unimolekulare Zerfall über den Hydroperoxidkanal R 114-2
 c) Der unimolekulare Zerfall über den Esterkanal R 114-3
 d) Potentielle Bildung von O(³P)

- a) Die bimolekulare Reaktion des stoßstabilisierten CI R 114-1



Die Überschussenergie des angeregten Criegee Intermediates wird auch in der Gasphase durch Stöße mit einem Stoßpartner M (unter normalen Bedingungen Stickstoff oder Sauerstoff) abgebaut. Die Lebensdauer des CI wird hierdurch lang genug, so dass es mit einem weiteren Reaktionspartner ROH (= Wasser, Alkohol oder Säure) zur Hydroperoxiverbindung oder mit einer Carbonylverbindung zum sekundären Ozonid reagieren kann. Diese und weitere Reaktionspartner und ihre Bedeutung werden im Kapitel 1.2.5 diskutiert. In der Atmosphäre ist vor allem die Reaktion mit Wasser zum Hydroxialkylhydroperoxid von Bedeutung. Auch eine direkte Freisetzung von Wasserstoffperoxid unter gleichzeitiger Bildung der Carbonylverbindung ist möglich [Grossmann, 2000] (siehe hierzu R 133-2).

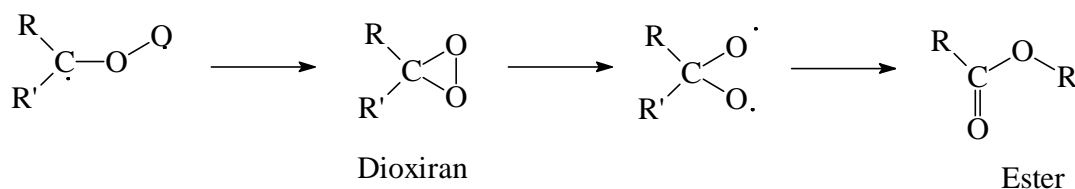
- b) Der unimolekulare Zerfall über den Hydroperoxidkanal R 114-2



Der Hydroperoxidkanal ist nur CI mit mindestens einem β -H-Atom zugänglich. Als β -H-Atom wird dasjenige H-Atom bezeichnet, das an das der COO Funktion benachbarte C-Atom gebunden ist. Nach der Bildung eines ungesättigten Hydroperoxids entsteht durch Abspaltung eines OH-Radikals ein Alkenoxi-Radikal. Dieses steht in Mesomerie mit einem Carbonyl-Radikal und reagiert rasch mit O_2 weiter. In jüngsten Studien diskutieren Kroll et al. ❶ auch die Möglichkeit einer OH Bildung über den Weg des stabilisierten Criegee-Intermediates. Gegenüber der direkten Bildung der OH-Radikale aus dem Hydroperoxidkanal handelt es sich um eine zeitverzögerte Bildung nach Stoßstabilisierung. Bis dato wurde in den meisten Veröffentlichungen der Hydroperoxidkanal, kommend vom angeregten CI, als Erklärung für die OH-Produktion in der Ozonolyse herangezogen ❷❸❹❺❻❼❽❾. Die Unterscheidung zwischen direkter und der neu vorgeschlagenen zeitverzögerten OH-Bildung durch thermischen Zerfall ist allerdings für die in dieser Arbeit beschriebenen Laborexperimente und OH-Messung mit Radikalfängern nicht von Bedeutung, da sie auf einer Zeitskala von Millisekunden abläuft ❶, die nur durch laserinduzierte Fluoreszenz verfolgt werden kann. Die Ausbeuten an OH-Radikalen, wie in der Literatur angegeben, erfassen die Summe beider Prozesse. Sie reichen von unter 10% für Alkene ohne β -H-Atom, wie Ethen und Methylbutenol (MBO), bis zu über 100% für einige Terpene mit mehr als einer Doppelbindung. (siehe auch 1.2.4)

c) Der unimolekulare Zerfall über den Esterkanal

R 114-3



Der sogenannte Esterkanal beschreibt einen unimolekularen Zerfallsweg, bei dem über ein Dioxiran ein Ester gebildet wird, der, sofern nicht vorher stabilisiert, im Anschluß CO_2 abspaltet. Die entstehenden Alkylradikale R und R' reagieren in der Regel mit O_2 zu Alkylperoxiradikalen (RO_2). Von den drei diskutierten Zerfallskanälen wird dem Esterkanal die geringste Bedeutung beigemessen. Er ist allerdings auch am wenigsten untersucht.

Eine Sonderrolle kommt dem Zerfall des C_1 -CI zu, das sowohl bei der Ozonolyse von Ethen als auch aller terminalen Alkene entsteht. Eine 50% Stabilisierung und verschiedene Zerfallswegen des stabilisierten CI werden für die Ethenozonolyse in folgender Weise angenommen

❶❷❸❹❺❻❼:

- ❶ Kroll et al., 2001c
- ❷ Atkinson et al., 1992
- ❸ Gutbrod et al., 1996
- ❹ Gutbrod et al., 1997
- ❺ Donahue et al., 1998
- ❻ Paulson et al., 1997
- ❼ Paulson et al., 1998
- ❽ Pfeiffer et al., 1998
- ❾ Mihelcic et al., 1999
- ❿ Su et al., 1980
- ① Herron et al., 1982a
- ② Herron et al., 1982b
- ③ Horie und Moortgat, 1991a
- ④ Horie und Moortgat, 1991b
- ⑤ Hatakeyama u. Akimoto, 1994
- ⑥ Neeb, 1996
- ⑦ Neeb et al., 1998

(R 114-4)	$M + [CH_2OO]^* \rightarrow M + [CH_2OO]$	50%
(R 114-5)	$[CH_2OO]^* \rightarrow CO + H_2O$	13%
(R 114-6)	$\rightarrow HCO + OH$	10%
(R 114-7)	$\rightarrow CO_2 + H_2$	13%
(R 114-8)	$\rightarrow CO_2 + H + H$	10%
(R 114-9)	$\rightarrow HCOOH$	4%

d) Potentielle Bildung von $O(^3P)$

Ein weiterer Zerfallskanal, der über die Abspaltung von $O(^3P)$ verlaufen soll, trägt nach Abschätzungen von *Atkinson et al.* (1994) und *Atkinson* (1997) zu weniger als 5% zu den Zerfallswegen der CI bei. Die Bildung von $O(^3P)$ sollte zu einer Weiterreaktion mit den Alkenen unter Bildung von Epoxiden führen. Diese wurden unter Reaktionsbedingungen, unter denen OH im stärkeren Maße abgefangen wurde als $O(^3P)$ allerdings nicht detektiert. Unter atmosphärischen Bedingungen wird dieser Weg als irrelevant angesehen und daher nicht weiter diskutiert.

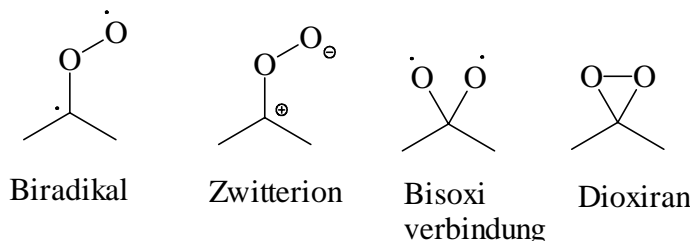
1.2 Mechanismen in der Alkenozonolyse

Die oben aufgeführten grundlegenden Mechanismen der Alkenozonolyse sollen im Folgenden im Detail erörtert werden. Mechanistische Betrachtungen bilden einen Hauptbestandteil dieser Arbeit, so dass es eines Überblickes über den bis dato gegebenen Stand der Wissenschaft bedarf. Die Notwendigkeit solcher Betrachtungen ergibt sich aus der immer noch großen Unsicherheit hinsichtlich der Intermediate auf dem Weg zu detektierbaren stabilen Produkten der Alkenozonolyse. Diverse Radikale und Intermediate wie das primäre Ozonid oder Peroxiverbindungen werden als Zwischenstufen vermutet, ohne dass bislang geeignete Möglichkeiten gefunden worden wären, sie im Experiment zu detektieren. Der Grund hierfür liegt in ihrer Kurzlebigkeit und Instabilität. Andererseits entscheidet der Charakter dieser Zwischenstufen jedoch in Abhängigkeit vom Reaktionspartner über den weiteren Reaktionsweg und damit über die atmosphärische Relevanz der gefundenen Produkte, die Übertragbarkeit von Laborversuchen auf die Atmosphäre und das Aerosolbildungspotential der jeweiligen Reaktion. Das Gebiet ist derzeit Gegenstand intensiver Forschung auch in anderen Arbeitsgruppen. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit besprochenen Theorien ständig durch neue Veröffentlichungen ergänzt werden.

Die Fortentwicklung der Meßtechnik hat in den letzten Jahren gezeigt, dass Mechanismen, die aufgrund ursprünglicher Plausibilität als akzeptiert galten, wieder infrage gestellt werden müssen und auch Ergebnisse dieser Arbeit sind mit noch innerhalb der letzten zwei oder drei Jahre vorgeschlagenen Reaktionswegen nicht vereinbar, so dass der derzeitige Stand um neue Vorschläge ergänzt werden muss.

1.2.1 Charakter des Criegee Intermediates

Das Carbonyloxid / Criegee-Intermediat – ist es als Biradikal oder Zwitterion zu verstehen? Ist es überhaupt real oder dient es als theoretische Brücke, der als fassbares Produkt nur das Dioxiran gegenübersteht?



Biradikal, Zwitterion, Bisoxiverbindung und Dioxiran sind vier mögliche Interpretationsweisen eines Intermediates R_2COO , das aus dem konzertierten oder schrittweisen Zerfall des Primären Ozonides der Reaktion von Alkenen mit Ozon hervorgeht. Im folgenden wird in Übereinstimmung mit der gängigen Literatur das Criegee Intermediat als Biradikal dargestellt. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass es bisher keinen experimentellen Nachweis für diese Form gibt.

Während das Dioxiran als Produkt der Ozonolyse von Ethen spektroskopisch nachgewiesen werden konnte ^①, konnte auch bei jüngeren Untersuchungen mittels Matrixisolation und Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR) ^② kein Indiz für ein Biradikal als Reaktionsprodukt ausgemacht werden, was sowohl die Peroxi-Form des Carbonyloxids wie auch die Bisoxi-Form ausschliesst. Die Autoren nehmen an, dass das CI im Grundzustand keinen Biradikal-Charakter hat und die stabilisierte Form dem Dioxiran entspricht.

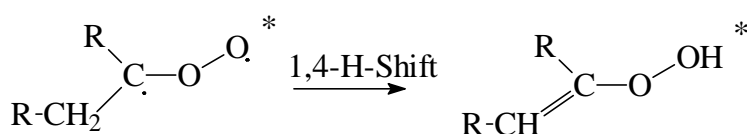
Ab-initio Rechnungen am C_1 -CI CH_2OO hoben früher einen Biradikal-Charakter stärker hervor ^{③④⑤} (Ausnahme: ^⑥), während neuere Berechnungen auf höherem Level auch einen zwitterionischen Charakter prognostizieren ^{⑦⑧}. Die Ausprägung dieses Charakters wird dabei an den berechneten Längen der C-O und O-O Bindungen gemessen, die wiederum abhängig vom Substitutionsgrad und in Lösung auch vom Solvenskäfig sind. Auch das durch Stöße stabilisierte Criegee Intermediat wird in der Regel noch als Radikal verstanden ^⑨, welches nach Kroll et al. ^⑩ analog zu Reaktion R 114-2 nicht unerheblich zur OH-Ausbeute beiträgt. Dies wiederum spricht gegen den ausschließlichen Dioxirancharakter im Grundzustand. Weniger umstritten als der Charakter des CI selbst sind die Reaktionen, die das stabilisierte CI mit Reaktionspartnern eingeht. Als stabilisiert wird hier der Zustand verstanden, in dem das CI befähigt ist, in einer bimolekularen Reaktion mit einem anderen Partner Verbindungen zu bilden.

- ① Suenram, 1978
- ② Mihelcic et al., 1999
- ③ Wadt und Goddard, 1975
- ④ Harding und Goddard, 1978
- ⑤ Sander, 1990
- ⑥ Sawaki et al., 1981
- ⑦ Cremer et al., 1993
- ⑧ Anglada et al., 1996
- ⑨ Olzmann et al., 1997
- ⑩ Kroll et al., 2001c

1.2.2 Der Hydroperoxidkanal

Der Hydroperoxidkanal beschreibt den unimolekularen Zerfall des angeregten CI über die Umlagerung eines H-Atoms, das an das C-Atom gebunden ist, welches dem Peroxi-C-Atom benachbart ist (β -H-Atom).

R 122-1 (vgl. R 114-2)



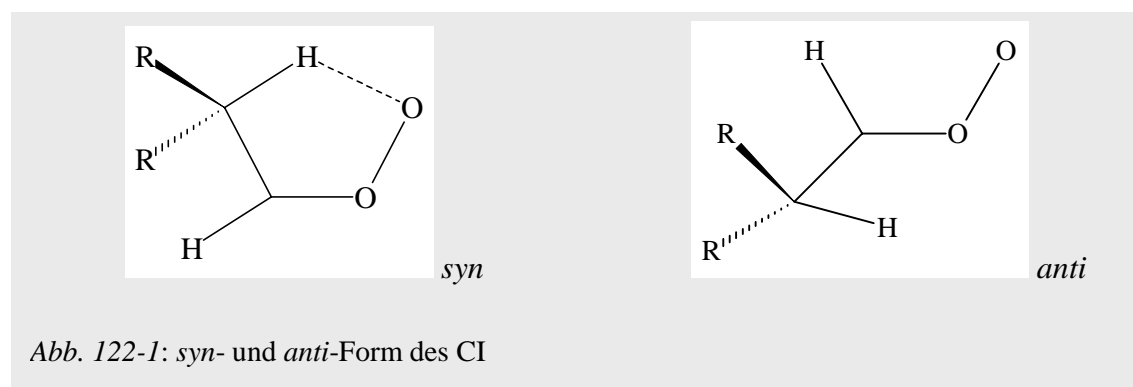
- ❶ Kroll et al., 2001c
- ❷ Bach et al., 1996
- ❸ Bauld et al., 1968
- ❹ Kuczkowski, 1992
- ❺ Harding und Goddard, 1978
- ❻ Rathman et al., 1999

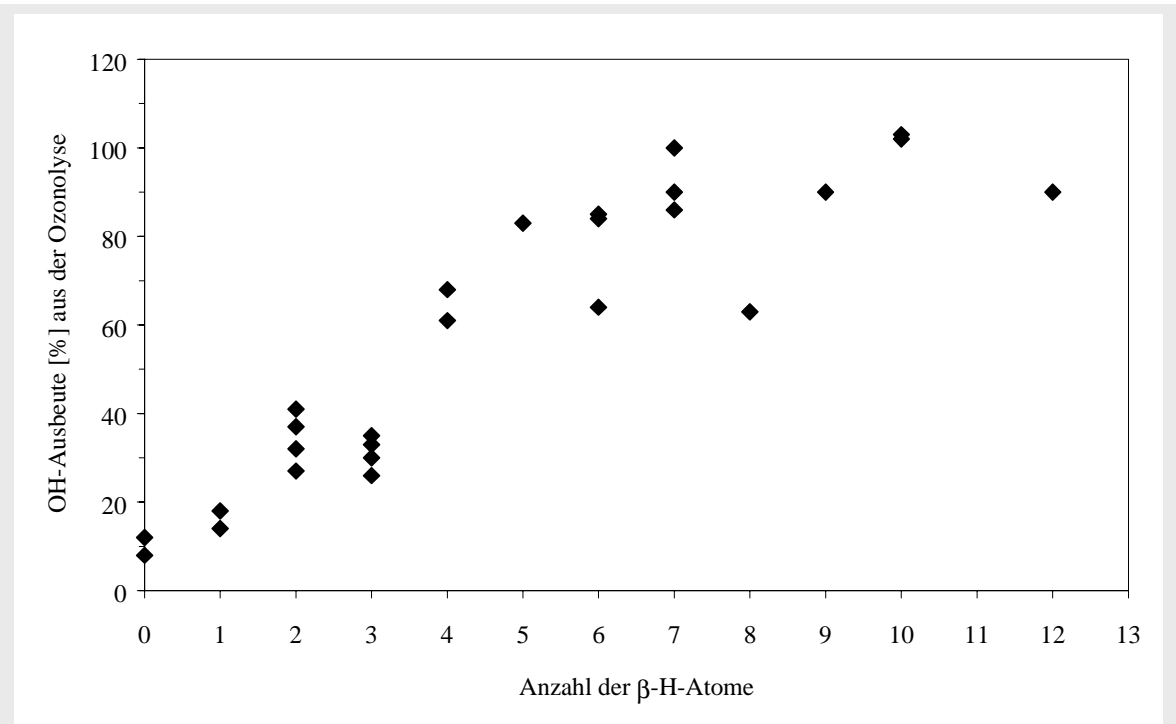
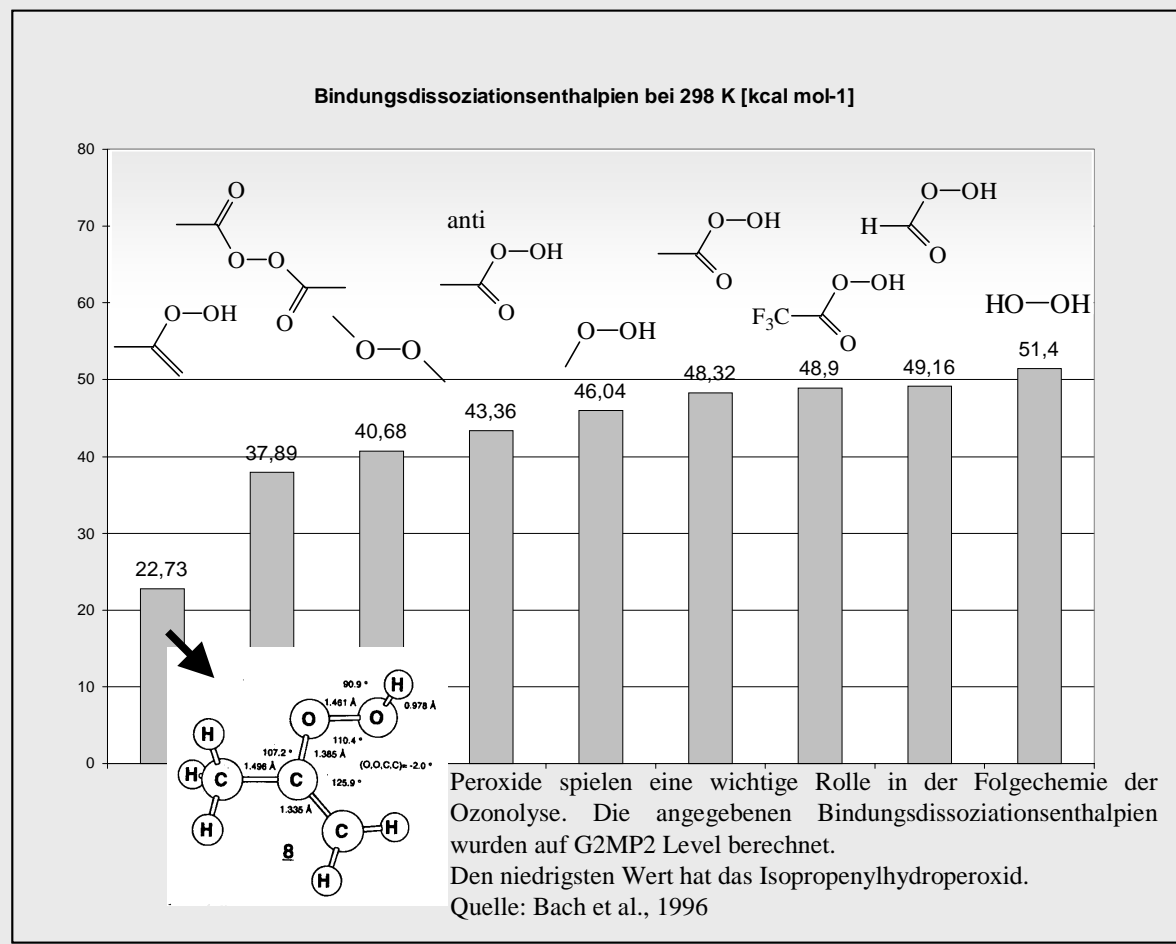
Dieser Weg wurde bislang als dominierender Ursprung der OH-Ausbeute der Alkenozonolyse angenommen. Eine jüngst von Kroll et al. ❶ eingebrachte Alternative wird in Kapitel 1.2.4 besprochen. Die in Reaktion 122-1 gegebene Struktur des Alkenylhydroperoxids hat eine wesentlich niedrigere Bindungsdissoziationsenthalpie als andere Peroxiverbindungen (vgl. Abb. 122-2) ❷.

Es wird angenommen, dass der Zerfall über das Hydroperoxid durch zweierlei Faktoren kontrolliert wird. Zum einen ist die Anzahl der Verfügung stehenden β -H-Atome von Bedeutung. In Abbildung 122-3 ist die OH-Ausbeute als Funktion der β -H-Atome aufgetragen.

Zum anderen spielen auch stereochemische Aspekte eine Rolle. So erfolgt die Übertragung des H-Atoms dann, wenn dieses *syn*-ständig zum äußeren O-Atom der Peroxigruppe positioniert ist und hierdurch ein fünfgliedriger Übergangszustand möglich wird. Aus einer *anti*-Anordnung dagegen erfolgt die Reaktion nicht. (Abb. 122-1)

Bauld et al. ❸ und Kuczkowski ❹ sagten vorher, dass *syn*-Carbonyloxide bevorzugt aus den *anti*-Isomeren der Alkene gebildet werden und umgekehrt. Dieses wurde durch *ab-initio* Rechnungen bestätigt ❺❻.





oben: Abb. 122-2: Bindungsdissoziationsenthalpie der O-O Bindung für verschiedene Peroxiverbindungen

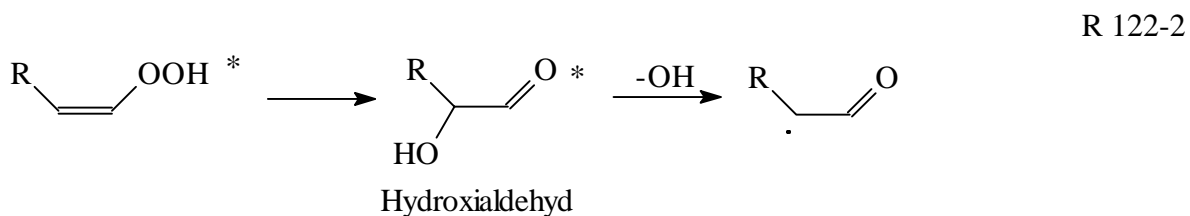
unten: Abb. 122-3: OH-Ausbeuten [%] (Atkinson, 1997) aus der Ozonolyse als Funktion der Anzahl der β -H-Atome der ozonolysierten Alkene.

Der experimentelle Befund einer deutlich höheren OH-Ausbeute der Ozonolyse von *trans*-2-Buten (64%) im Vergleich zum *cis*-Isomer (41%) wurde hierdurch theoretisch begründet ❶.

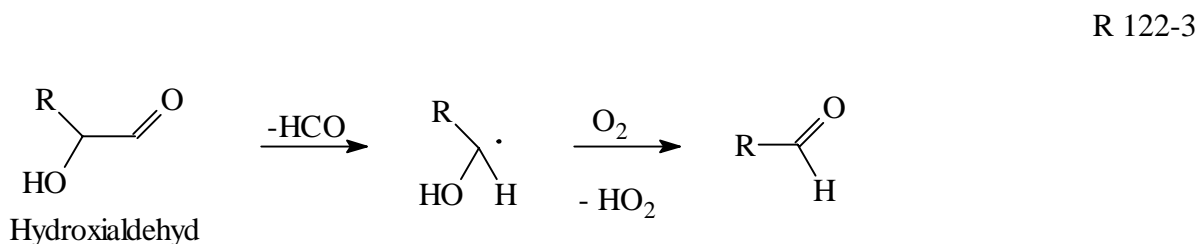
Nach der OH-Abspaltung wird angenommen, dass das gebildete Allylradikal mit O₂ reagiert (vgl. R 1-6). Die hierauf folgende Acetyl-Peroxichemie wird als Weg zur Bildung schwerflüchtiger Carbonsäuren in der Terpenozonolyse diskutiert ❷.

Für den Hydroperoxidkanal wird von verschiedenen Autoren ❸❹❺ angenommen, dass die OH-Abspaltung nach Umlagerung des H-Atoms aus dem Hydroperoxialken erfolgt. Erst danach isomerisiert das verbleibende Radikal zum Aldehydradikal und reagiert mit Sauerstoff weiter.

Aber von anderen Autoren ❻❼ wird noch eine Variante diskutiert, die zunächst eine Wanderung der OH-Gruppe annimmt.



In beiden Fällen führt die Reaktion letztlich zu identischen Produkten. Allerdings besteht insofern ein wesentlicher Unterschied, als Grosjean und Grosjean ❻ aus dem angeregten Hydroxialdehyd eine C-C Spaltung annehmen. Auf diesem Wege erklären sie z.B. für die Ozonolyse von 1-Penten die Bildung von Propanal, welches sie immerhin in einer Ausbeute von 11% finden.



Eine solche Erklärung ist unter Annahme dieses Weges unmittelbar möglich. Bildet sich der Hydroxialdehyd nicht durch Umlagerung, so würde er erst nach mehreren weiteren Reaktionsschritten gebildet werden können. (Reaktion mit O₂, RO₂ und HO₂). Die OH-Abspaltung im Anschluss an eine Isomerisierung erscheint allerdings unwahrscheinlicher, da die C-O Bindung stabiler ist als die Peroxibindung.

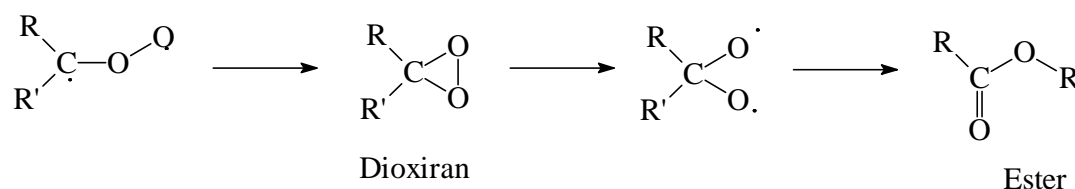
- ❶ Rathman et al., 1999
- ❷ Winterhalter et al., 2000
- ❸ Neeb und Moortgat, 1999
- ❹ Atkinson et al., 1992
- ❺ Paulson et al., 1999
- ❻ Grosjean u. Grosjean, 1997
- ❼ Yu et al. 1999

Als Hauptweg des unimolekularen Zerfalls ist der Hydroperoxidkanal insbesondere deshalb von Bedeutung, weil er nicht der Konkurrenz verschiedener Reaktionspartner um das CI unterliegt. Die bimolekulare Chemie des stabilisierten CI dagegen wird in der Atmosphäre nahezu ausschließlich von der Reaktion des CI mit Wasser bestimmt.

1.2.3 Der Esterkanal

Wenig ist über den Esterkanal der Ozonolyse bekannt. Da die Abspaltung eines $O(^3P)$ -Atoms bei Normaldruck als vernachlässigbar eingestuft wird ^①, stellt der Ester-Kanal bei Abwesenheit von β -H-Atomen die einzige Möglichkeit eines unimolekularen Zerfalls des Criegee-Intermediates dar.

Die unimolekulare Reaktion über den Esterkanal (vgl. R 114-3)



R 123-1

Ob sich tatsächlich ein Ester stabilisiert ist dabei fraglich. Konkrete Indizien hierfür gibt es kaum. Der Unterschied zum Hydroperoxidkanal liegt in jedem Fall darin, dass ein Zerfall über das Bisoxiradikal als Intermediat erfolgt. Der Esterkanal wurde bislang nicht als OH-Quelle angesehen, wengleich auch diese Vorstellung nicht auf völligen Konsens stößt ^②.

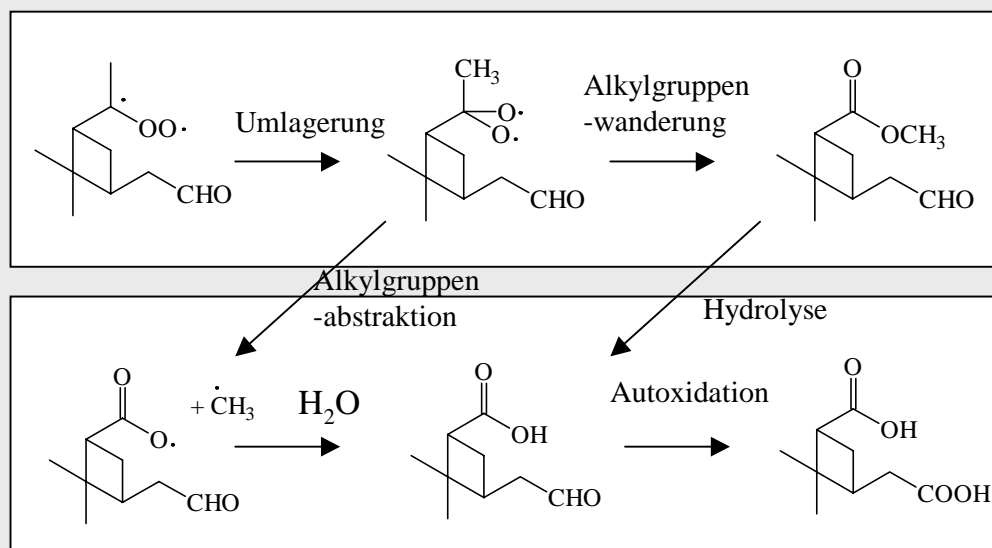
Während man den Anteil des Hydroperoxidkanals bevorzugt eben aus dieser OH-Ausbeute abschätzt, wird der Ester-Kanal in der Regel als 'Rest' bezeichnet, ohne dass man sich sicher ist, wie hoch der Anteil dieses Restes ist.

In Modelle für die Ozonolyse höherer Alkene findet der Ester-Kanal in unterschiedlicher Weise Eingang. Jenkin et al. ^③ nehmen z.B. Zerfallskanäle für das CI in der α -Pinen Ozonolyse grundsätzlich unter OH-Abspaltung an und vernachlässigen den Esterkanal. Auch der allgemeine Mechanismus nach Koch et al. ^④ erklärt die Pinsäurebildung ausschließlich über den Hydroperoxidkanal ohne den Esterkanal in Betracht zu ziehen.

Jang und Kamens ^⑤ und Kamens et al. ^⑥ dagegen integrieren ihn in ihre Modellrechnung ebenfalls für das α -Pinen als einen möglichen Weg zur Pinsäure. Hier wurden sowohl die Esterbildung mit anschließender Hydrolyse als auch der Weg über eine Alkylgruppenabstraktion in Betracht gezogen. Allerdings wird von einer 'Stabilisierung über den Esterkanal' gesprochen, was nicht identisch ist mit dem 'stabilisierten CI'.

- ① Atkinson, 1997
- ② Kroll et al., 2001c
- ③ Jenkin et al., 2000
- ④ Koch et al., 2000
- ⑤ Jang und Kamens, 1999
- ⑥ Kamens et al., 1999

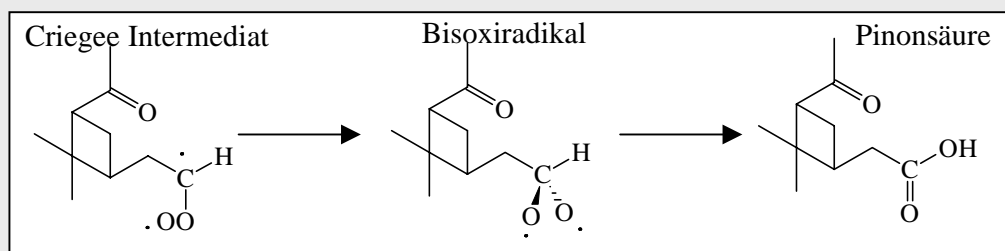
Klassische Umlagerung im Esterkanal über das Bisoxiradikal zum Ester.



Fortführung des Esterkanals nach Jang und Kamens, 1999 zur Pinsäure.

R 123-2

Eine als Umlagerung bezeichnete Variante des Esterkanals führt aus dem anderen Criegee Intermediat zur Pinonsäure. Hierbei wandert nicht die Alkyl-Gruppe, sondern das H-Atom. Beide Wege addieren sich in dieser Modellrechnung zu einem Beitrag des Esterkanals von ca. 20% des Pinen-Umsatzes ❶.

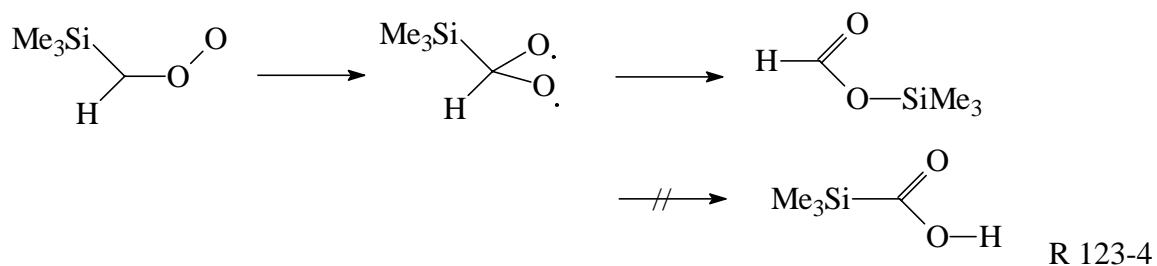


Die Wasserstoffumlagerung als Variante des Esterkanals

R 123-3

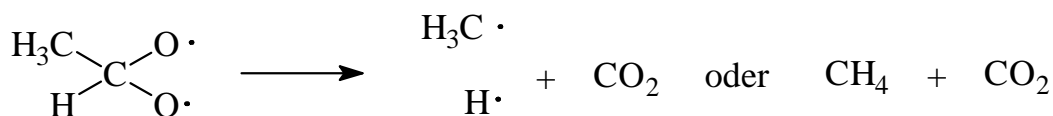
Die Wahrscheinlichkeit, ob am Bisoxiradikal eher ein Substituent R oder eher das Wasserstoffatom umgelagert wird, wurde anhand einer Modellsubstanz untersucht ❷. Die Studien an Trimethylsilyl substituiertem Ethen haben gezeigt, dass in diesem Fall allein die Trimethylsilylgruppe, nicht aber das H-Atom wandert. D.h. in der folgenden Reaktion tritt keine Trimethylsilylcarbonsäure als Produkt auf, sondern nur der Ameisensäuretrimethylsilylester.

- ❶ Kamens et al., 1999
- ❷ Fajgar und Pola, 2000



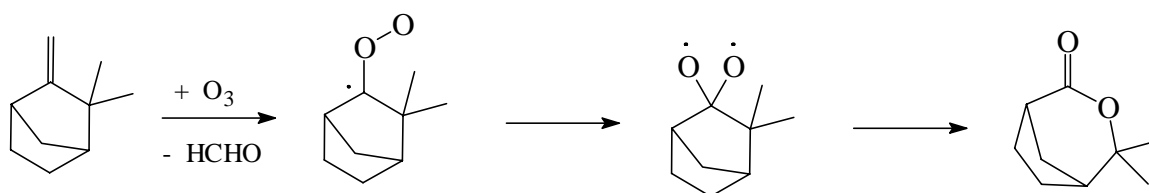
Eine Übertragung dieser Untersuchung auf den Esterkanal in der Ozonolyse würde bedeuten, dass die Esterbildung gegenüber der Bildung der Carbonsäure begünstigt wäre. Sie widerspräche aber eine Pinonsäurebildung durch direkte Umlagerung am CI wie oben beschrieben (R 123-3).

In anderen Definitionen des Esterkanals wird der Ester nicht als stabilisiertes Produkt betrachtet, sondern als angeregtes Intermediat, das in Folgeprodukte zerfällt, so zum Beispiel für das C₂-CI ❶, aber auch in jüngsten allgemein mechanistischen Interpretationen ❷.



Der Ester selbst ist nur in wenigen Fällen beobachtet worden. Ein Beispiel ist die intramolekulare Lactonbildung in der Camphenozonolyse, bei der der Hydroperoxidkanal in Ermangelung eines verfügbaren β-H-Atoms ausgeschlossen ist (R 123-6) ❸❹. Für den Zerfall des C₂-CI wurden jedoch mittels FTIR Spektroskopie Ausbeuten von 11,7 % Methan und 37,6% CO₂ detektiert. In einer Modellrechnung wurde diese CO₂ Ausbeute der Summe der Produkte der beiden obigen Reaktionswege (R 123-5) zugeordnet. Die Vorstellung eines ‚Ester-Kanals‘ als drittem Weg alternativ zu bimolekularer Reaktion des stabilisierten CI und OH-lieferndem Hydroperoxidkanal hat sich aus diesen Ansätzen heraus entwickelt. Der Begriff ‚Ester-Kanal‘ selbst wird aber kaum verwandt, öfter wird die Dioxiranbildung diskutiert. Ein Indiz für den wenig definierten Charakter dieses ‚dritten Weges‘ ist, dass die Literaturrecherche zu ‚ester channel‘ im Zusammenhang mit Ozonolyse lediglich zu einer einzigen Referenz führt, der von Fajgar und Pola.

- ❶ Tuazon et al., 1997
- ❷ Kroll et al., 2001c
- ❸ Semmler, 1909
- ❹ Bailey, 1955
- ❺ Horie und Moortgat, 1991b



Beispiel für eine Esterbildung: Die intramolekulare Lactonbildung bei Camphen

R 123-6

Modellrechnungen für die Verteilung auf die Kanäle gibt es nur für kleine Alkene. Für Tetramethylethylen wurde ein Verhältnis von 4% Dioxiran, 70-80% OH und 20-30% Stabilsierung errechnet ❶.

Allgemein wird angenommen, dass der Esterkanal kaum von Relevanz ist, wenn ihm ein disubstituiertes CI oder ein monosubstituiertes *syn*-CI vorausgeht. Der Hydroperoxidkanal über einen fünfgliedrigen Übergangszustand ist bevorzugt ❷❸❹. Allerdings widerspricht die Argumentation, dass in diesem Fall eine Alkylgruppenverschiebung erfolgen müsste, die gegenüber einer H-Umlagerung benachteiligt wäre ❺, der Studie am Trimethylsilylethen ❻.

Von Interesse für die Carbonsäurebildung ist der Esterkanal schon deshalb, weil jene H-Umlagerung bei anschließender Stabilisierung nicht ausgeschlossen werden kann, die direkt zur Säure führt (z.B. R 123-3). Sollten die anti (*trans*)-Isomeren der Alkene bevorzugt über ein *syn*-CI in den Hydroperoxidkanal münden und die *syn* (*cis*)-Isomeren bevorzugt über ein *anti*-CI zum Dioxiran werden, so wäre möglicherweise auch die Säureausbeute stark von der Stereochemie abhängig. So wäre für die in dieser Arbeit untersuchten linearen symmetrischen *trans*-Alkene der Hydroperoxidkanal stärker bevorzugt, für die zyklischen *cis*-Alkene der Esterkanal. Einer solch einfachen Vorstellung widersprechen aber die relativ hohen OH-Ausbeuten bei Cycloalkenen ❻ (vgl. Kap. 1.2.4).

1.2.4 Das Criegee Intermediat als OH Quelle

Der Hydroperoxidkanal ist die wichtigste Quelle für die bei der Ozonolyse auftretenden OH-Radikale. Dadurch ist die Ozonolyse auch als nächtliche, strahlungsunabhängige Quelle für OH-Radikale von atmosphärischer Bedeutung ❷❸. Tagsüber entstehen OH-Radikale hauptsächlich durch die Reaktion von O(¹D) aus der Ozonphotolyse mit Wasser ❹❺.



Dass es bei der Ozonolyse zur Bildung von OH-Radikalen kommt, war zeitweise umstritten ❶❷, wurde aber durch verschiedene Studien in den letzten Jahren untermauert ❸❹❺❻❼❽❾❿†‡ und darf mittlerweile als gesichert angesehen werden. Die Ausbeuten an OH-Radikalen reichen von unter 10% für Alkene ohne β-H-Atom, wie Ethen und MBO, bis zu über 100% für einige Terpene mit mehr als einer Doppelbindung. Abbildung 124-1 zeigt die OH-Ausbeuten für die Ozonolyse verschiedener Alkene. Da solche Werte aber in der Regel auf indirektem Wege (vor allem durch Radikalfänger) ermittelt wurden und nicht durch direkte Spektroskopie, weisen sie eine relativ hohe Unsicherheit von bis zu Faktor 2 auf.

- ❶ Olzmann et al., 1997
- ❷ Niki et al., 1987
- ❸ Martinez und Herron, 1987
- ❹ Kroll et al., 2001c
- ❺ Fajgar und Pola, 2000
- ❻ Fenske et al., 2000
- ❼ Bey et al., 1997
- ❽ Ariya et al., 2000
- ❾ Finlayson-Pitts u. Pitts, 2000
- ❿ Brasseur et al., 1999
- ① Schäfer et al., 1997
- ② Horie und Moortgat, 1998
- ③ Atkinson et al., 1992
- ④ Gutbrod et al., 1996
- ⑤ Gutbrod et al., 1997b
- ⑥ Donahue et al., 1998
- ⑦ Paulson et al., 1997
- ⑧ Paulson et al., 1998
- ⑨ Pfeiffer et al., 1998
- ⑩ Mihelcic et al., 1999
- † Kroll et al. 2001a
- ‡ Kroll et al. 2001b

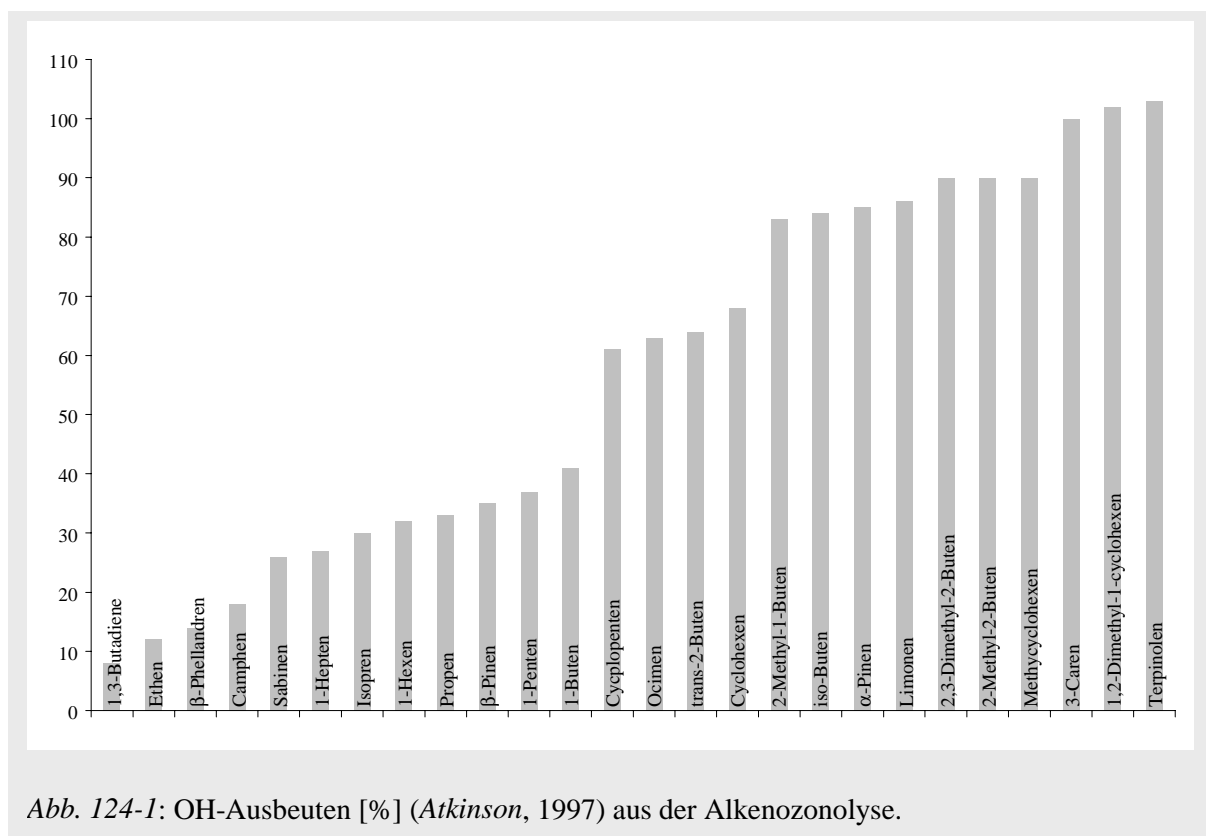


Abb. 124-1: OH-Ausbeuten [%] (Atkinson, 1997) aus der Alkenozonolyse.

Die simple Dreiteilung der Ozonolyse Mechanismen in Stabilisierung, Esterkanal und OH-liefernden Hydroperoxidkanal wurde aufgrund von direkter OH-Messung mit Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) um die Vorstellung einer zeitverzögerten OH-Bildung ergänzt **12**. Die LIF Methode zur Direktbestimmung der OH-Radikale etabliert sich zusehends alternativ zu indirekten Verfahren über Radikalfänger **34**. Durch druckabhängige Messung der Hydroxi-Radikale in einem Flussreaktor wurde gezeigt, dass in einem Druckbereich von 10-50 Torr die OH-Ausbeute im Falle einer Ethen-Ozonolyse nahezu keine Druckabhängigkeit zeigt, für Tetramethylethen, Isobuten oder Isopren aber mit abnehmendem Druck ansteigt. Hieraus ergibt sich, dass für Ethen ein anderer Reaktionsmechanismus anzunehmen ist (siehe unten).

Für den direkten Zerfall des Criegee Intermediates über den Hydroperoxidkanal aber müsste auch anzunehmen sein, dass er vom Druck unabhängig ist. Es wird vermutet, dass die gefundene Druckabhängigkeit auf einen zeitverzögerten, möglicherweise thermischen Zerfall des stabilisierten CI zurück zu führen ist **5**. Diese Hypothese ist insofern von Interesse, als dass die strikte Unterscheidung zwischen Hydroperoxidkanal als OH-Lieferant und stabilisiertem Criegee Intermediat als Partner in bimolekularen Reaktionen hiermit aufgehoben wird. Allerdings erfolgt auch die thermische OH-Abspaltung innerhalb eines Zeitraumes < 100 ms. Damit ist die Druckabhängigkeit zwar mit Millisekunden-Spektroskopie noch zu verfolgen, aber der Unterschied zwischen Hydroperoxidkanal und thermischer OH-Abspaltung aus dem stabilisierten CI mit Scavenger-Experimenten **67** nicht mehr

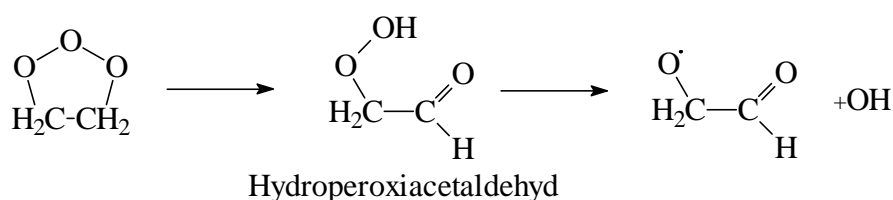
- 1** Kroll et al., 2001a
- 2** Kroll et al., 2001b
- 3** Weschler und Shields, 1997
- 4** Donahue et al., 1998
- 5** Kroll et al., 2001c
- 6** Paulson et al., 1999b
- 7** Fenske et al., 2000

trennbar. Im Millisekundenbereich werden OH-Bildung und bimolekulare Reaktion jedoch zu Konkurrenten.

Eine weitere mögliche OH-Quelle bei der Ozonolyse, die primär für Ethen angenommen wird, stellt nach Berechnungen von Anglada et al. ^① der Zerfall des Hydroperoxiacetaldehyd beim schrittweisen Zerfall des primären Ozonids dar. Allerdings ist nicht sicher ob ein solcher schrittweiser Zerfall neben dem konzertierten tatsächlich abläuft. Eine Stabilisierung des Hydroperoxiketons ist aufgrund der hohen Überschussenergie nicht wahrscheinlich. Insbesondere für höhere Alkene liegen jedoch keine ausreichenden Erkenntnisse über diese Reaktion vor.

vgl. R 113-4

R-124-3



Sie bietet im Falle des Ethens eine Erklärung dafür, dass trotz Abwesenheit eines β -H-Atoms noch eine OH-Ausbeute von etwa 10% gefunden wird. Diese ist nicht alleine über die Bildung von H-Atomen beim Zerfall des C₁-CI zu erklären, die nur etwa 2% OH-Ausbeute ergeben sollte ^{①②}.

Tendenzen in den OH-Ausbeuten aus systematischen Untersuchungen geben Aufschluß darüber, welche Mechanismen die ozonolysierten Substanzen in Abhängigkeit von ihrer Struktur eingehen. Für eine mechanistische Interpretation sind sie wichtige Indikatoren. Für die in dieser Arbeit untersuchten linearen Alkene und unsubstituierten Cycloalkene weisen jüngste Untersuchungen die folgenden Tendenzen auf (siehe Box: Strukturabhängigkeit der OH-Ausbeuten für Alkene).

- Für die *cis*- und *trans*-Isomere wird an 2-Buten und 3-Hexen bestätigt, dass die *trans*-Form die deutlich höhere OH-Ausbeute liefert ^③. Dies ist in Übereinstimmung mit der Bevorzugung des Hydroperoxidkanals aus dem *syn*-CI.
- Mit zunehmender Kettenlänge ist die Stabilisierung gegenüber dem Hydroperoxidkanal bevorzugt. Die OH-Ausbeute sinkt. Diese sinkende OH-Ausbeute ist nicht auf eine Änderung im Verhältnis von C₁-CI zu dem CI des Alkylrestes zurückzuführen. Die Formaldehydausbeute lag in allen Fällen zwischen 50 und 60%. Somit muss sich das in gleicher Menge gebildete C_n-CI mit höherem n in höherem Maße stabilisiert haben. Reaktion R 124-4 zeigt die Reaktionswege zu den beiden möglichen Criegee Intermediaten. Für symmetrische Alkene sind beide identisch.

^① Anglada et al., 1999

^② Gutbrod et al., 1997a

^③ Orzechowska und Paulson, 2002

Strukturabhängigkeit der OH-Ausbeuten für Alkene

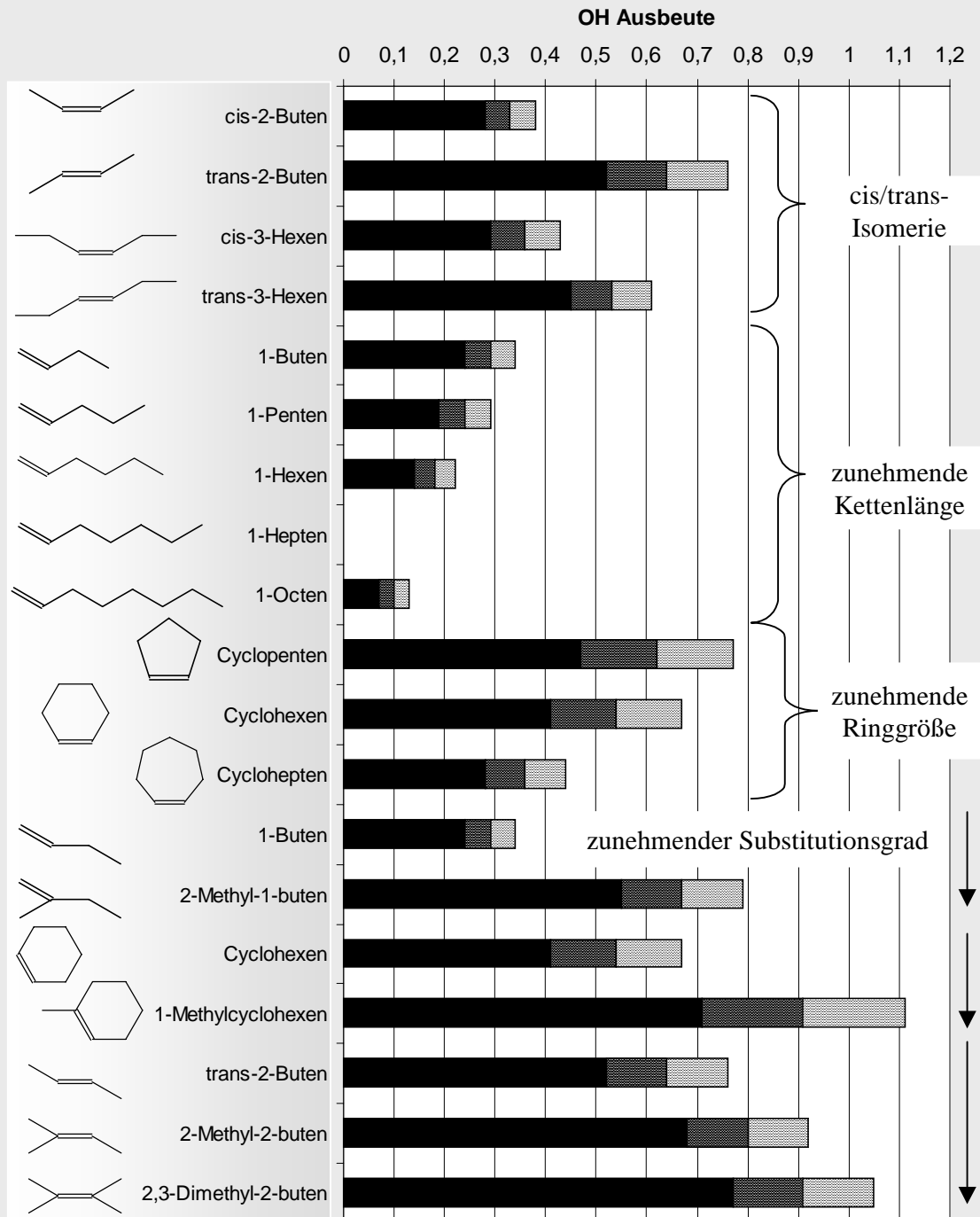
Die untersuchten Verbindungen lassen dreierlei Trends ausmachen:

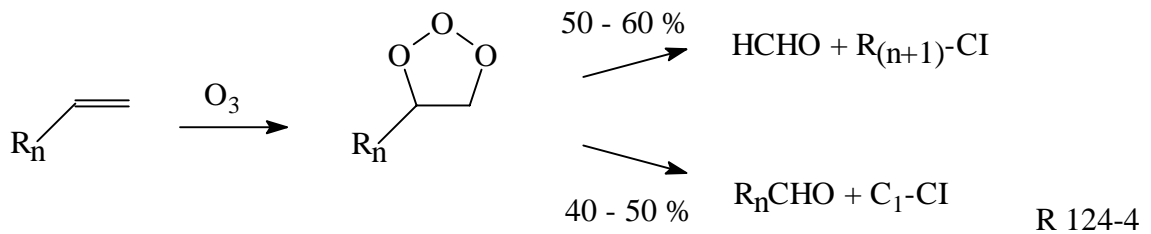
- *Trans*-Isomere liefern höhere OH-Ausbeuten als *cis*-Isomere.
- Mit zunehmender Kettenlänge oder Ringgröße nehmen die OH-Ausbeuten ab.
- Höherer Substitutionsgrad (mehr β -H-Atome) führt zu höherer OH-Ausbeute

Daten nach:

Paulson et al., 1999; Fenske et al., 2000; Orzechowska und Paulson, 2002

Die hell- und dunkelgrauen Bereiche markieren die Meßunsicherheit um den Mittelwert.





Mögliche Criegee Intermediate aus dem primären Ozonid ❶.

- c) Obwohl sie formal *cis*-Isomere sind, liefern zyklische Alkene generell deutlich höhere OH-Ausbeuten als lineare Verbindungen gleicher Kohlenstoffzahl. Der Angriff des Ozons und die resultierende Geometrie der Übergangszustände wurden quantenmechanischen Berechnungen unterworfen ❷.
- d) Mit dem Substitutionsgrad steigt die Anzahl der verfügbaren β -H-Atome und führt zu einer höheren OH-Ausbeute durch die Begünstigung der Umlagerung zum Hydroperoxid über einen fünfgliedrigen Übergangszustand.

1.2.5 Reaktionen des stabilisierten Criegee Intermediates

Bimolekulare Reaktionen der CI mit SO_2 , organischen Säuren, Alkoholen, Wasser oder Carbonylverbindungen wurden im Labor beobachtet. Die von Schäfer ❸ beschriebene Reaktion mit Alkanen ist dagegen umstritten.

1.2.5.1 Die Reaktion mit Stickoxiden und Schwefeldioxid

Die Reaktion von Ozon mit Alkenen in Gegenwart von Stickoxiden wurde nur im Rahmen von Photooxidationsexperimenten untersucht. Akimoto et al. ❹ fanden eine verstärkte Ameisensäurebildung bei der Photooxidation von Propen in Gegenwart von 17 mmol mol^{-1} Wasserdampf und $1,5 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ NO}_x$. Neeb et al. ❺ schlossen hieraus, daß die Reaktion des CI mit NO_x gegenüber der Reaktion mit Wasser von geringerer Bedeutung ist. Eine ähnliche Schlußfolgerung lassen Photooxidationsexperimente von *trans*-2-Buten, Isopren und Pinenen ❻ zu, in denen eine H_2O_2 -Bildung aus der CI-Wasser-Reaktion in Gegenwart von NO beobachtet wurde. Simonaitis et al. ❻ führen die H_2O_2 -Bildung in Gegenwart von NO als Beleg dafür an, daß das beobachtete H_2O_2 nicht aus der Rekombination von HO_2 -Radikalen stammen kann, da diese rasch mit NO reagieren.

❶ Orzechowska und Paulson, 2002

❷ Fenske et al., 2000

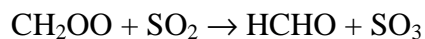
❸ Schäfer et al., 1997

❹ Akimoto et al., 1980

❺ Neeb et al., 1997

❻ Simonaitis et al., 1991

Von höherem Interesse ist die deutlich schnellere Reaktion mit SO₂. Die Oxidation von SO₂ ist keine einfache bimolekulare Reaktion, sondern verläuft über eine Adduktbildung ^{①②}. Sie wurde von Hatakeyama et al. ^③ zur Bestimmung der in Tabelle 125-1 aufgeführten Stabilisierungsraten verschiedener CI verwendet.



R 125-1

Tabelle 125-1: Stabilisierungsraten der CI aus Ozonolysen einiger Alkene, bestimmt aus der SO₂-Oxidation ^③.

Alken	Stabilisierungsrate [%]
Ethen	39,0
Propen	25,4
2-Methylpropen	17,4
<i>trans</i> -2-Buten	18,5
Cyclohexen	3,2
1-Methylcyclohexen	10,4
Methylencyclohexan	21,6
α-Pinen	12,5
β-Pinen	24,9

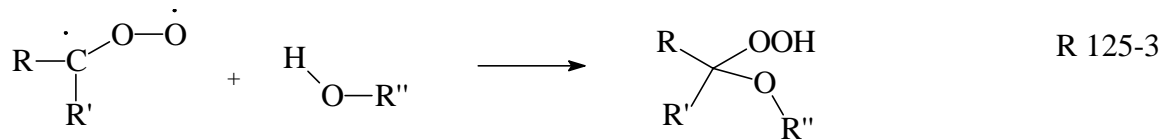
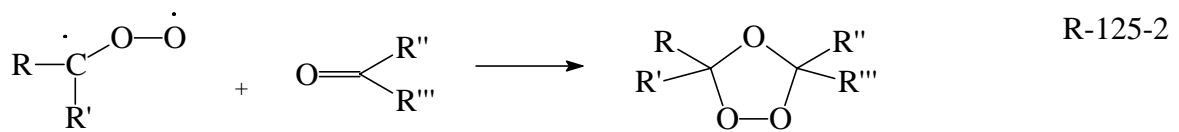
Hatakeyama et al. berichten, dass die Ausbeuten an Schwefelsäure aus der Reaktion zyklischer Alkene generell deutlich geringer sind und führen dies auf eine geringere Stabilisierung des CI zurück.

1.2.5.2 Die Reaktion mit organischen Verbindungen und Wasser

Die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden in einer Atmosphäre aus vorgereinigter Luft unter Ausschluss von Stickoxiden und Schwefelverbindungen durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ist allein die Reaktion mit Wasser und mit organischen Verbindungen von Bedeutung (CO und Ozon reagieren zu langsam). Diese Gruppe von Verbindungen kann schematisch in solche unterteilt werden, die über eine Hydroxifunktion verfügen (Wasser, Alkohole und Säuren), und in solche, die über eine Carbonylgruppe verfügen (Aldehyde und Ketone). Letztere reagieren zu sekundären Ozoniden (SOZ), erstere zu Hydroperoxiverbindungen.

- ① Hatakeyama et al., 1986
- ② Hatakeyama und Akimoto, 1994
- ③ Hatakeyama et al., 1984

Generell ergeben sich damit die beiden folgenden Reaktionsschemata:



Die bimolekularen Reaktionen des CI mit Carbonylverbindungen sowie Molekülen vom Typ ROH wurden für Ethen von Neeb ❶ und Wolff et al. ❷ sowie für Isopren von Sauer ❸ und für Tetradecen von Tobias und Ziemann ❹ eingehend untersucht. Obgleich die Reaktion mit Carbonsäuren ($\text{R}'' = \text{R}_1\text{CO}$) hierbei die höchsten Ratenkonstanten aufweisen, stellt unter atmosphärischen Bedingungen die Reaktion mit Wasserdampf die einzig relevante bimolekulare Reaktion des CI dar. Die Reaktion mit Ameisensäure findet z.B. als Abfangreaktion für CI im Rahmen von Laborexperimenten Anwendung ❶❷❸.

Reaktion mit Wasser

Die Reaktion des CI mit Wasserdampf führt zur Bildung von α -Hydroxialkylhydroperoxiden (α -HAHP) ❸❷❸. Das α -Hydroxialkylhydroperoxid mit der größten atmosphärischen Bedeutung ist Hydroximethylhydroperoxid (HMHP). Es bildet sich in der Atmosphäre durch die Ozonolyse von terminalen Alkenen über die Reaktion des C₁-CI mit Wasserdampf ❷❸❹❺❻❼❶❷.

Reaktion des C₁-CI mit Wasser zu HMHP:



Die nahezu alleinige Relevanz der Reaktion von Wasser mit dem CI in der Atmosphäre ist allein der um Größenordnungen höheren Konzentration des Wassers zuzuschreiben. Denn Wasser reagiert wesentlich langsamer als anderen Spurengase. Säuren z.B. reagieren um vier Größenordnungen schneller.

- ❶ Neeb et al., 1996a
- ❷ Wolff et al., 1997
- ❸ Sauer, 1997
- ❹ Neeb, 1996
- ❺ Horie et al., 1997
- ❻ Gäb et al., 1985
- ❼ Becker et al., 1990
- ❶ Becker et al., 1993
- ❸ Hatakeyama u. Akimoto, 1994
- ❷ Horie et al., 1994a
- ❶ Gäb et al., 1995
- ❷ Martinez und Herron, 1981

Tabelle 125-2: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von CI mit atmosphärischen Spurengasen bezogen auf die CI-Wasser-Reaktion (k_2).

Reaktion (k_1)	k_1/k_2	Referenz
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{CO}$	8	Su et al., 1980
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{O}_3$	11	Su et al., 1980
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}_2$	61	Hatakeyama und Akimoto, 1994
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{NO}$	610	Hatakeyama und Akimoto, 1994
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHOO} + \text{CH}_3\text{OH}$	22	Tobias und Ziemann, 2001
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHOO} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	50	Tobias und Ziemann, 2001
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{HCHO}$	700	Neeb et al., 1998
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHOO} + \text{HCHO}$	2700	Tobias und Ziemann, 2001
$\text{CH}_2\text{OO} + \text{HCOOH}$	14000	Neeb et al., 1997
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHOO} + \text{HCOOH}$	6700	Tobias und Ziemann, 2001
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHOO} + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	17000	Tobias und Ziemann, 2001
$\text{CH}_3\text{CHOO} + \text{SO}_2$	16400	Calvert et al., 1978
$\text{CH}_2\text{COO} + \text{SO}_2$	4350	Suto et al., 1985

Für die Reaktion des C_1 -CI mit verschiedenen Spurengasen wurden die in Tabelle 125-2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten relativ zur Reaktion des CI mit Wasser ermittelt. In stark SO_2 -haltigen Luftmassen kann demnach die Reaktion des CI mit SO_2 gegenüber der Reaktion mit Wasser an Bedeutung gewinnen. Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten sind nur ungenau abgeschätzt und schwanken für die CI-Wasser-Reaktion von 2×10^{-19} bis $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Calvert et al., 2000).

Die Reaktion mit Carbonylverbindungen

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Carbonylverbindungen mit dem CI sind relativ zu Wasser für Aldehyde und Ketone um 2-3 Größenordnungen höher, für Carbonsäuren um 4 Größenordnungen (vgl. Tab. 125-2). Da unter atmosphärischen Bedingungen relativ zu den Konzentrationen dieser Verbindungen die Konzentration an Wasser um 4-6 Größenordnungen höher ist, konkurrieren sie in der Atmosphäre nicht nennenswert mit dem Wasser um das CI. Anders verhält sich dies in Laborexperimenten.

Tabelle 125-3: Gemessene Konzentrationen wichtiger Carbonylverbindungen in der Atmosphäre

Verbindung	Mischungsverhältnis [nmol mol ⁻¹]	Referenz
Ameisensäure (Stadt, Land)	0,1 - 10	Chebbi and Carlier, 1996
Ameisensäure (marin)	0,001 – 0,1	Chebbi and Carlier 1996
Propionsäure (Stadt, Land)	0,3 – 0,7	Chebbi and Carlier 1996
Ameisensäure (Regenwald)	0,4 Tagesmittel	Talbot and Andreae 1990
Essigsäure (Regenwald)	0,3 Tagesmittel	Talbot and Andreae 1990
Oxalsäure (Savanne)	0,02	Limbeck et al., 2001
Formaldehyd (Stadt)	1 - 50	Montero et al, 2001
Acetaldehyd	1 - 50	Montero et al., 2001
Σ Dicarbonsäuren (Arktis)	0,001 – 0,02	Kawamura et al., 1996

Die Möglichkeiten entsprechende Mischungsverhältnisse in Kammer-Experimenten nachzustellen sind auf wenige große Outdoor-Reaktionskammern begrenzt. Laborversuche finden in der Regel in kleineren Reaktionsvolumina zwischen einigen Litern und einigen Kubikmetern statt. Hierdurch ist den verwendeten Konzentrationen durch die Nachweisgrenze der Analytik und das maximal entnehmbare Probevolumen eine untere Schranke gesetzt. Die Experimente laufen daher in der Regel bei Mischungsverhältnissen von 50 nmol mol⁻¹ bis zu einigen μmol mol⁻¹ an Ozon und Alken ab, wodurch die Mengen an entstehenden Carbonylverbindungen die atmosphärischen Werte um Größenordnungen überschreiten kann. Die Reaktion mit dem CI tritt bei Versuchsbedingungen mit hoher Luftfeuchte in Konkurrenz zu der mit Wasser, in trockenen Versuchen dominiert sie Produktspektrum und Aerosolbildung.

Tabelle 125-4: Typische Konzentrationen für Alken und Ozon in Laborexperimenten

Arbeitsgruppe	Mischungsverhältnis [nmol mol ⁻¹]	Referenz
ISPRA	1000	Christoffersen et al., 1998
Mainz	500-2000	Koch et al., 2000
Dortmund	100-600	Warscheid u. Hoffmann, 2001
CALTECH	100-600	Cocker et al., 2001
Riverside	100-3000	Ziemann 2001, 2002

1.3 Carbonsäuren in der Atmosphäre

1.3.1 Überblick über die Dicarbonsäuren

Untersuchungen von Carbonsäuren in der Atmosphäre konzentrierten sich bis vor wenigen Jahren nahezu ausschließlich auf die kleineren Carbonsäuren, vor allem auf die beiden meist verbreiteten: Ameisensäure und Essigsäure (siehe Kap. 1.3.2).

Das Interesse an Dicarbonsäuren wuchs erst mit der Erkenntnis einer möglichen Bedeutung in der Aerosolbildung und dem Interesse an der Aerosolchemie allgemein. Untersuchungen und Veröffentlichungen datieren daher vor allem aus den letzten 10 Jahren. Frühere Untersuchungen dienten vor allem dem Verständnis des gesundheitlichen Einflusses von Partikeln in der Stadtluft. Zu ihnen gehört beispielsweise die Studie von Grosjean et al. ❶, die nach der verbreiteten Technik der Filtersammlung, Extraktion und Derivatisierung verschiedene Dicarbonsäuren in den Aerosolen der Stadtluft von Los Angeles mittels Massenspektrometrie nachwies. Glutarsäure (C₅) und Adipinsäure (C₆) gehörten zu den häufigsten, und Photooxidation wie Ozonolyse wurden bereits in dieser Studie als mögliche Quellen diskutiert. Eine analoge Aufarbeitung nahmen Kawamura et al. ❷ unter anderem für Proben aus der kanadischen Arktis vor. Die hier am häufigsten auftretende Dicarbonsäure war Oxalsäure (C₂), gefolgt von Malonsäure (C₃) und Bernsteinsäure (C₄). Die drei kleinen Carbonsäuren machen zusammen über 80% der Gesamtmenge der Dicarbonsäuren aus, deren Konzentration jahreszeitabhängig zwischen 4 und 97 ng m⁻³ liegt. Deutlich höhere Werte werden in den Stadtzentren erreicht. Messungen in Tokyo, New York und Sao Paulo ergaben Spitzenwerte von 100-200 ng m⁻³ Oxalsäure und bis zu 100 ng m⁻³ an Malon- und Bernsteinsäure ❸.

Die Säuren werden als Produkte des photochemischen Abbaus von Vorläufern angesehen, deren Hauptquellen Aromaten, zyklische Alkene und ungesättigte Fettsäuren sind. Ein einfaches qualitatives Schema der Säurebildung ist in Abbildung 131-1 dargestellt.

Die in der Antarktis gemessenen Säurekonzentrationen zeigen einen ausgeprägten jahreszeitlichen Gang, der je nach Säure variiert, aber nahezu immer ein ausgeprägtes Maximum in den Monaten April oder Oktober oder in beiden aufweist. Insbesondere beim arktischen Sonnenaufgang im April kann dies als Anzeichen für einen photochemischen Umsatz vorher angesammelter organischer Substanzen gewertet werden.

Die Dominanz der drei kleinen unter den Dicarbonsäuren, fast immer angeführt von der Oxalsäure, ist in atmosphärischen Aerosolproben vielfach bestätigt worden. Als ein Beispiel seien die Messdaten von Limbeck et al. ❹ in Tabelle 131-1 aufgeführt, in denen Oxal- und Malonsäure den Hauptteil der auf Filtern in der südafrikanischen Savanne gesammelten Carbonsäuren ausmachen.

- ❶ Grosjean et al., 1978
- ❷ Kawamura et al., 1996b
- ❸ de Souza et al., 2001
- ❹ Limbeck et al., 2001

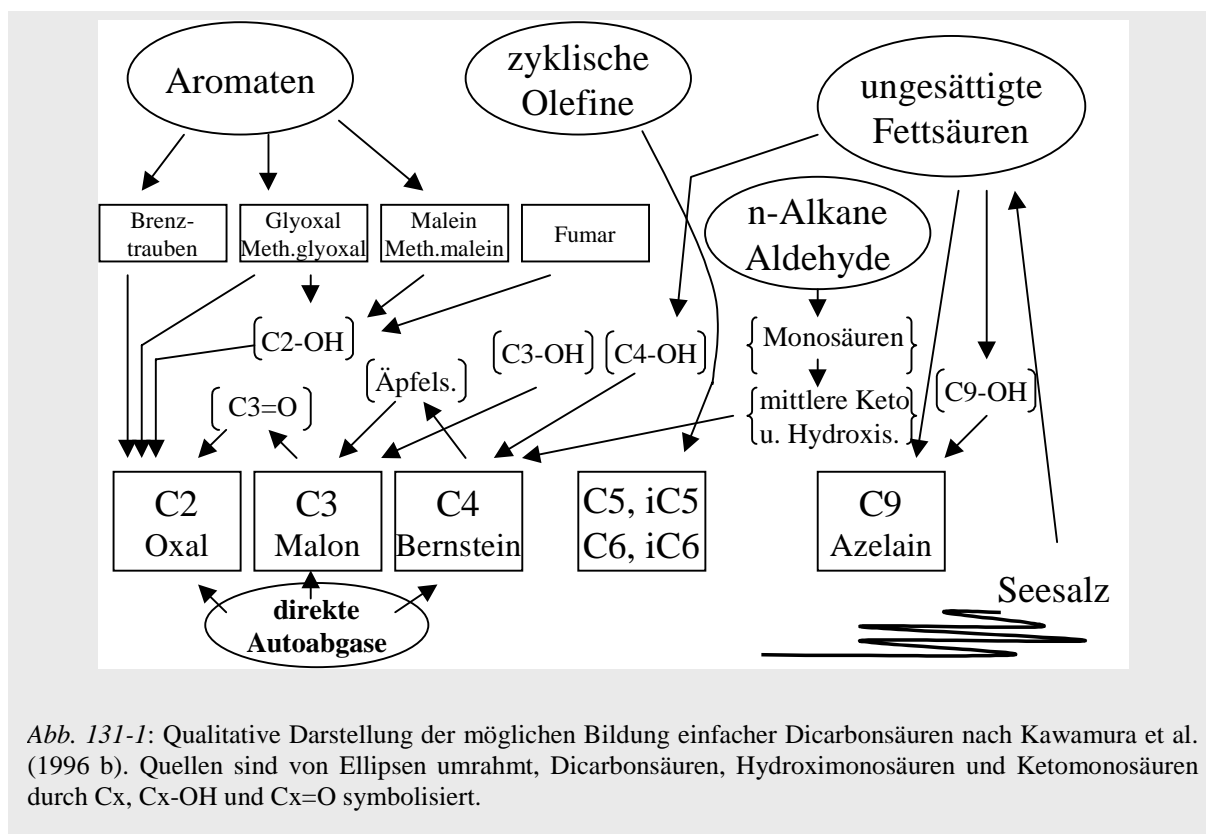


Tabelle 131-1:

Gesamtsäurekonzentration der Säuren mit $> 5 \text{ ng / m}^3$ aus Proben, die mit einem Back-up Filtersystem in der südafrikanischen Savanne gezogen wurden, nach *Limbeck et al.* (2001).

Säure	Massenkonz. [ng m^{-3}]	Fehlerbreite	pmol mol^{-1} [ppt] (Normalbedingungen)
Oxalsäure	90,4	± 48	22,5
Malonsäure	51,9	± 57	11,2
Bernsteinsäure	16,4	$\pm 8,4$	3,1
Glyoxalsäure	11,0	$\pm 8,1$	3,2
Brenztraubensäure	6,3	$\pm 4,9$	1,6
Azelainsäure	6,3	$\pm 2,4$	0,8

Ein umfangreicher Datensatz aus Messungen in ländlichen und städtischen Regionen in Deutschland findet sich bei *Röhl und Lammel* (2001). Sie schliessen aus dem Weg der Luftmassen, dass für die Bildung der Dicarbonsäuren anthropogene Einflüsse stärker verantwortlich waren als biogene, mit Ausnahme mariner biogener Quellen für Malon- und Glutarsäure. Insbesondere für Oxalsäure, die mit $16\text{-}637 \text{ ng m}^{-3}$ durchweg am stärksten vertretene Säure (um die 80% in ländlichen Gebieten), scheinen kontinentale Beiträge menschlichen Ursprungs die Hauptquellen zu sein.

Dass bisherige Annahmen über die menschliche Beeinflussung der Konzentrationen dieser Säuren jedoch noch nicht als gesichert gelten können, zeigt die Analyse eines Eisbohrkerns ❶. Wider Erwarten ist hier nicht nur die Konzentration von Bernsteinsäure höher als die von Oxalsäure. Auch spiegelt sich der vermutete anthropogene Einfluss auf die Oxalsäurekonzentration nicht durch eine signifikante Konzentrationszunahme seit der Industrialisierung wieder. Azelainsäure (C₉) hingegen, vermutetes Abbauprodukt mariner emittierter Fettsäuren, zeigt einen sprunghaften Konzentrationsanstieg ab der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Kawamura et al. vermuten, dass die Disäurekonzentrationen auch die Entwicklung der Temperatur und die der atmosphärischen Oxidationskraft widerspiegeln, sowie im Fall der Azelainsäure einen stärkeren Austausch zwischen Ozeanen und Luft durch Abschmelzen von Eisrandzonen. Zusätzlich können die Proben aus dem Grönlandeis von der Aktivität nordamerikanischer Vegetationsfeuer beeinflusst sein. Höhere Konzentrationen von Bernsteinsäure als Oxalsäure finden sich auch in antarktischen Luftproben. Dies gilt besonders im Sommer wo die C₄-Disäure mit 61,5 ng m⁻³ 69% des Gesamtdisäuregehaltes ausmacht ❷. Der mögliche Bildungsweg wird in Kapitel 1.3.3 diskutiert.

Atmosphärisch relevante Carbonsäuren, einmal entstanden, werden praktisch nicht durch Photooxidationsprozesse abgebaut und unterliegen bis auf die Ausnahme der Brenztraubensäure auch nicht der Photolyse. Entfernt werden sie aus der Atmosphäre überwiegend durch trockene, als Partikel auch durch feuchte Deposition (Ausregnen) ❸.

1.3.2 Ameisensäure und Essigsäure

Ameisensäure HCOOH ist die kleinste und zusammen mit Essigsäure die am weitesten verbreitete Carbonsäure in der Atmosphäre. Ameisensäure hat in erster Linie natürliche Quellen. Wie Glasius et al. ❹ mittels Isotopenmessungen nachweisen konnten, stammen in ländlichen wie in nahezu unbesiedelten Gebieten 80-100% der Ameisensäure aus biogenen Quellen. Diese dominieren auch dann die Emission, wenn im Winter die biologische Aktivität weitaus geringer ist oder die Luftmassen aus anthropogen beeinflussten Gebieten stammen.

Ameisensäure wird bei der Biomasseverbrennung gebildet. Helas und Kesselmeier ❺ schätzen die Quellstärken auf 200 Gmol a⁻¹ Ameisensäure und 600 Gmol a⁻¹ Essigsäure, während sie die Direktmissionen von Pflanzen oder Ameisen deutlich niedriger einstufen. Hiermit können aber bei weitem nicht die Mengen erklärt werden, die sich im Niederschlag wiederfinden. Gegenüber den Senken fehlt eine erhebliche ausgleichende Quelle.

Hauptsenke ist die Deposition, da Ameisensäure nicht im troposphärischen Fenster absorbiert und ein photolytischer Abbau somit kaum erfolgt. Ameisensäure wird wie Essigsäure gleichermaßen durch Regen ausgewaschen als auch trocken deponiert.

- ❶ Kawamura et al., 2001
- ❷ Kawamura et al., 1996a
- ❸ Grosjean, 1989
- ❹ Glasius et al., 2000
- ❺ Helas u. Kesselmeier, 1993

Das Ameisensäurebudget in der Atmosphäre ist derzeit Gegenstand der aktuellen Forschung. Über mögliche Quellen wie z.B. die Formaldehydoxidation wird spekuliert. Die Ozonolyse von Terpenen und Alkenen allgemein stellt eine Quelle von Ameisensäure dar, vor allem dann, wenn es sich um Verbindungen mit einer terminalen Doppelbindung handelt, durch die ein C₁-Criegee-Intermediat gebildet wird. Durch Umlagerung entsteht hieraus u.a. Ameisensäure. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit auch noch weitere, bislang nicht betrachtete Wege der Ameisensäurebildung in der Ozonolyse gibt. Ihr Beitrag zum atmosphärischen Gesamtbudget allerdings ist nicht hinreichend, die fehlende Quelle zu erklären [*pers. Mitteilung Rolf von Kuhlmann*].

Von Interesse ist die Frage, welche Zusammenhänge zwischen biogenem Eintrag in die Atmosphäre und atmosphärischen Folgeprozessen zu so hohen Konzentrationen führen, dass Ameisen- und Essigsäure den pH-Wert der Niederschläge maßgeblich beeinflussen. Talbot et al. ❶ untersuchten die Konzentrationen im Amazonasbecken während der Regenzeit und ermittelten Werte für Formiat, Acetat und Pyruvat von 430 ± 225 , 340 ± 155 und 25 ± 15 pmol mol⁻¹. Die Werte sind um das fünffache niedriger als Meßwerte während der Trockenzeit mit verstärkter Biomasseverbrennung ❷. Die Einzelmessung ist grundsätzlich stark von niederschlagsbedingter Auswaschung beeinflusst, für Ameisensäure stärker als für Essigsäure. Höhenprofilmessungen ergaben deutlich niedrigere Mittelwerte unterhalb der Baumkronen, während die Konzentrationen in Höhe der Baumkronen (Bereich biogener Emissionen) und der darüberliegenden Grenzschicht (Flugzeugmessungen) vergleichbar waren. Da eine so gute Durchmischung nicht zu erwarten ist, wie auch anhand der variierenden Konzentrationen beim photochemisch abgebauten Pyruvat belegt wurde, konnte die Direktmission aus der Vegetation relativ zu atmosphärischen Prozessen nicht als deutliche Quelle für die Säuren hervortreten. Es scheint sich im Gegenteil für das Verhältnis von Ameisensäure zu Essigsäure ein höherer Wert oberhalb der Baumkronen zu ergeben, was auf Produktion in Folgereaktionen hindeutet.

In bisherigen Modellrechnungen spielt die Ozonolyse als Quelle für Ameisensäure eine große Rolle. Talbot et al. ❶ setzten die Ozonreaktionen des Isoprens und der Folgeprodukte Methylvinylketon und Methacrolein als HCOOH-Quelle ein.

Von den beobachteten 430 ppt führten sie in der Simulation 58 ppt (47 Isopren, 10 Methylvinylketon, 1 Methacrolein) auf die Ozonolyse, 88 ppt auf direkte Emissionen zurück. Allerdings fehlen auch hier weitere Quellen. Jacob und Wofsy ❸ schätzen den Beitrag der Ozonolyse zur Ameisensäurebildung im Amazonasbecken auf 15-50%. Die Talbot Studie geht zudem davon aus, dass die Ozonolyse von Methylvinylketon die Hauptquelle für Pyruvat darstellt. Dies konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Direkte Emissionen und die Möglichkeit ihrer Messung wurde ausführlich von Kesselmeier ❹ behandelt. Untersuchungen unter Reinluftbedingungen im Labor belegen, dass nahezu alle

- ❶ Talbot et al., 1990
- ❷ Andreae et al., 1988
- ❸ Jacob und Wofsy, 1988
- ❹ Kesselmeier, 2001

Pflanzen bei Tageslicht Ameisensäure und Essigsäure in einer Größenordnung von 1-7 nmol m⁻² min⁻¹ bzw. 0-3 nmol m⁻² min⁻¹ emittieren. Die Werte bei Dunkelheit dagegen sind deutlich niedriger bis hin zu leichter Aufnahme. Eine Säureaufnahme ist dann wahrscheinlich und beobachtet worden, wenn die Hintergrundkonzentrationen der Säuren in der Atmosphäre hoch sind. Werden in Feldversuchen um bis zu einer Größenordnung größere Emissionen gemessen als unter Laborbedingungen, so ist dies ❶ darauf zurückzuführen, dass die astumschlossenen Probnahmesäcke (Küvettenmethode) mit Umgebungsluft gespült sind und Reaktionen wie z.B. schnelle Ozonolysen auf dem Weg bis zur Küvette die Säurekonzentrationen erheblich erhöht haben. So wurde auf einer Meßkampagne in Hyytiälä / Finnland oberhalb der Baumkronen noch ein Fluß an α -Pinen von bis zu 7 nmol m⁻² min⁻¹ im Sommer und bis zu 35 nmol m⁻² min⁻¹ im Frühjahr gemessen. Die Flüsse direkt am umschlossenen Ast sollten deutlich höher sein. Über die mit Ozon noch weit schneller reagierenden Sesquiterpene ist wenig bekannt.

Eine globale Hochrechnung der realistischeren Labordaten führt zu einer pflanzlichen Direktmission von 20-130 Gmol Ameisensäure und 10-33 Gmol Essigsäure pro Jahr. Dies bedeutet einen Beitrag von 15-30% zum Gesamtbudget kontinentaler Säuren ❷.

In städtischen Ballungsräumen dürften Ameisen- und Essigsäure auch von anthropogenen Emissionen beeinflusst sein, wenngleich in diese aufgrund der langen Lebensdauern der Säuren Transportvorgänge mit einmischen. Montero et al. ❸ analysierten Konzentrationen, Trajektorien und Tagesgänge im Raum Sao Paulo. Hierbei zeigten sich Korrelationen der Konzentrationen zwischen Ameisensäure und Essigsäure, ein Verhältnis AS/ES von ca. 2:1 und 4:1 an zwei verschiedenen Meßorten. Berücksichtigt man, dass in Tunnelmessungen das Verhältnis AS/ES bei 1:4 bis 1:2 liegt ❹❺❻, so wird deutlich dass Direktmissionen aus dem Verkehr das Verhältnis nicht alleine bestimmen können. Auffällig bei der Sao Paulo Analyse war eine sehr hohe Korrelation zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd mit Korrelationskoeffizienten $r = 0,95$ bzw. $r = 0,96$ bei Tagesspitzen in den Mischungsverhältnissen von 20-50 nmol mol⁻¹. Äußerste Zurückhaltung zeigen die Autoren von aktuellen Publikationen aber hinsichtlich einer Oxidation der Aldehyde zu den Säuren. Dass generell Verkehrsemissionen keine Hauptquelle der Säuren sein können, belegen Regenwasserstudien von Kawamura et al. ❽. Die Regenwasserproben werden in ihrem Monosäure- und Aldehydgehalt dominiert von Ameisensäure, Essigsäure und Formaldehyd. Acetaldehyd wird deutlich schlechter ausgewaschen. Sie weisen für den Großraum Los Angeles eine nasse Deposition von 3120 t a⁻¹ Monosäuren und 1430 t a⁻¹ Aldehyde auf. Dem gegenüber stehen geschätzte Verkehrsemissionen von 125 t a⁻¹ Ameisen- und Essigsäure, bzw. 576 t a⁻¹ Formaldehyd und Acetaldehyd.

- ❶ Kesselmeier, 2001
- ❷ Kesselmeier et al., 1998
- ❸ Montero et al., 2001
- ❹ Souza und Carvalho, 1997
- ❺ Souza et al., 1999
- ❻ Grosjean, 1989
- ❼ Kawamura et al., 2001b

Die Dominanz von Ameisen und Essigsäure im Verhältnis zu anderen Carbonsäuren belegen die gemessenen Konzentrationen. Sie werden sehr oft in einem Konzentrationsbereich von über einem Milliardstel Stoffmengenanteil [nmol mol^{-1} oder ppb] der Luft gemessen. Grosjean ^① maß in Kalifornien in 4- und 8-Stunden Mittelwerten für Ameisensäure 1-13 ppb und für Essigsäure 2-16 ppb. Die Säuren wiesen einen Tagesgang mit Maxima in den Abend- und Nachtstunden auf. Vergleichbare Konzentrationen wurden auch bei anderen urbanen Messungen erreicht. Eine Zusammenstellung verschiedener Messungen gibt de Souza et al. ^②. Generell liegen Meßwerte in Ballungsräumen oberhalb von 1 ppb und erreichen Spitzenwerte von bis zu 20 ppb. Typische Werte für Stadtrandgebiete, ländliche Räume und unbesiedelte Gebiete schwanken zwischen 0,5 und 5 ppb für beide Säuren.

Konzentrationen anderer Carbonsäuren liegen in jedem Fall deutlich unter einem nmol mol^{-1} , zumeist unter $100 \text{ pmol mol}^{-1}$.

1.3.3 Carbonsäuren biogenen Ursprungs

Das zunehmende Interesse der letzten Jahre in die Vorläuferprodukte organischen Aerosols rückte auch Carbonsäuren stärker in den Fokus der Forschung. Nun waren nicht mehr allein die einfachen, zu großen Teilen auch aus anthropogenen Quellen stammenden Säuren von Interesse. Zunehmend wurde auch nach komplexeren Säuren natürlichen Ursprungs gesucht, um letztlich den Einfluß des Aerosols auf das Klima in seiner Gesamtheit zu verstehen. In Laborexperimenten wurden aus der Pinen-Ozonolyse Pinsäure, Norpinsäure, Pinonsäure und weitere Hydroxi- oder Oxoderivate identifiziert. Zahlreiche Analoga aus anderen Terpen-Ozonolysen waren ebenso Gegenstand der Untersuchung ^{③④⑤⑥⑦}.

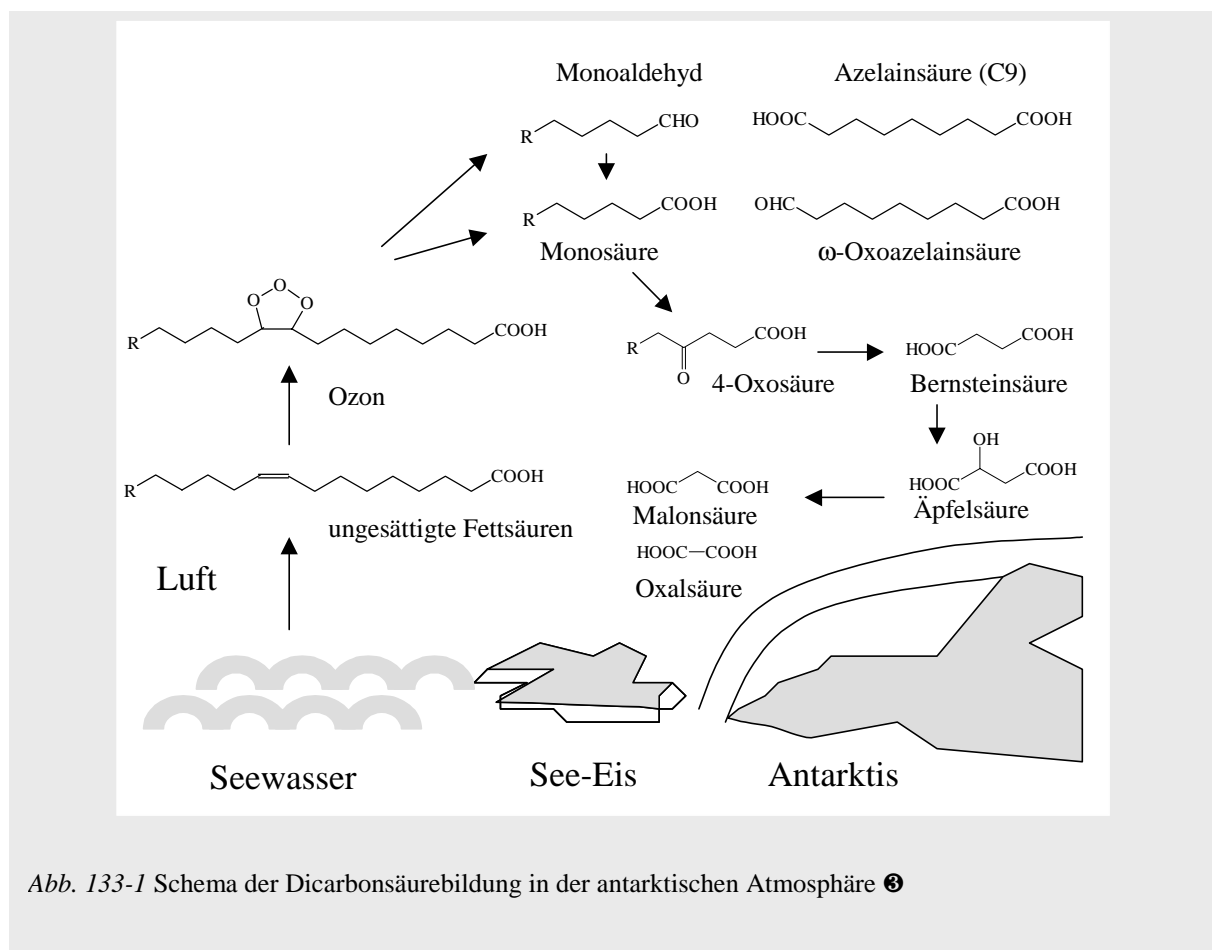
Parallel wurde nach entsprechenden Verbindungen auch in Feldmeßkampagnen gesucht, wengleich hier die Bedingungen aufgrund geringer Konzentrationen und zahlreicher sekundärer Abbauwege ungleich schwieriger sind. Nicht nur Pinsäure, Pinonsäure, Pinonaldehyd und Derivate wurden identifiziert ^⑧, die Suche führte auch zur Entdeckung komplexerer Verbindungen wie z.B. der 3-Acetyl-Derivate von Pentan- und Heptandisäure oder 3-Carboxy-Heptandisäure im Amazonasbecken ^⑨. Die Konzentration solcher seltenen Verbindungen bewegt sich dabei im Bereich von einigen Nanogramm pro Kubikmeter Luft oder weniger, d.h. in der Größenordnung von einem pmol mol^{-1} (ppt). Sie sind damit weniger hinsichtlich ihres mengenmäßigen Beitrages zum Aerosol als hinsichtlich der Diskussion möglicher Oxidationswege oder der Kondensationskeimbildung von Bedeutung.

Wengleich sich das Interesse der Forschung stark auf die Terpene konzentriert hat und sich auch die Motivation zu dieser Arbeit überwiegend aus dem Interesse an der Terpenozonolyse ableitet, sollten aber z.B. auch Abbauprodukte aus Wachsen und anderen pflanzlichen

- ① Grosjean, 1989
- ② de Souza et al., 2001
- ③ Christoffersen et al., 1998
- ④ Koch et al., 2000
- ⑤ Yu et al., 1999
- ⑥ Larsen et al., 2001
- ⑦ Glasius et al., 2000b
- ⑧ Kavouras et al., 1999
- ⑨ Kubatova et al., 2000

Großmolekülen nicht außer Acht gelassen werden ❶. Ein Beispiel ist die aus dem Fettsäureabbau stammende Azelainsäure (Nonandisäure), die in verschiedenen Feldmessungen detektiert wurde ❷❸.

Solche Abbauprodukte können sowohl aus der Vegetation der Kontinente wie auch aus Emissionen der ozeanischen Biosphäre stammen. Ein Beispiel für die Verknüpfung von Ozonolyse und Carbonsäurebildung abseits der Terpenchemie ist die Bildung der in der antarktischen Atmosphäre dominierend gefundenen Carbonsäuren ❹ (Abb. 133-1). Ungesättigte Fettsäuren sind Hauptkomponenten der Lipide mariner Mikroalgen. Insbesondere im Sommer bei Rückzug des Seeees werden sie verstärkt von der Meeresoberfläche an die Luft abgegeben.

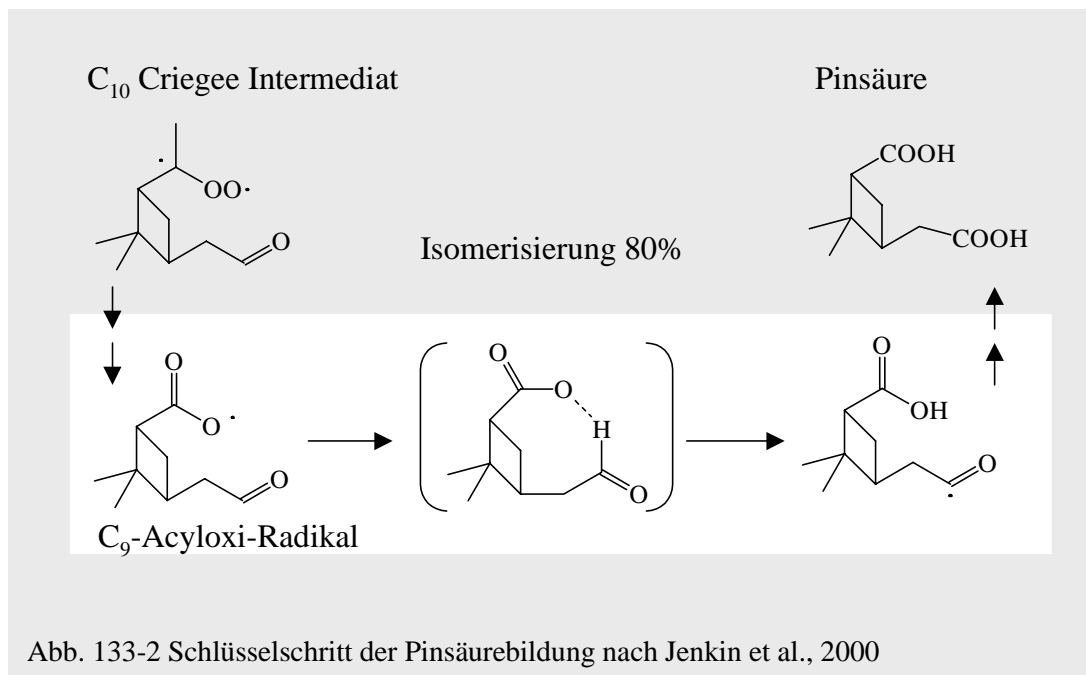


Ziel der mechanistischen Forschung an Säuren ist es, Dicarbonsäuren als Teil des Abbauweges von biogenen Kohlenwasserstoffen in Modelle zu integrieren, die die Aerosolbildung und Aerosolchemie berücksichtigen. Die Gruppe der Terpene als Säurevorläufer fand großes Interesse, da sie neben dem kleinen Isoprenmolekül, das nur eine Gasphasenchemie aufweist, global den größten Anteil an flüchtigen biogenen Kohlenwasserstoffen stellen. Da sich die Vielfalt an möglichen Verbindungen in solchen Modellen nicht berücksichtigen lässt, werden die Abbaewege wichtiger

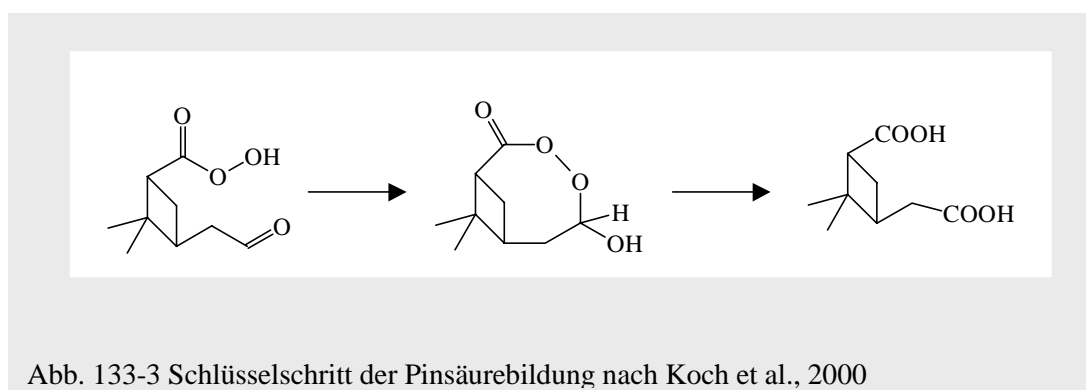
❶ Pio et al., 2001
 ❷ Stephanou u. Strategakis, 1993
 ❸ Kawamura et al., 1996a

Wie genau die Bildung der Disäuren erfolgt und unter welchen Bedingungen mit welchen Ausbeuten ist bislang immer noch Gegenstand verschiedener Theorien. Ein Kernproblem ist, nach einer Öffnung des Ringsystems die Oxidation des dem Criegee-Biradikal gegenüberliegenden Aldehyd-Terminus zu erklären.

So setzten *Jenkin et al.* (2000) als einen Kernschritt mit 80% iger Ausbeute eine Isomerisierung aus dem C₉-Alkyloxi-Radikal an, welche nach weiterer Reaktion mit Sauerstoff schließlich zur Pinsäure führt (Abb. 133-2).



Koch et al. (2000) lassen an gleicher Stelle ohne Angabe der Ausbeute, allerdings auch ohne Anspruch auf Integration in ein Modell, eine peroxidische Ringstruktur als Intermediat entstehen (Abb. 133-3).



Der zu den Intermediaten führende Reaktionsweg ist vergleichbar und das aus ihnen entstehende Produkt (Pinsäure) ist in beiden Fällen identisch. Die Unsicherheit hinsichtlich des Charakters der Intermediate allerdings läßt zweierlei Fragen offen:

- a) Welche Reaktionswege eröffnen diese Intermediate zu der Vielzahl an weiteren Produkten, die aus der Ozonolysereaktion hervorgehen und welche Intermediate würden unter atmosphärischen Bedingungen ein anderes Schicksal nehmen (z.B. aufgrund des Einflusses der Stickoxide)?
- b) Gibt es Intermediate, die zu Verbindungen weiterreagieren, deren Dampfdruck niedriger ist als der der Dicarbonsäuren und spielen solche Verbindungen unter Umständen eine Rolle bei der Partikelneubildung auch unter atmosphärischen Bedingungen?

In Ermangelung technischer Hilfsmittel, die eine Annäherung an die in situ Detektion solcher Intermediate oder instabiler Verbindungen erlauben, wird in dieser Arbeit versucht, durch Studium des Säurebildungsverhaltens einfacher Verbindungen sowohl Teile des Bildungsmechanismus offenzulegen, als auch aus dem Nukleationsverhalten Rückschlüsse auf die tatsächliche Rolle der Gruppe der Carbonsäuren in diesem Prozeß zu schließen.

1.4 Aerosole in der Atmosphäre

Atmosphärische Aerosolpartikel sind alle flüssigen oder festen Teilchen in der Luft, die nicht aus Wasser bestehen. (Jaenicke, 1988)

Diese Arbeit untersucht die Schnittstelle zwischen der organischen Gasphasenchemie flüchtiger Verbindungen und den Aerosolen, die aus ihren oxidierten Produkten gebildet werden.

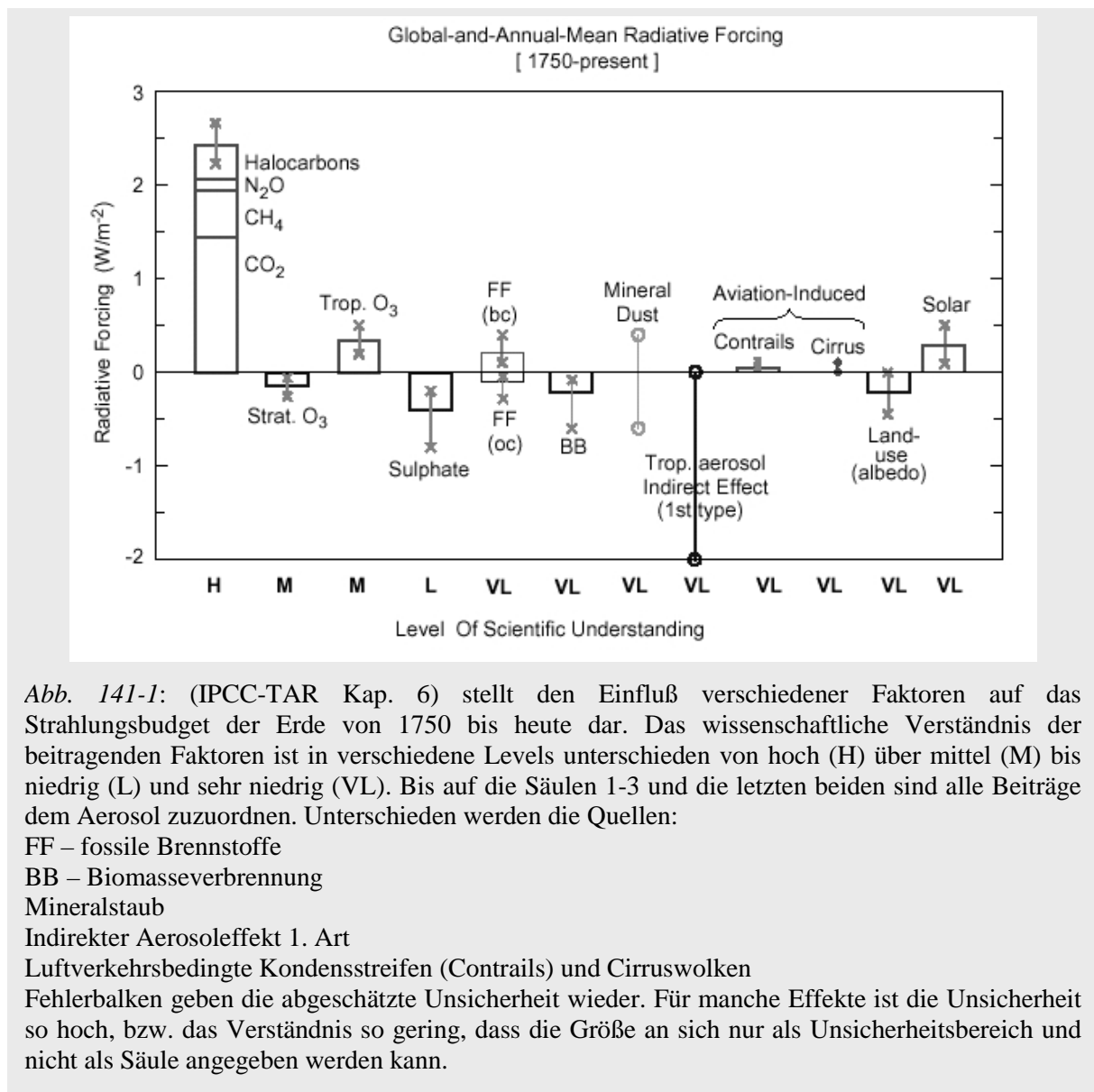
In den Jahren 1960 und 1964 veröffentlichte *Went* Studien zur Erklärung des ‚blauen Dunstes‘ in der Atmosphäre, der z.B. über Wäldern bei bestimmten Wetterbedingungen beobachtet wird und ganzen Landschaften ihren Namen gab (Great Smoky Mountains, Blue Ridge Mountains, u.a.). Bereits damals brachte er die Photooxidation von Terpenen in Zusammenhang mit einer Partikelbildung.



Aerosole rückten während der Zeit wachsenden Interesses an der Klimaforschung in den 80er Jahren längere Zeit in den Hintergrund, da die Debatte von den Treibhausgasen bestimmt wurde. Erst während der letzten 10 Jahre wurden sie wieder mehr und mehr Schwerpunkt der Forschung, da sich die Erkenntnis durchsetzte:

Ein Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aerosolen ist erforderlich um direkte und indirekte Effekte auf den Strahlungshaushalt der Erde abschätzen zu können.

Aerosole und ihre Eigenschaften beeinflussen die Wolkenbildung und die Art der entstehenden Wolken. Aerosole selbst können Strahlung absorbieren und reflektieren. Dieses bezeichnet man als direkten Aerosoleffekt. Bei den indirekten Effekten unterscheidet man nochmals zwischen einem 1. indirekten Effekt, der Zunahme der mit der Partikelzahl verknüpften Tröpfchenzahl bei der Wolkenbildung, und einem 2. indirekten Effekt, der Senkung der Niederschlagswahrscheinlichkeit durch eine höhere Zahl kleinerer Tropfen. [IPCC TAR 2001] Direkte und indirekte Effekte, der Einfluß auf die Tröpfchenzahl



insbesondere, könnten das globale Strahlungsbudget in vergleichbarer Größenordnung aber mit umgekehrtem Vorzeichen bestimmen, wie dies die Treibhausgase tun.

Die hier noch gegebene Unsicherheit ist so hoch, dass trotz der im Vergleich gut erforschten Wirkung der Treibhausgase eine Abschätzung des gesamten Strahlungsbudgets und seine Vorhersage sehr schwer sind (vgl. Abb. 1.4.1). Hieraus erwächst die Notwendigkeit, die Aerosolbildung und die Eigenschaften von Aerosolen im Detail zu verstehen.

1.4.1 Quellen und Typen

Aerosole sind flüssige oder feste Partikel in der Luft. Sie decken einen weiten Größenbereich von wenigen Nanometern (> 2 nm) bis zu einigen hundert Mikrometern ab und können verschiedene Quellen haben.

Man unterscheidet in primäre Aerosole, d.h. solche, die direkt in Partikelform in die Luft emittiert werden (*bulk-to-particle conversion*), und sekundäre Aerosole, d.h. solche, die aus Reaktionen in der Atmosphäre mit anschließender Nukleation in situ gebildet werden (*gas-to-particle conversion*). Die wichtigsten Aerosolgruppen hinsichtlich ihres Ursprunges und ihrer chemischen Zusammensetzung sind:

Pedogene Stäube

vom Wind aufgewirbelte Partikel des Bodens, z.B. durch Sandstürme in den Wüsten

Seesalzaerosol

aus den Meeren aufgewirbelte Tröpfchen, deren in der Luft suspendierte Wasserhüllen z.T. verdunsten und Salzaerosole hinterlassen.

Industrielle und anthropogene Primäremissionen

Ruße, Verbrennungsprodukte und andere partikelförmige Emissionen aus Industrie, Haushalt und Verkehr

Kohlenstoffhaltige Aerosole

organische Verbindungen und reiner Kohlenstoff, erstere oft sekundäre Aerosole, letzterer z.B. aus Waldbränden

Primäre biogene Aerosole

Zersetzungsprodukte biologischen Abbaus, Sporen, Pilze, Bakterien, Pollen, Wachse, etc.

Sulfate

Schwefelsäureaerosole, die durch Oxidation von anthropogenen und vulkanischen Schwefelemissionen sowie durch Oxidation von marinem Dimethylsulfid (DMS) gebildet werden.

Nitrate

In Regionen mit hohem Ausstoß an Ammoniak und Stickoxiden kann Ammoniumnitrat als Aerosolbildner relevant werden. Durch menschliche Einflüsse (Landwirtschaft, Verkehr) wird diese noch unbedeutende Aerosolgruppe vermutlich zunehmen.

Vulkanemissionen

Der Ausstoß von Ruß, Schwefelverbindungen, etc. bei Vulkanausbrüchen gehört zu den unregelmäßigen, bei starken Eruptionen jedoch global bedeutsamen Klimafaktoren, da die Partikel bisweilen die Stratosphäre erreichen.

Jede dieser Aerosolgruppen läßt sich nochmals genauer unterteilen und spezifizieren, wie im nächsten Kapitel an den biogenen Aerosolen durchgeführt. Ein Problem der Klassifizierung ist, dass sich Reflexions- und Absorptionseigenschaften für die Aerosole nicht in ähnlich einfacher Weise nach Klassen unterteilen läßt, wie dies für die Treibhausgase möglich ist.

Aerosole mischen sich in verschiedenster Zusammensetzung und der Einfluß der gleichen Konzentration einer Substanzklasse ist verschieden, je nachdem ob sie im selben Partikel mit anderen Klassen vermischt ist (interne Mischung) oder ob in einer Partikelmischung im einzelnen Partikel jede Substanzklasse getrennt vorliegt (externe Mischung) (Abb. 141-2). Hieraus erwächst das Problem, dass zum Verständnis der Aerosoleigenschaften nicht allein die Menge jeder beitragenden Substanzklasse zu bestimmen ist, sondern dass auch bekannt sein muß, welche internen Mischungen auftreten und zu welcher Absorption führen.

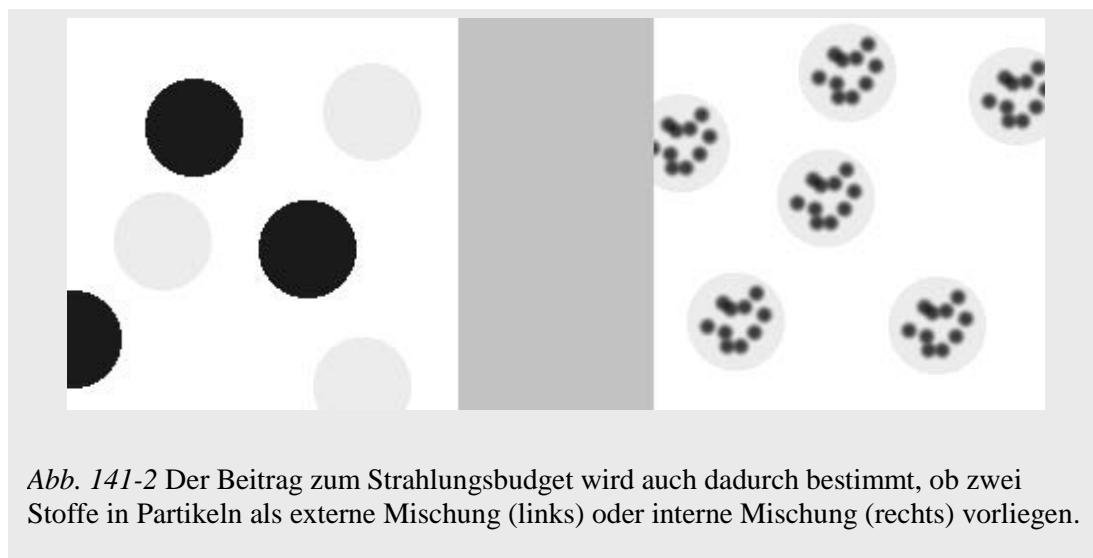


Abb. 141-2 Der Beitrag zum Strahlungsbudget wird auch dadurch bestimmt, ob zwei Stoffe in Partikeln als externe Mischung (links) oder interne Mischung (rechts) vorliegen.

Etwas vereinfacht wird die Komplexität dadurch, dass nicht absorbierende Aerosole hinsichtlich des Einflusses auf das Strahlungsbudget zu einer Klasse zusammengefaßt werden können ^❶. Andererseits kann absorbierendes Kohlenstoffmaterial (im englischen als ‚black carbon‘ bezeichnet – oft Ruß, aber auch andere dunkle organische Partikel) seine Absorptionseffizienz verdoppeln, wenn es in nicht absorbierendes Material wie z.B. Sulfat eingeschlossen ist ^{❷❸}.

Die Bedeutung der Aerosole in der Atmosphäre basiert jedoch nicht allein auf ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch auf ihrer Anzahl. Aerosole sind Keimbildner für Wolkenröpfchen. So führt eine hohe Aerosolanzahl dazu, dass unter gleichen Bedingungen eine größere Anzahl feiner Wolkenröpfchen gebildet wird, während wenige Aerosole größere Tröpfchen in kleinerer Anzahl begünstigen. Tröpfchengrößen und Anzahl bestimmen aber entscheidend die Absorptions- und Reflexionseigenschaften von Wolken und damit den Strahlungshaushalt der Erde.

- ❶ Tang, 1996
- ❷ Horvath, 1993
- ❸ Fuller et al., 1999

Typische Partikelkonzentrationen in anthropogen nicht beeinflussten Gebieten reichen von 50 cm^{-3} – 10.000 cm^{-3} , in anthropogen beeinflussten Gebieten von 2000 cm^{-3} – 10.000 cm^{-3} . In Städten werden Konzentrationen von 10^5 bis 10^6 cm^{-3} erreicht, bei extremen Smoglagen sogar 10^8 cm^{-3} (Seinfeld und Pandis, 1998, Finlayson-Pitts und Pitts, 2000).

Die Darstellung der Aerosolverteilung ist in verschiedenster Weise möglich und erfordert zum richtigen Verständnis eine sorgfältige Betrachtung der Skalen und aufgetragenen Größen. Aerosole umfassen einen Größenbereich von wenigen Nanometern (Cluster aus wenigen Molekülen) bis hin zu $100 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser. Typische Verteilungen zeigen hohe Anzahlen kleiner Partikel im Bereich von wenigen Nanometern bis 100 oder 500 nm. Diese tragen aber kaum zur Gesamtmasse oder zum Gesamtvolumen bei, da eine Milliarde Partikel von 10 nm Größe erforderlich sind um die Masse eines Partikels von $10 \text{ }\mu\text{m}$ Größe aufzuwiegen. Dies führt nicht nur dazu, dass in der Art der Darstellung genau zu beachten ist, welche Fragestellung sie beantworten soll. Hieraus ergeben sich auch erhebliche analytische Schwierigkeiten. Diejenige Klasse von Molekülen, die eine Partikelneubildung initiiert, führt zunächst zur Bildung kleinster Cluster von wenigen nm. Die hierzu erforderliche Masse ist so gering, dass selbst in Laborexperimenten ein analytischer Nachweis nicht möglich ist. In dem Moment, in dem die Partikel jedoch auf eine analysierbare Masse herangewachsen sind, können längst andere Substanzen auf die keimbildenden Cluster aufgewachsen sein, so dass keine Aussage mehr gemacht werden kann, welche Molekülklasse nun eigentlich Initiator der Partikelbildung war.

Klassifizierung

Hinsichtlich ihrer Massen- und Volumenkonzentration können Aerosole oft in drei Moden unterschieden werden, zwischen denen typischerweise Minima bei etwa $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ und $1 \text{ }\mu\text{m}$ auftreten.

Diese Moden werden nach Seinfeld und Pandis (1998) bezeichnet als

nucleation mode [keimbildender Bereich]	$< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$
accumulation mode [anwachsender Bereich]	$0,1 - 1 \text{ }\mu\text{m}$
coarse mode [grober Bereich]	$> 1 \text{ }\mu\text{m}$

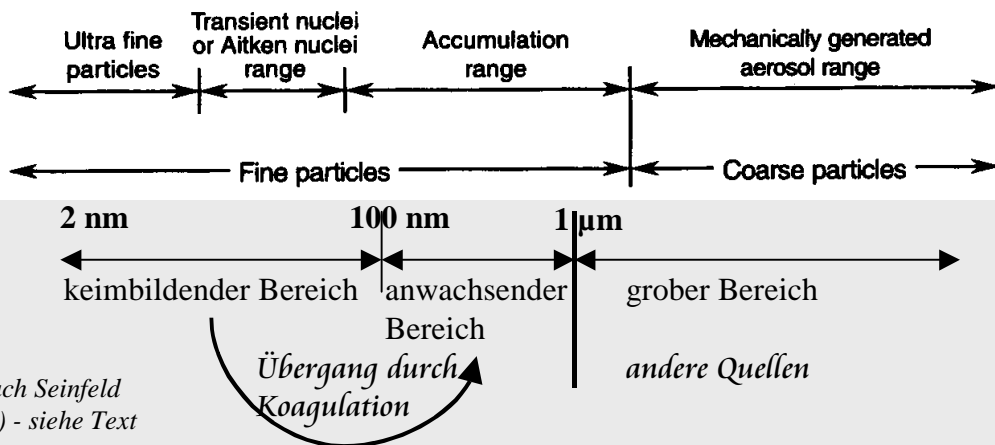
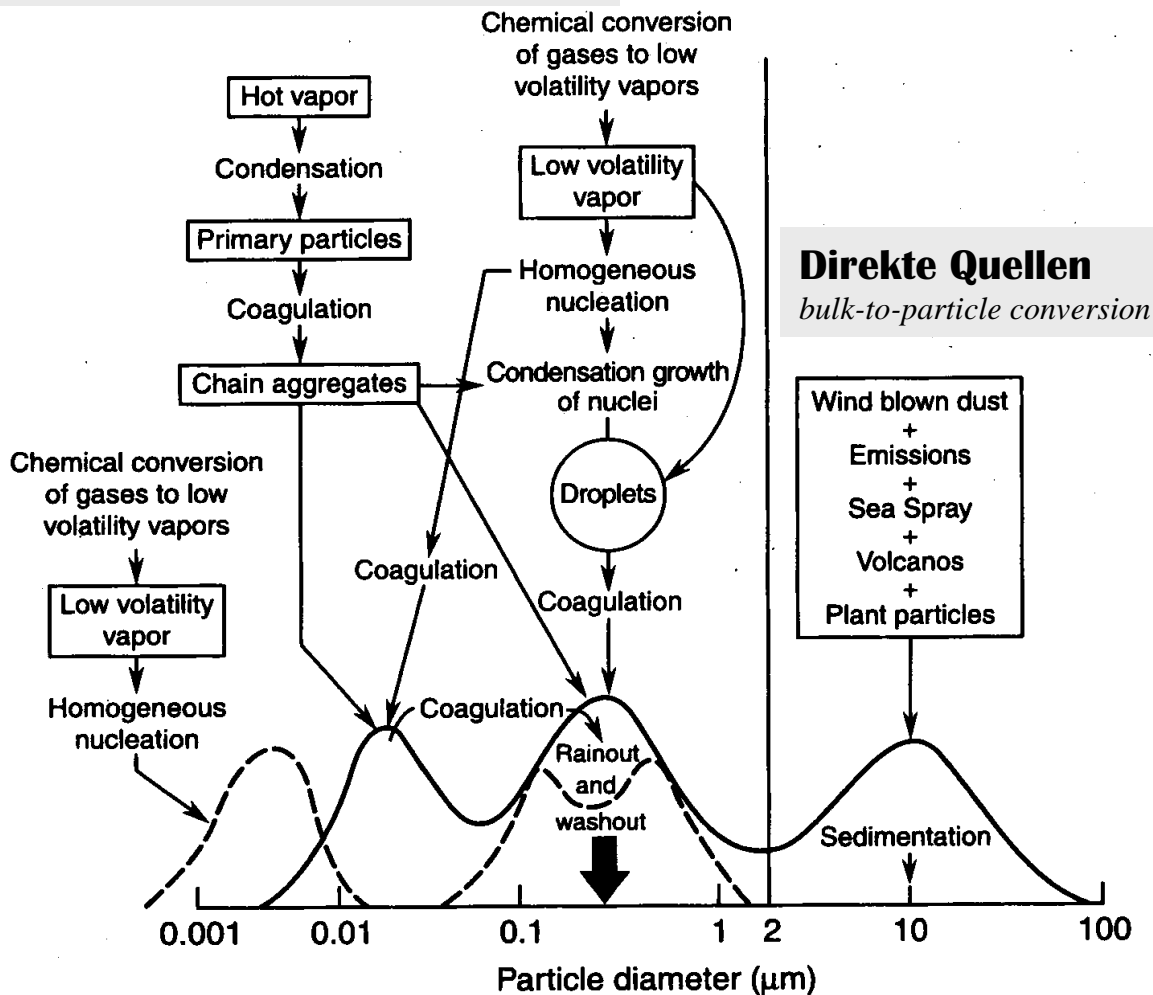
Erstere beiden Gruppen lassen sich auch als feine Partikel ($< 1 \text{ }\mu\text{m}$) von den groben unterscheiden. Der Übergang von den keimbildenden in den anwachsenden Modus ist durch Koagulationsprozesse (Aufkondensation und Zusammenballung von Partikeln) dynamisch und erfolgt sehr schnell. Grobe Partikel dagegen entstehen seltener durch Zusammenwachsen der mittleren Größenklasse als aus separaten Quellen. (siehe Box Partikelverteilung)

Partikelgrößenverteilung

nach Finlayson-Pitts und Pitts (2000)

Quellen in chemischer Umwandlung, Wachstum und Kondensation

gas-to-particle conversion



Klassifizierung nach Seinfeld und Pandis (1998) - siehe Text

Die Verteilung der Partikel auf diese Moden ist in der Atmosphäre nicht einheitlich, da verschiedene Zonen je nach Geographie, Landnutzung und Höhe verschiedene Quellprofile aufweisen. Nach *Jaenicke* (1993) kann man grob unterscheiden in folgende Gebiete:

- städtischer Raum
- ländlicher Raum
- unberührter kontinentaler Raum
- marine Gebiete
- freie Troposphäre
- Polargebiete
- Wüstengebiete

Die Einteilung in Moden ist nicht immer sinnvoll, da sie z.B. hinsichtlich der Partikelanzahlkonzentration ineinander übergehen. Vor allem auch in der Diskussion gesundheitlicher Aspekte ist eine weitere Einteilung zum festen Bestandteil der Literatur geworden: Die Klassen

PM_{2,5} < 2,5 µm und
PM₁₀ < 10 µm (PM = particulate matter)

Beide Größen werden routinemäßig vermessen.

Als TSP (= total suspended particulate matter) wird oft alles Aerosol < 40-50 µm bezeichnet.

1.4.2. Biogene sekundäre Aerosole

Biogene Aerosole aus kontinentalen Quellen bestehen aus organischen Substanzen. Auch ist global das meiste organische Aerosol biogenen Ursprungs, wenngleich im Umfeld von Städten oft sehr konzentrierte menschliche Emissionen zu einem hohen organischen Anteil aus anthropogenen Quellen führen. Die gilt z.B. für Oxidationsprodukte aus Aromaten, die im ländlichen und unbesiedelten Gebieten praktisch keine Rolle spielen. Die Rollen organischen Aerosols sind vielfältig und lassen sich nach *Jacobson et al.* (2000) wie folgt zusammenfassen:

- 1 – Physiologische Einflüsse und Toxizität
- 2 – Direkteinfluß auf das Klima durch Absorption und Reflexion von Sonnenlicht
- 3 – Wolkenbildung und indirekter Klimaeinfluß
- 4 – Regenwasserchemie und Beitrag zum Säuregrad des Niederschlages
- 5 – Einfluß auf die Bildung von troposphärischem Ozon und photochemischem Smog
- 6 – Bestandteil des biogeochemischen Zyklus (z.B. Terpenemissionen)
- 7 – Reduzierung der Lichtdurchlässigkeit der Atmosphäre

Konzentrieren wir uns auf die Aerosole pflanzlichen Ursprungs, so sind zwei Hauptgruppen zu nennen, die in erheblichem Maße die Atmosphärenphysik und -chemie bestimmen. Es sind dies die Sulfataerosole aus marinen Quellen (Plankton) und die organischen Aerosole.

Natürliche Sulfataerosole sind vor allem marinen Ursprungs. Das Plankton der Ozeane emittiert große Mengen Dimethylsulfid (DMS), welches durch Oxidationsprozesse in der Atmosphäre in Sulfat überführt wird ❶. Auf die Produktivität und Menge des Planktons wiederum wirken sich Ozeanströmungen und Klimaprozesse aus. Allerdings tragen auch Vulkanbrüche, im hohen Maße aber auch anthropogene Quellen wie die Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe erheblich zum Gesamtbudget der Sulfataerosole bei.

Von der Vegetation herrührendes sekundäres organische Aerosole (SOA) hat seine Quellen vor allem in Terpenen, Sesquiterpenen und anderen überwiegend aliphatischen organischen Verbindungen. Der globale Waldbestand ist dominierender Emittent dieser Substanzen. Durch atmosphärische Oxidation werden sie in schwerflüchtige Verbindungen und somit Aerosolbildner überführt. Die Emissionen dieser Substanzen (siehe Kap. 1.1.1.) sind bestimmt von Temperatur und Sonnenstrahlung, aber auch durch Änderungen in der Vegetation. Klimawandel und Landnutzungsmaßnahmen des Menschen wie z.B. die Brandrodung nehmen hierauf indirekt Einfluß ❷. Jegliche Abschätzungen der Masse an Aerosol, die jährlich der Atmosphäre zugeführt wird, ist sehr vage. Ein erheblicher Teil der Aerosole stammt aus der Terpen- und Sesquiterpenoxidation. Je nach biologischer Spezies variieren aber nicht nur die Mengen an freigesetztem Terpen, sondern auch die Art des Terpens. Hinsichtlich der Oxidation konkurrieren OH, NO₃ und O₃ verschieden stark um verschiedene Terpene, wobei Ozon wirkungsvollere Aerosolvorläufersubstanzen erzeugt (siehe Kap. 1.4.3). Eine Abschätzung der globalen Produktion an organischem Aerosol von 30-270 Tg a⁻¹ ❸ kann angesichts der Ungewissheit über Emissionsverhalten und Verteilung der Pflanzen und konkurrierender Oxidationsprozesse nur eine vorsichtige Schätzung der Größenordnung sein. Eine detaillierte Abschätzung nahmen Griffin et al. 1999a ❹ vor: Sie extrapolierten Daten aus Kammerexperimenten auf die Atmosphäre. Sie fanden für das Verhältnis von OH zu O₃ Oxidation ähnliche Werte wie sie in der Atmosphäre zu erwarten sind (Annahme: 50 nmol mol⁻¹ O₃ und 1.5 x 10⁶ Moleküle cm⁻³ OH). Die Ausbeuten beruhen auf den Ausbeuten aus Griffin et al. ❺, die Terpenemissionen beruhen auf nach Ökosystemen aufgesplitteten Abschätzungen von Günther et al. ❻. Aus diesen Daten wurde die globale Emission des SOA per Modellrechnung ermittelt und führte zu einem Wert von 13-24 Tg a⁻¹.

Wenngleich in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf dem Oxidationsprozess flüchtiger Aerosolvorläufer und der Bildung sekundärer Aerosole liegt, dürfen die primären nicht vernachlässigt werden. Messungen über dem Amazonasgebiet belegten nicht nur, dass das Aerosol zu 90% organischen Ursprungs ist, sie führten auch zu der Erkenntnis, dass der Anteil an ‚schwarzen Organika‘ während der Trockenzeit

- ❶ Andreae und Crutzen, 1997
- ❷ Griffin et al. 1999a
- ❸ Griffin et al., 1999b
- ❹ Günther et al., 1995

(Biomasseverbrennung) und der Regenzeit (hohe Vegetationsaktivität) vergleichbar ist ❶❷. Auch natürliche Quellen tragen somit zum absorbierenden Aerosol bei. Die Quellen dieses ‚black carbon‘ dürfte hier weniger Ruß sein, sondern vermutlich biogene Direktmissionen (Sporen, Bakterien, Algen, Blattfragmente, etc.).

- ❶ Talbot et al., 1988
- ❷ Artaxo et al., 1990
- ❸ Seinfeld und Pandis, 1998

1.4.3. Nukleation und Ozonolyse

In dieser Arbeit von Bedeutung ist neben dem mechanistischen Verständnis der Ozonolyse insbesondere der Prozess der *Nukleation*, der in Laborexperimenten und auch bei Ozonolysen in großen Reaktionskammern beobachtet wird. Bei der Nukleation [lat. nucleus = Kern, Keim] handelt es sich um die Bildung eines Aerosolkeimes aus hinreichend schwerflüchtigen Verbindungen, die sich zuvor in der Gasphase aufgehalten haben. Seinfeld und Pandis ❸ führen vier Begriffe ein, die den Charakter der Nukleation definieren.

Bezogen auf die Phase / den Aggregatzustand:

homogene Nukleation

= die Partikelneubildung erfolgt ausschliesslich aus Gasphasenmolekülen

heterogene Nukleation

= Die Partikelneubildung erfolgt an bereits in der festen Phase existierenden Substanzen.

Bezogen auf die Spezies:

homomolekulare Nukleation

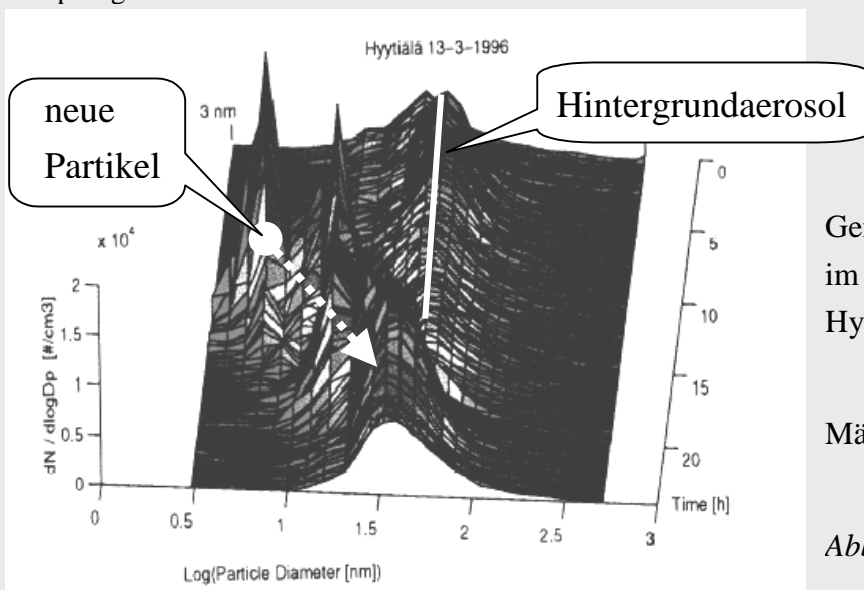
= Nur eine molekulare Spezies ist in den Nukleationsprozess involviert.

heteromolekulare Nukleation

= Mehrere molekulare Spezies sind in den Nukleationsprozess involviert

Nukleationsereignis:

Vor einer relativ konstanten Verteilung von Hintergrundaerosol werden in einer neuen Mode hohe Anzahlkonzentrationen an kleinen Partikeln gebildet. Diese gehen allmählich in die ursprüngliche Mode über.



Gemessen am 13.3.1996
im Waldgebiet von
Hyytiälä / Finnland

Mäkelä et al., 1997

Abb. 143-1

Um in der Atmosphäre eine Nukleation zu erreichen, muss eine Spezies im übersättigten Zustand vorliegen. Man nehme hierzu an, dass die Moleküle der Spezies X in der Atmosphäre aneinanderstoßen und hierbei auch Molekülcluster bilden können. Solange der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht ist, ist die Tendenz dieser Cluster zu zerfallen höher, als die Wahrscheinlichkeit, mit anderen Molekülen zu kollidieren, die ein weiteres Anwachsen bewirken. Im Zustand der Übersättigung, erfolgt ein weiteres Anwachsen schneller als der Zerfall.

Dieser Ansatz, der die theoretischen Bedingungen beschreibt, gibt jedoch die Realität nicht richtig wieder, da Cluster mit abnehmender Größe eine zunehmende Zerfallstendenz haben. Hierzu trägt unter anderem der Kelvin-Effekt bei, der besagt, dass sich Moleküle von einer stark gekrümmten Oberfläche wesentlich leichter lösen, als von einer weniger gekrümmten oder planaren Oberfläche, da die Zahl der bindend wechselwirkenden Nachbarn geringer ist. Ein Cluster aus nur wenigen Molekülen (Abb. 143-2 rechts) kann in Näherung als extrem stark gekrümmte Oberfläche verstanden werden. Ein Molekül an der Oberfläche eines großen Partikels hingegen (Abb. 143-2 links) ist in eine näherungsweise planare Grenzschicht eingebunden. Dieser Effekt, der die Bildung kleiner Cluster hemmt, hat zur Folge, dass Wasser auch bei zweifacher Übersättigung in der Atmosphäre nicht nukleieren würde, wenn dieser Prozess homogen homomolekular ablaufen müßte. In Realität allerdings nukleiert es heterogen an Partikeln von Spezies mit sehr viel kleinerem Dampfdruck. Um Wolkenbildung zu verstehen und vorherzusagen, ist somit das Verständnis dieser initialen Nukleation schwerflüchtiger Verbindungen notwendig, an deren Partikeln Wasser wiederum heterogen nukleieren oder aufwachsen kann.

Als eines der wichtigsten Nukleation initiiierenden Systeme erachtet man das Wasser-Schwefelsäure-System (Laaksonen, 1995), dessen natürliche Hauptquelle die Oxidation marinen DMS ist. Als weitere zeitlich variable Quelle kommen Vulkanausbrüche hinzu. Der menschliche Einfluss basiert vor allem auf der Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Energieträger. Neben dem Wasser-Schwefelsäure-System wird in jüngerer Zeit zunehmend



Abb. 143-2 Der Kelvin Effekt: In einem grossen Partikel (links) kann die Position eines Moleküles x an der Oberfläche in Näherung als Einbindung in eine planare Oberfläche betrachtet werden. Hier sind die bindenden Wechselwirkungen zu den nächsten Nachbarn höher, als in einem kleinen Cluster aus wenigen Molekülen (rechts).

auch die Bedeutung der ternären Nukleation diskutiert, an der Ammoniak als dritter Reaktionspartner beteiligt ist ❶❷❸. So hat man für die marine Reinluft über den Ozeanen festgestellt, dass ohne Annahme eines ternären Systems oder Einmischung von Luftmassen nicht marinen Ursprungs keine detektierbare Partikelneubildung erfolgen kann. Vielmehr würden neue Cluster unterhalb der gerätebedingten Detektionsschwelle von 3 nm sofort auf bereits vorhandenes Aerosol aufwachsen ❹. Dieser Prozess wird als Koagulation bezeichnet. Bislang nicht eindeutig geklärt ist die Frage, ob Produkte aus der Oxidation flüchtiger organischer Vorläuferverbindungen, wie Terpenen oder Sesquiterpenen eine Rolle in der homogenen Nukleation spielen. Unbestritten ist, dass sie einen z.T. erheblichen Anteil am Partikelvolumen ausmachen. Darüber hinaus könnte ihr Dampfdruck aber so niedrig sein, dass diese Verbindungen neue Cluster vor dem schon bestehenden Hintergrundaerosol bilden und somit Partikelneubildungen direkt aus der Gasphase auslösen (Abb. 143-2). Der hierfür notwendige Sättigungsdampfdruck wird auf $10^{-11} - 10^{-12}$ hPa abgeschätzt ❺.

Ein hinreichend niedriger Dampfdruck ist bei organischen Verbindungen entweder durch die Molekülgröße oder durch funktionelle Gruppen erreicht. Insbesondere bi- und multifunktionelle Moleküle, wie sie aus Oxidationsprozessen hervorgehen, sind von Interesse, da Polarität und Wasserstoffbrücken bei den Hydroxi- Carbonyl- und Carboxylgruppen zu einer Erniedrigung des Dampfdruckes im Vergleich zu nicht oxidierten (unpolaren) Verbindungen gleicher Masse führen.

Oxidationsprozesse, an denen Ozon oder NO_3 beteiligt sind, führen in der Regel zu Produkten mit einem höheren Aerosolbildungspotential als Oxidationen durch OH-Radikale ❻❼.

Dicarbonsäuren stellen aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes (siehe Kap. 1.3.1) eine Substanzklasse dar, der ein hohes Potential zur Partikelneubildung aus der Gasphase zugeschrieben wird ❸❹❺. Aber auch leichter flüchtigen organischen Säuren wie Ameisensäure, Essig- und Oxalsäure wird die Befähigung als Wolkenkondensationskeime zu dienen zugeschrieben ❶.

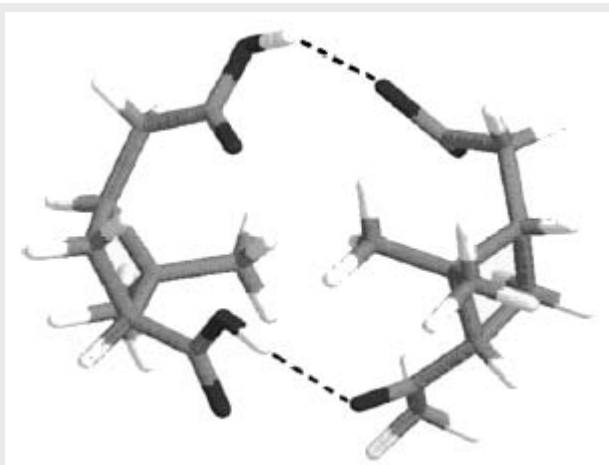


Abb. 143-3
Dimere aus *cis*-Pinsäure und *cis*-Pinonsäure als Kondensationskeimbildner? aus: Kückelmann et al., 2000

- ❶ Korhonen et al., 1999
- ❷ Kulmala et al., 2000
- ❸ Birmili, 2000
- ❹ Pirjola et al., 2000
- ❺ Kerminen et al., 2000
- ❻ Griffin et al., 1999b
- ❼ Hoffmann et al., 1997
- ❽ Winterhalter et al., 1997
- ❾ Jenkin et al., 2000
- ❿ Facchini et al., 1999
- ① Yu, 2000

Ob Dicarbonsäuren tatsächlich diejenigen Substanzen sind, die im Ozonolyseprozess die beobachtete Nukleation einleiten, ist während der dreijährigen Entstehung dieser Arbeit von mehreren Gruppen mit unterschiedlichen Schwerpunkten und Techniken untersucht worden. Eine einheitliche Theorie hat sich hieraus bislang nicht ergeben, sondern ein Spektrum von potentiellen Nukleationsvorläufern mit niedrigen Dampfdrucken.

Carbonsäure-Dimere werden von Hoffmann et al. ❶ und Kückelmann et al. ❷ als mögliche Keimbildner eingeführt (siehe Abb. 143-3). Ihre Existenz wurde nach online-Kopplung eines APCI-Massenspektrometers an eine Reaktionskammer durch die entsprechende Kombination der Massenzahlen belegt. Auch eine Ausdehnung des Wasserstoffbrückensystems zu Oligomeren und längeren Ketten könnte Anlaß der Nukleation sein ❸, welche ab einer Kettenlänge von ca. 30 Molekülen sphärische Partikel bilden ❹.

Ozonide als schwerflüchtige potentielle Keimbildner wurden von Kamens et al. ❺ aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes in einer Modellstudie vorgeschlagen. Von Bonn ❻ wurde parallel zu dieser Arbeit eine Studie zu Partikeleigenschaften durchgeführt, die diesen Vorschlag untermauert.

In der Arbeitsgruppe Ziemann wurden Studien mittels Niederdruck-Thermodesorption gekoppelt an Massenspektrometrie durchgeführt. Die hierbei gewonnenen Massenspektren führten zunächst zur Entdeckung von Peroxihemiacetalen und anderen Acyloxi- und Alkoxi-substituierten Peroxiden ❼, denen ein niedriger Dampfdruck und ein hohes Nukleationspotential zugeschrieben wurde. Die neueste Arbeit führte zur Hypothese, dass Diacylperoxide die keimbildenden Verbindungen mit dem niedrigsten Dampfdruck sind ❽. Der vorgeschlagene Bildungsmechanismus wird eingehend zu diskutieren sein.



Abb. 143-4:
Visualisierung der Partikelbildung durch Ozonolyse von Terpenen im Demonstrationsversuch. Eine mit Ozon und eine mit Kiefernnadelemmissionen gefüllte Versuchskammer werden in Kontakt gebracht, der Dunst im Lichtstrahl beobachtet.

Auch das Verhalten von schwerflüchtigen Substanzen zwischen den Phasen läßt sich simulieren.

- ❶ Hoffmann et al., 1998
- ❷ Kückelmann et al., 2000
- ❸ Winterhalter, 2002
- ❹ ten Wolde et al., 1999
- ❺ Kamens et al., 1999
- ❻ Bonn, 2002
- ❼ Tobias und Ziemann, 2000
- ❽ Ziemann, 2002

Modelle sind in der Lage, die Aerosolbelastungen zu parametrisieren und Informationen aus Terpen-Oxidationen einzubeziehen. Jedoch erfordern solche Gas-Partikel-Verteilungsmodelle **①②③④⑤** Angaben wie eine schon existierende organische Masse und Dampfdruck und Aktivitätskoeffizienten der Verbindungen, die bestimmt werden sollen. Es wird also das Aerosolwachstum infolge eines Gleichgewichtes zwischen Gasphase und Festphase berechnet. Typischerweise werden solche Modelle experimentell überprüft, in dem z.B. Ammoniumsulfataerosol vorgelegt wird und dann das Wachstum der organischen Masse bestimmt wird **⑥**. Der Nukleationsprozeß als solcher läßt sich hier aber nicht simulieren.

- ①** Pankow, 1994a
- ②** Pankow 1994b
- ③** Odum et al., 1996
- ④** Odum et al., 1997a
- ⑤** Odum et al., 1997b
- ⑥** Hoffman et al, 1997

1.5 Sammlungstechniken

Das Studium der durch Ozonolyse initiierten Nukleation erfordert in der Analytik eine Unterscheidung zwischen Gasphase und Partikelphase und die Untersuchung, in welchem Verhältnis sich schwerflüchtige Substanzen zwischen beiden Phasen bewegen. Die sauber getrennte Sammlung der Gasphase und der Partikelphase ist allerdings sowohl in Feldmessungen wie auch unter Laborbedingungen ein erhebliches analytisches Problem. Sammlungsartefakte werden in zahlreichen Publikationen beschrieben und Möglichkeiten ihrer Vermeidung oder nachträglichen Korrektur diskutiert. Sie beruhen darauf, dass sowohl organisches Material aus der Gasphase auf Sammlungsmedien wie z.B. Filtern kondensieren kann und so eine zu hohe Aerosolabgabe vortäuscht, als auch darauf, dass während der Sammlung Verbindungen mäßiger Flüchtigkeit vom Aerosol abdampfen und mit dem Probegasstrom entweichen ❶❷. Die Korrektur der hierdurch bedingten Sammlungsartefakte bzw. ihre Vermeidung war und ist bis heute eine Herausforderung bei der getrennten Analyse von Gas- und Aerosolphase. Die in dieser Arbeit verwandte Apparatur eines doppelten Gas-Flüssigphasen Transfersystems fand in dieser Form für die Sammlung organischer Komponenten bislang noch keine Anwendung. Der detaillierten Beschreibung des Aufbaus im Experimentellen Teil (Kap. 2) soll hier ein Überblick der Sammlungsproblematik vorausgestellt werden, der für die Beurteilung der Aussagekraft experimenteller Aerosoluntersuchungen generell von Interesse ist.

1.5.1.

Denudersysteme – Entwicklung, Funktionsweise und Ziel

1.5.1.1 Das Prinzip der Denudertechnik

Ziel von Denudersystemen ist es, aus einem Gasstrom bestimmte Komponenten zu extrahieren und auf einem festen Träger oder in einer Flüssigkeit anzureichern. Sie werden in der Regel verwendet, um im Falle von heterogenen Gasproben die Spurenstoffe in der Gasphase von denen in der Aerosolphase zu trennen. Die Trennung beruht auf dem Tatbestand, dass sich die Diffusionskoeffizienten von Gas- und Partikelphase um einen Faktor von 10^3 bis 10^6 unterscheiden ❸. Während die Gasphase mit dem Träger auf der Rohrwand austauscht, passieren Partikel das System.

Zur anschließenden Sammlung der Partikelphase wird der Denuder durch Filter- oder Impaktorsysteme ergänzt. Oft wird auch ausschließlich die Aerosolphase mit Hilfe von Filtern gesammelt. Bei der Kopplung der Systeme ist zu beachten, wie die verschiedenen Sammlungsmethoden und ihre Fehler einander beeinflussen.

- ❶ Turpin et al., 1994
- ❷ McMurry et al., 1996
- ❸ Krieger und Hites, 1992

Für den Gasphasendenuder kommen als Strömungskörper gleichermaßen Rohre, Rohrbündel, Spiralen oder auch Platten in Betracht, die das Probengas passiert. Sie können mit einer Adsorptionsschicht überzogen sein, von der nach der Sammlung thermisch desorbiert oder flüssig extrahiert wird. Sie können auch mit einem strömenden Flüssigkeitsfilm überzogen sein und dabei im Gleichstrom oder im Gegenstrom betrieben werden.

Typischerweise kommt es bei letzteren Systemen zu einer erheblichen Anreicherung in der Flüssigphase, die mit einem Fluss von einigen hundert Mikrolitern pro Minute gefördert wird, während der Gasfluss im Bereich von Litern pro Minute liegen kann. Eine spezielle Form dieser Technik sind spiralförmige Gasphasendenuder, die unter anderem zur Sammlung von Wasserstoffperoxid eingesetzt wurden **①②③④**. Durch den Gasstrom wird in ihnen ein Flüssigkeitsfilm an die Innenwand einer Glasspirale gedrückt, mit dem die Gasphase im Diffusionsgleichgewicht steht. Ein derartiges Modell wurde auch in dieser Arbeit benutzt.

Die in der Regel englischen Bezeichnungen von Denudern variieren je nach Betriebsart. Im Grunde handelt es sich bei allen um Gas-Flüssigkeits- oder Gas-Festphasen-Diffusionsaustauscher.

Bei dem verbreiteten Einsatz der Denuder zur Trennung von Gas- und Partikelphase organischen Materials erfolgt in den meisten Fällen noch Kopplung mit einem Filtersystem **⑤⑥**. Im in dieser Arbeit angewandten Modell wird auch die Aerosolphase direkt in eine Flüssigkeit überführt, ein Verfahren, das schon in der Sammlung von anorganischen Spurengasen Verwendung gefunden hat **⑦⑧**.

1.5.1.2 Entwicklung von Denudersystemen

Die Entwicklung der Denuder geht zurück auf die Arbeit von Gormley und Kennedy **⑨** über die Gasdiffusion beim Durchströmen eines Rohres. Denuder blicken auf eine etwa 20jährige Geschichte im Einsatz zur Sammlung atmosphärischer Spurengase zurück und sind in den

letzten Jahren zunehmend für die Trennung von Gas und Partikelphase interessant geworden.

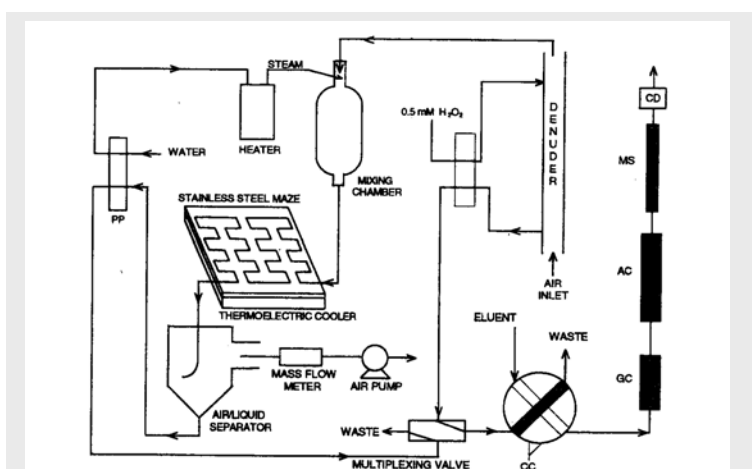


Abb. 151-1: Gasphasendenuder mit gekoppeltem Partikel-sammler aus Dampfübersättigung und thermoelektrisch gekühltem Stahllabyrinth; Simon u. Dasgupta, 1995

- ①** Lazrus et al., 1986
- ②** Lee et al., 1995
- ③** Sauer, 1997
- ④** Grossmann, 2000
- ⑤** Krieger und Hites, 1992
- ⑥** Krieger und Hites, 1994
- ⑦** Simon und Dasgupta, 1995
- ⑧** Zellweger et al., 1999
- ⑨** Gormley und Kennedy, 1949

Festphasen Austausch

Zur Sammlung von kleinen organischen Säuren wurden bereits vor über 10 Jahren NaOH überzogene Rohre eingesetzt

①②. Keene et al. vergleichen mehrere solcher Systeme, sowohl mit NaOH oder Alkalicarbonaten basisch imprägnierte Filter zur Gasphasensammlung wie auch mit NaOH überzogene Denuderrohre. Williams und Grosjean ③ beschreiben die Herstellung von beschichteten Denudern zur Sammlung von anorganischen und organischen Nitroverbindungen. Possanzini et al. ④ nutzten DNPH-überzogene Denuder zur Sammlung von kleinen Aldehyden. Pui et al. ⑤ zeigen, dass ein spiralförmiges System anstelle eines Rohres mit nahezu der gleichen Effizienz und ohne Partikelverlust betrieben werden kann.

- ① Winiwarter, 1988
- ② Keene et al., 1989
- ③ Williams u. Grosjean, 1990
- ④ Possanzini et al., 1987
- ⑤ Pui et al., 1990
- ⑥ Keuken et al., 1988
- ⑦ Vecera und Dasgupta, 1991
- ⑧ Simon und Dasgupta, 1995
- ⑨ Zellweger et al., 1999

Flüssigphasen Austauscher und Flüssigphasen Partikelsammler

Die Etablierung von kontinuierlich fließenden Filmen an Denuderwänden in der Spurengasanalytik wurde nach Vorarbeiten von Keuken et al. ⑥ durch Vecera und Dasgupta ⑦ erreicht und für die Sammlung von Stickstoffsäuren HONO und HNO₃ eingesetzt.

Im folgenden wurde das System durch einen Flüssigphasen-Impaktor erweitert. Hierzu wurde die extrahierte Gasphase in einer Dampfkammer an Feuchte übersättigt und im folgenden an einem thermoelektrisch gekühltem Impaktorlabyrinth zwischen zwei parallelen Platten auskondensiert ⑧, das direkt an ein ionenchromatographisches Analysesystem gekoppelt war. (Abb. 151-1). Zellweger et al. ⑨ entwickelten das System ebenfalls zur HONO/HNO₃-Analyse weiter und führten eine gekühlte Kondensationsspirale hinter der Verdampfungskammer ein (Abb. 151-2). In ähnlicher Form wird das für diese Arbeit entwickelte System betrieben.

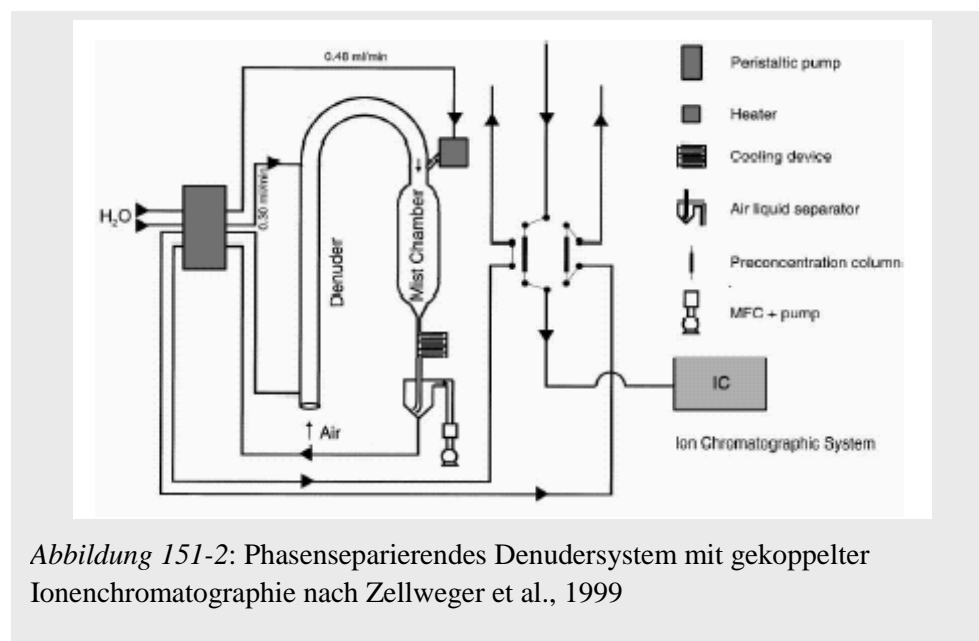


Abbildung 151-2: Phasenseparierendes Denudersystem mit gekoppelter Ionenchromatographie nach Zellweger et al., 1999

1.5.2 Sammlungsartefakte und deren Vermeidung

1.5.2.1 Filterartefakte

Das einfachste und insbesondere zur qualitativen Analyse der Aerosolphase angewandte Verfahren ist immer noch die Filtersammlung. Sie birgt die Gefahr von verschiedenen Sammlungsartefakten, die in der Literatur diskutiert und immer wieder bestätigt werden.

a) Adsorptionsartefakte

Filter haben eine hohe Oberfläche, die mit der Partikelimpaktion zunimmt. Auf die bestehende Oberfläche können Komponenten der vorbeiströmenden Gasphase aufwachsen, wodurch eine höhere Substanzmenge auf dem Filter wiedergefunden wird, als real im Aerosol vorhanden war. Es tritt ein positiver Sammlungsartefakt auf.

b) Verdampfungsartefakte

Enthalten Partikel Substanzen mittlerer Flüchtigkeit, so tendieren diese dazu, wieder in den gasförmigen Zustand überzugehen. Dies wird insbesondere dadurch begünstigt, dass hinter dem Filter – bedingt durch das Ansaugen mit einer Pumpe – ein Unterdruck herrscht. Dieser negative Sammlungsartefakt kann je nach Zusammensetzung des Aerosols erheblich sein.

c) Artefakte durch die Gleichgewichtseinstellung

Adsorptionsartefakten (a) kann dadurch entgegengewirkt werden, dass der Filtersammlung ein Gasphasendehuder vorgeschaltet wird. In diesem Fall werden die Spurengase der Gasphase entzogen und können bei der Filtersammlung nicht mehr aufwachsen. Dies führt jedoch wiederum zu Artefakten, die Konsequenz eben jener Abreicherung in der Gasphase sind. Das Gleichgewicht zwischen Aerosol und Gasphase ist gestört und somit nimmt die Verdampfung aus der Aerosolphase zu.

1.5.2.1 Gekoppelte Systeme

In vielen Veröffentlichungen wird die Problematik der Probenahme und die hiermit verbundene Unsicherheit der Meßdaten nicht explizit diskutiert. Oft wird die reine Filtersammlung auch zur quantitativen Bestimmung genutzt, ohne die Meßfehler zu kennen. *Eatough et al.* ❶ vergleichen mehrere mögliche Varianten solcher Systeme. Die Artefaktanfälligkeit reiner Filtersammlung ist in der Literatur vielfach beschrieben worden [❶ und Referenzen hierin]. Für Quartzfilter können die Materialverluste im Bereich von 20-80% der Aerosolmasse liegen ❷. Für eine korrektere quantitative Bestimmung ist daher die Verwendung eines gekoppelten artefaktärmeren Systems zu bevorzugen.

❶ Eatough et al., 1993

❷ Eatough et al., 1989

Fortgeschrittene Systeme arbeiten daher mit einer Sammlung in drei Stufen.

- a) Gasphasendenuder zur Analyse der Gasphase und Vermeidung von Adsorptionsartefakten
- b) Filtersammlung der Partikel
- c) Polyurethan-Schaum-Sammler oder vergleichsweise Systeme zum Abfangen der vom Filter abgedampften Substanz und Abschätzung des Verdampfungsartefaktes (Sorbent-Filter).

Allerdings erfordern solche Systeme eine relativ aufwendige Aufarbeitung, die oft vermieden wird.

Generell gibt es zwei Möglichkeiten des klassischen Aufbaus:

- a) Gaseinlass – Partikelfilter – Gasphasendenuder – Sorbent-Filter [Sampler 2]
- b) Gaseinlass – Gasphasendenuder – Partikelfilter – Sorbent-Filter [Sampler 1]

Die zweite Variante ist hierbei die bevorzugte, da sie positive Artefakte durch Adsorption der Gasphase auf dem Partikelfilter umgeht. Im ersten Schritt wird hierbei die Gasphase extrahiert. Die Partikel passieren den Denuder und werden auf einem Partikelfilter gesammelt. Der Verdampfungsverlust vom Partikelfilter wird auf dem Sorbent-Filter aufgefangen.

Als Sorbent-Filter eignen sich z.B. durch Aktivkohle imprägnierte Filter ❶ oder auch Polyurethanschaum-Filter ❷❸. Die Analyse von solchen Rückhaltefiltern kann entweder durch thermische Desorption oder durch Extraktion z.B. mit überkritischem CO₂ ❹ erfolgen.

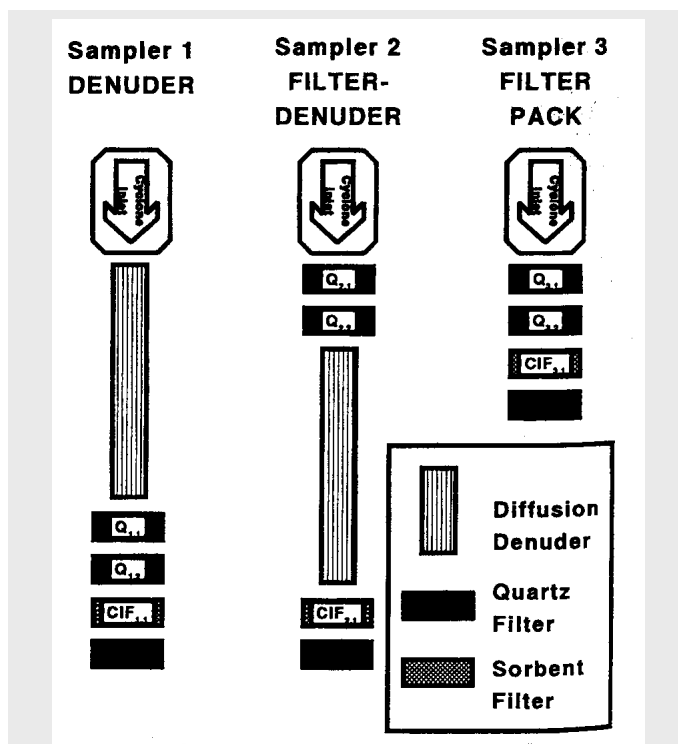


Abb. 152-1:

Kopplungsmöglichkeiten in der Sammlung von Gas- und Festphase (1,2), sowie nur Festphase (3).

CIF = aktivkohle imprägnierter Sorbentfilter

Q = Quarzfilter

aus: Eatough et al., 1993

Die beiden letzten Stufen (Partikelfilter und Sorbent-Filter) können dadurch vereinigt werden, indem man die Partikel in einer übersättigten Dampfphase anwachsen lässt und anschliessend in einem Impaktorsystem kondensiert (siehe auch Systeme in Abb. 151-1 und 151-2). Hierbei wird die Partikelphase direkt in eine Sammlungsflüssigkeit überführt und Verdampfungsartefakte können vermieden werden. Ein solches Verfahren wurde für die Zwecke dieser Arbeit optimiert.

❶ Eatough et al., 1993

❷ Krieger und Hites, 1992

❸ Krieger und Hites, 1994

2 Experimenteller Teil

Dieses Kapitel umfaßt neben der Beschreibung der verwandten Geräte und Techniken auch technische Entwicklungen, die im Rahmen dieser Arbeit notwendig wurden und die Erprobung neuer oder abgewandelter Analyseverfahren. Im Kapitel 2.1 wird die Ozonolyseapparatur im wesentlichen in der Form beschrieben, in der sie für mehrere Dissertationen in diesem Labor verwandt wurde.

Der Schwerpunkt von Kapitel 2.2 liegt auf der Entwicklung der Techniken zur getrennten Sammlung der Carbonsäuren in Gas- und Partikelphase. Während die beschriebene Sammelspirale für die Gasphasensammlung bereits erprobt war, verfügte die Arbeitsgruppe bislang über keine Erfahrung in kontinuierlichen artefaktarmen Partikelsammlungstechniken. Lediglich Filter wurden zu diesem Zweck verwandt. Ein Teil der experimentellen Arbeit befaßt sich mit der Erprobung und Charakterisierung einer online-Partikelsammlung, die von Herrn Dipl. Ing. Gerhard Schuster entworfen und gemeinsam mit Herrn Dr. Boris Bonn in ihrer Sammlungseffizienz erprobt wurde. Originärer Beitrag dieser Arbeit war die Optimierung dieser Technik für die Carbonsäuresammlung und Kopplung an die ionenchromatographische Analytik. Hierbei waren die Lösemittelabhängigkeit der Sammlungseffizienz und Lösemittelverträglichkeit der Chromatographiesäulen in Einklang zu bringen.

Kapitel 2.3 beschreibt die Entwicklung und Erprobung ein- und zweidimensionaler Chromatographietechniken. Der parallele Nachweis nicht zur klassischen Wasseranalytik zählender Ionenkombinationen erforderte die Erprobung verschiedener Säulen in serieller und paralleler Schaltung. Diese wurden zudem auf ideale Abstimmung mit der Flüssigphasen-Partikelsammlung hin entwickelt.

Kapitel 2.4 beschreibt kurz das Verfahren zur Messung von Partikelgröße und -volumen. Der hier verwandte Mobilitätsdifferenz-Analysator wurde von Herrn Dr. Boris Bonn betreut und in einigen kombinierten Messungen verwandt, um den Zusammenhang zwischen Partikelbildung von Carbonsäureausbeuten zu untersuchen.

Kapitel 2.5 schließlich beschreibt die Entwicklung einer einfachen Apparatur zur Thermodesorptions-Massenspektrometrie. Mit deren Hilfe konnten zusätzliche Aussagen über die mit den Carbonsäuren konkurrierenden sekundären Ozonide gemacht werden.

2.1 Apparatur und Vorgehensweise zur Untersuchung der Gasphasenozonolyse von Alkenen

2.1.1 Beschreibung des Reaktors

Die Laboruntersuchungen der Gasphasenozonolyse von Alkenen wurden in einer sphärischen Reaktionskammer aus Duran-Glas (Fa. Schott) durchgeführt. Der Reaktor hat einen Durchmesser von 1 m und ein Volumen von 570 L (Abb. 211-1). Es sind daran 8 Eingänge angebracht, die mit Metallflanschen verschlossen sind. Über diese Flansche angeschlossen sind Vakuumpumpen, Gasmischanlage, analytischen Instrumente und Probenahmeverrichtungen. Der Reaktor kann durch ein System aus drei Pumpen bis auf einen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuiert werden. Dazu werden eine Drehschieberpumpe (Fa. Brand), eine Membranpumpe (Fa. Neuberger) und eine Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers) verwendet. Das Evakuieren dient der Reinigung des Reaktors und wird vor jedem Experiment durchgeführt. Die pneumatischen Ventile an der Gasmischanlage und am Reaktor, die Vakuumpumpen und die Rührer werden durch ein im Arbeitskreis entwickeltes Computerprogramm gesteuert.

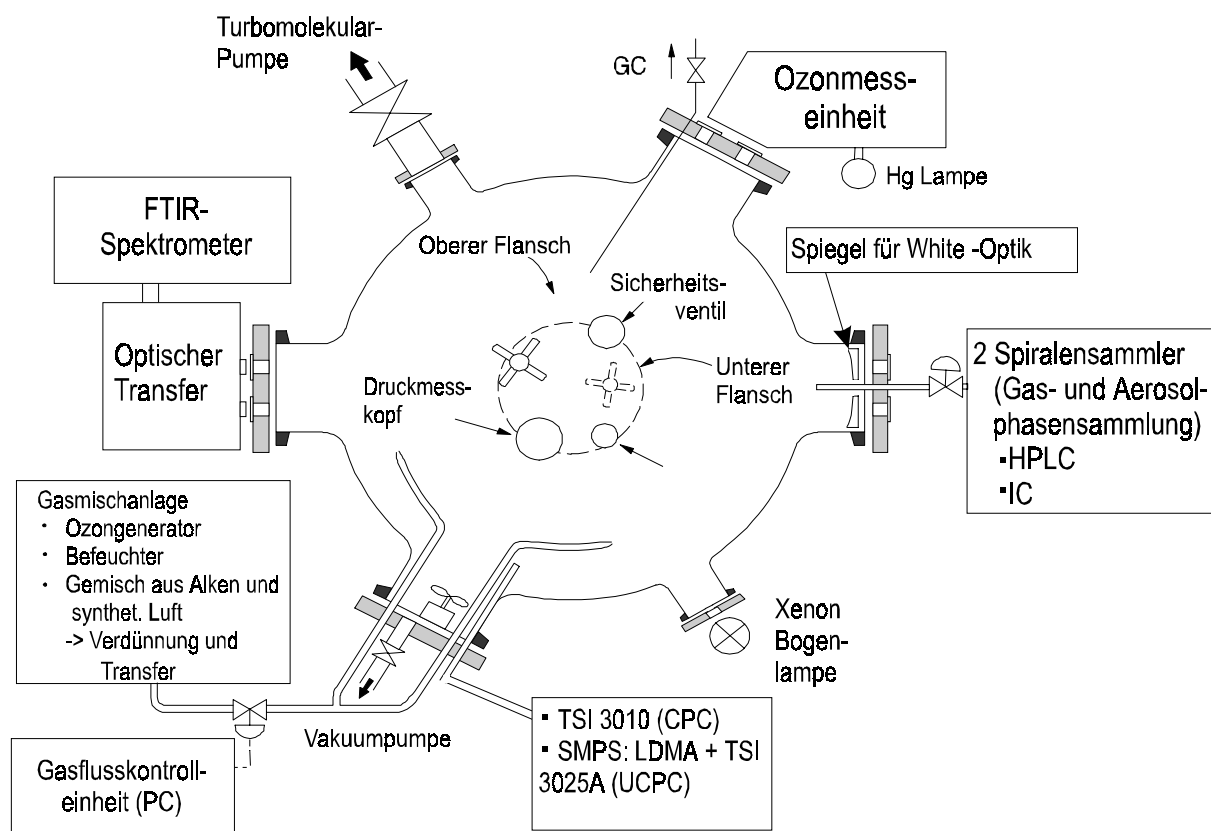


Abb. 211-1: Reaktionskammer mit angeschlossenen Geräten

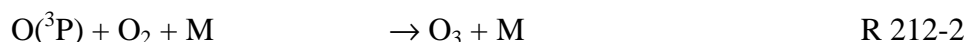
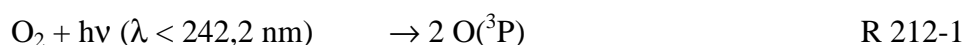
2.1.2 Generelle Versuchsbedingungen

Alle Ozonolyseversuche finden bei Raumtemperatur (~ 295 K) statt, da die Thermostatisierung des Reaktors nur über die im Labor installierte Klimaanlage möglich ist. Das System wird mit einem lichtundurchlässigen schwarzen Tuch gegen äußere Lichteinwirkung abgeschirmt um Photolysereaktionen zu vermeiden.

Die Versuche werden bei einem Ausgangsdruck von 730 Torr (97 kPa), der je nach Sammeldauer durch die Gasentnahme während des Experiments bis auf 600 Torr (80 kPa) sinkt, durchgeführt. Während fast aller in dieser Arbeit besprochenen Versuche erfolgte eine kontinuierliche Aufzeichnung von Zeit und Innendruck der Kugel. Das kontinuierliche Ausleseverfahren wurde von Dr. Peter Neeb im Verlauf dieser Arbeit programmiert und zur Auswertung praktisch aller quantitativen Bestimmungen herangezogen. Generell wurden auch bei allen Versuchen FTIR-Spektren aufgezeichnet (Gerätebeschreibung siehe Kap. 2.1.6).

2.1.3 Produktion von Ozon

Das für die Experimente benötigte Ozon wird nach Füllen des Reaktors mit gereinigter synthetischer Luft bis zu einem Druck von 700 Torr (93 kPa) bei Experimenten ohne Wasserzugabe und von 300 Torr (40 kPa) im Falle feuchter Versuche durch photolytische Spaltung von Sauerstoff erzeugt. Hierzu wurde ein Teil des im Reaktor befindlichen Sauerstoffs unter Verwendung einer auf dem unteren Flansch montierten Niederdruck-Quecksilberdampfampe (Wellenlängenbereich 185-579 nm; Fa. Jelight) gemäß der unten beschriebenen Reaktion zu Ozon umgesetzt. Die Grenzwellenlänge für die Bildung von $O(^3P)$ -Atomen aus O_2 liegt bei $\lambda = 242,2$ nm.



Im Gegensatz zur Ozonproduktion durch Hochspannungsentladungen kommt es beim photolytischen Verfahren nicht zur Bildung von störenden Stickoxiden (NO_x).

Zur Messung des Ozonmischungsverhältnisses wird ebenfalls eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe (Fa. Jelight) verwendet. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der UV-Absorption von Ozon bei $\lambda = 253,7$ nm mit Silicon-Photodioden (S 1227-16 BQ, Fa. Hamamatsu). Vor beiden Photodioden befinden sich Interferenzfilter (Halbwertsbreite 10 nm, $\lambda = 253,7$ nm, Fa. LOT), die Streulicht von den Dioden fernhalten. Ein spezieller Glaskolben (Vycor Glaskolben) vor der Lampe absorbiert Wellenlängen $\lambda \leq 245$ nm ($T_{(245 \text{ nm})} \leq 50\%$) und verhindert somit eine Produktion von Ozon im Meßlichtstrahl.

Allerdings wird die Messung der Ozonkonzentration durch Streulicht der zweiten UV-Lampe gestört, so dass die produzierte Menge erst nach Abstellen der Ozonproduktion gemessen werden kann. Zudem ist die Konzentrationsbestimmung nur auf etwa $\pm 50 \text{ nmol mol}^{-1}$ genau.

Die UV-Methode wird daher ausschließlich zur Einstellung des Ozonwertes zu Beginn der Reaktionen verwendet. Der zeitliche Verlauf der Ozonmischungsverhältnisse während der Experimente wird mittels FTIR verfolgt, weil dieses Verfahren zu einer exakteren Messung erlaubt und zudem das UV-Signal durch die Bildung von Aerosolen stark gestört wird.

2.1.4 Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit im Reaktor

Durch einen an der Gasmischanlage montierten Befeuchter ist die Einstellung einer relativen Luftfeuchtigkeit von nahe 0% bis nahe 100% möglich. Der Befeuchter wird mit entgastem, ultrahochreinem Wasser befüllt. Zum Einstellen des Wasserdampfgehalts wird synthetische Luft bei der Befüllung des Reaktors solange durch den Befeuchter geleitet, bis der gewünschte Wasserdampfgehalt erreicht ist. Anschließend erfolgt die weitere Befüllung des Reaktors unter Umgehung des Befeuchters. Der Wasserdampfgehalt (Angabe als Taupunkt) wird durch einen auf dem oberen Flansch des Reaktors montierten Feuchtemeßkopf (System 3A, Fa. Panametrics) festgestellt.

Mit Hilfe des Partikelzählers wurde festgestellt, dass im Falle einer Ozonerzeugung nach Befeuchtung Wassercluster gebildet werden. Um hierdurch bedingte Meß- und Nukleationsartefakte zu vermeiden, wurde zunächst das Ozon bei ca. 300 Torr (40 kPa) erzeugt, erst hiernach wurde mit Wasserdampf angereicherte synthetische Luft zugegeben. Hierdurch konnte die Clusterbildung vermieden werden.

2.1.5 Beschreibung der Gasmischanlage und der Gaszugabe

Nach der Produktion von Ozon werden über eine angeschlossene Gasmischanlage (*Brink*, 1992) weitere Gase, beispielsweise Cyclohexan, und das gewünschte Alken zugeben.

Diese Gasmischanlage besteht aus mehreren Anschlüssen für Glaskolben, Absperrhähnen und Verbindungen zu den Druckgasflaschen der Füllgase (N_2 , O_2), zu einer hauseigenen Anlage für gereinigte synthetische Luft und bei Bedarf zu weiteren Füllgasanschlüssen (z.B. Kohlenmonoxid, Ethan). Zum Evakuieren der Gasmischanlage zwischen den einzelnen Arbeitsschritten wird eine Drehschieberpumpe (Fa. Pfeiffer) verwendet, mit der ein Vakuum von unter 10^{-3} Torr (0,2 Pa) erreicht werden kann. An der Gasmischanlage sind verschiedene Druckmeßköpfe angebracht, die zur Herstellung von Gasmischungen bzw. zur Dosierung der Gase in den Reaktor benötigt werden (kapazitiver Druckmeßkopf 0-1000 Torr, Fa. MKS; Differenzdruckmeßkopf 0-100 Torr, Fa. MKS).

Zwischen Gasmischanlage und Reaktor ist ein Glasgefäß montiert, das ein Volumen von $1,385 \pm 0,004$ l besitzt ❶. Dieses wird im folgenden als Transferzylinder bezeichnet. Die Dosierung einer Gasmischung erfolgt, indem eine bestimmte Gasmenge in den Transferzylinder eingeleitet und der Differenzdruck gegen Vakuum gemessen wird. Das so vorbereitete Gas wird anschließend mit einem Stickstoffstrom in den Reaktor überführt (Einleitungsdauer circa 45 s). Durch diesen Vorgang steigt der Druck in der Kugel um 20-30 Torr an. Auf der Ober- und Unterseite und an einem der seitlichen Flansche sind magnetgekoppelte Rührer aus Teflon installiert, um eine optimale Durchmischung der Gase sicherzustellen. Die Reaktionsmischung wird nur während des Einleitens gerührt, jedoch nicht während der Ozonolysen. Der Startzeitpunkt der Ozonolyse-Experimente wird definiert als die Zeit der Öffnung der Verbindung zwischen Transferzylinder und Reaktor beim Einleiten des gewünschten Alkens.

2.1.6 Beschreibung des FTIR-Spektrometers

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten FTIR-Gerät handelt es sich um ein Bruker IFS 28 Spektrometer, das nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers arbeitet. Ausführliche Beschreibungen der Funktionsweise eines Interferometers finden sich in der Literatur ❷❸❹.

Um einen möglichst breiten Wellenlängenbereich mit optimalem Signal-Rausch-Verhältnis und optimaler Empfindlichkeit zu erfassen, werden zwei Detektoren eingesetzt. Es handelt sich dabei um einen Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT - Wellenlängenbereich $700-2000\text{ cm}^{-1}$) und einen Indium-Antimonit-Detektor (InSb - Wellenlängenbereich $2000-4000\text{ cm}^{-1}$). Die Detektoren sind über einen dichroitischen Spiegel mit dem optischen System verbunden, so daß mit beiden Detektoren Spektren aufgenommen werden können, ohne daß mechanische Änderungen am optischen Aufbau notwendig werden.

Um die Empfindlichkeit der Methode weiter zu verbessern, ist im Reaktor ein spezielles Spiegelsystem angebracht, das nach dem Prinzip einer White-Optik funktioniert ❺. Durch diese Optik wird erreicht, dass das Licht erst nach 36 Durchgängen den Reaktor durch ein Kaliumbromid-Fenster wieder verläßt (Gesamtweglänge 43,4 m) und den Detektoren zugeleitet wird. Die maximale Auflösung des FTIR liegt bei $0,5\text{ cm}^{-1}$. Innerhalb der Ozonolysen wurden je 20 Spektren bestehend aus 16 oder 32 bzw. 128 Einzeldurchläufen alternierend auf beiden Detektoren aufgenommen. Die Anzahl der Einzeldurchläufe wird durch die gewünschte Zeitauflösung und die Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses bestimmt.

Die Eichung des FTIR für die verschiedenen Substanzen ist bei Neeb ❻ beschrieben. Eine quantitative Auswertung ist durch Integration geeigneter Banden in den FTIR-Spektren möglich. Je nach Lage und Form der Banden werden unterschiedliche Integrationsmethoden verwendet ❻.

- ❶ Brink, 1992
- ❷ Geick, 1975
- ❸ Ferraro und Basile, 1978
- ❹ Skoog und Leary, 1996
- ❺ White, 1942
- ❻ Neeb, 1996

2.1.7 Zugabe von Radikalfängern

Bei der Ozonolyse werden über den Hydroperoxidkanal und möglicherweise auch noch aus weiteren Quellen (z.B. thermisch) OH-Radikale gebildet, die mit dem Alken reagieren und damit einen Mehrumsatz an Alken im Verhältnis zum umgesetzten Ozon verursachen. Da Ausbeuteberechnungen auf einen quantitativen Ozonumsatz bezogen wurden, können somit nicht gleiche Mengen an Alken und Ozon eingesetzt werden. Die OH-Radikale würden als zusätzliche Senke des Alkens zu einem nicht quantitativen Ozonumsatz führen.

Diesem Problem kann in verschiedener Weise Rechnung getragen werden. Um den quantitativen Umsatz des Ozons unbeeinflusst zu gewährleisten und weitere Reaktionen des OH-Radikals mit Produkten der Ozonolyse zu unterdrücken, kann bei den Experimenten ein Radikalfänger zugesetzt werden. Dessen Reaktionskonstante mit OH muss im Vergleich mit der Ozon-Alken Reaktion hinreichend schnell sein, so dass der Alkenabbau durch Ozonolyse nicht durch eine zusätzliche OH-Reaktion beeinträchtigt wird. In manchen Reaktionen wurde Cyclohexan zugesetzt, welches mit den OH-Radikalen unter Bildung von Cyclohexanon und Cyclohexanol reagiert. Die Reaktion des Cyclohexan mit OH-Radikalen wurde sowohl zur Ermittlung von OH-Ausbeuten in der Ozonolyse (Atkinson et al., 1995b; Atkinson et al., 1992; Atkinson und Aschmann, 1993; Shu und Atkinson, 1994) als auch zur Vermeidung der durch OH-Radikale verursachten Nebenreaktionen (Grosjean et al., 1994; Grosjean und Grosjean, 1997a; Grosjean und Grosjean, 1998; Winterhalter et al., 1999) verwendet. Abhängig von der Ausgangskonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Alkens mit OH-Radikalen wurden zwischen 270 und 600 nmol mol⁻¹ Cyclohexan zugegeben, um ein Abfangen von über 90% der gebildeten OH-Radikale zu erreichen. Für spezielle Anwendungen (dort beschrieben) wurde auch Ethan eingesetzt. Hier allerdings müssen aufgrund der langsamen Reaktionskonstante mit OH Mischungsverhältnisse bis in den Prozentbereich hinein eingesetzt werden.

Bei den systematischen Untersuchungen wurde durchweg mit einem zweifachen Überschuß an Alken relativ zu Ozon gearbeitet. Da die Reaktionskonstante des Alkens mit OH wesentlich höher ist als die des Alkens mit Ozon oder die von OH mit oxidierten Ozonolyseprodukten, dient in diesem Fall das Alken selbst als OH-Fänger. Ozon wird aber vollständig umgesetzt und die Ausbeute kann hierauf bezogen werden. Dieses Verfahren wurde zur quantitativen Analyse der Carbonsäuren angewandt, da die Säuren kein Produkt der Alken-OH-Reaktion sind. Die Relevanz möglicher Produkte aus dieser Reaktion für die Partikelbildung wird gesondert diskutiert.

- ① Atkinson et al., 1992
- ② Atkinson und Aschmann, 1993
- ③ Shu und Atkinson, 1994
- ④ Atkinson et al., 1995b
- ⑤ Grosjean et al., 1994
- ⑥ Grosjean und Grosjean, 1997
- ⑦ Grosjean und Grosjean, 1998
- ⑧ Winterhalter et al., 2000

2.2 Techniken zur Sammlung von Carbonsäuren

2.2.1 Funktionsweise des Gasphasendenuders

Zur Sammlung von Carbonsäuren in der Gasphase, bzw. zur Extraktion der in der Gasphase befindlichen Säuren vor der Sammlung der Partikelphase wurde als Gasphasendenuder eine Sammelspirale verwendet. Diese besteht, wie in Abb. 221-1 gezeigt, aus den sich gegenüberstehenden Einlässen für Sammelflüssigkeit (Eluent) und Probengas, der Sammelhelix und dem Separatorteil zur Trennung von Flüssigkeit und Gas nach dem Passieren der Helix. Das Probengas wird im Anschluß dem Kondensations-sammler für Partikel zugeführt.

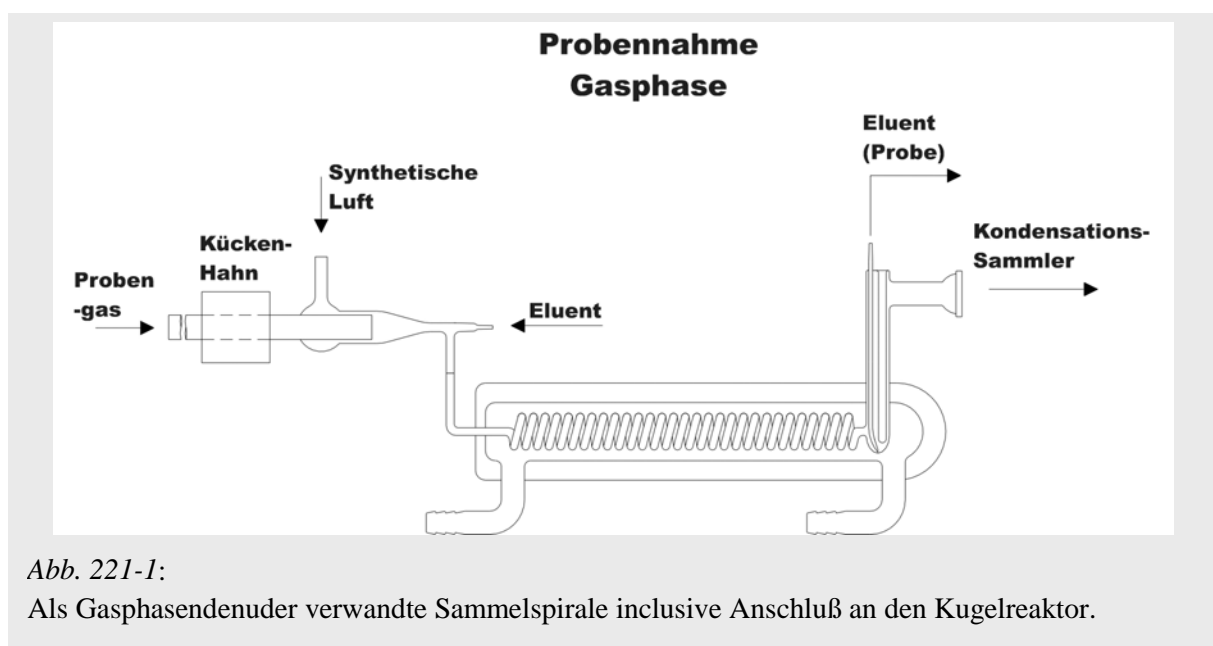


Abb. 221-1:

Als Gasphasendenuder verwandte Sammelspirale inklusive Anschluß an den Kugelreaktor.

Die Spirale arbeitet nach dem Gleichstromprinzip, Flüssigkeit und Probenluft haben die gleiche Flußrichtung. Die Flüssigkeit wird durch die Probenluft, die mittels einer Vakuumpumpe (Firma ABM) durch die Spirale gesaugt wird, an die Wand der Helix gepreßt und durchläuft diese als Flüssigkeitsfilm. Nach Passieren der Helix werden Sammelflüssigkeit und Probenluft im Separatorteil voneinander getrennt. Die kontinuierliche Förderung der Flüssigkeit in den Einlaß und aus dem Separator heraus erfolgt durch eine Peristaltikpumpe. Die Flüssigkeit wird direkt aus dem Schlauch in für die Ionenchromatographie geeignete Probengefäße von 0,5 ml oder 5 ml Volumen geleitet.

Die Sammelspirale wurde in der glastechnischen Werkstatt des Institutes hergestellt und ohne weitere Behandlung der Oberflächen eingesetzt. Zur Förderung der Sammelflüssigkeit in die Spirale hinein bzw. aus der Spirale heraus wird eine Peristaltikpumpe (MS-4 REGLO/8-100, Fa. Ismatec SA) verwendet. Diese Pumpe ist mit chemisch inerten Schläuchen aus Tygon 3607 (Fa. Ismatec) ausgestattet. Die Förderleistung kann durch die Wahl des

Innendurchmessers der Schläuche und durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit der Förderwalze (1-100 Umdrehungen min^{-1}) eingestellt werden. Die Schläuche haben ID von 0,25 mm (Einlaß) und 0,76 mm (Auslaß). Der Einlaßschlauch erlaubt das Einführen eines Flüssigkeitsflusses von 0,04-0,5 ml min^{-1} in die Spirale. Bei gegebenem Anpressdruck ist die geförderte Flüssigkeitsmenge innerhalb eines Fehlers von $\pm 5\%$ konstant. Typische Fördergeschwindigkeiten liegen im Bereich von 0,2 – 0,3 ml min^{-1} .

Der größere Durchmesser des Schlauches am Auslass bewirkt, daß es beim Abführen der Flüssigkeit keinen Rückstau geben kann, der die Filmbildung in der Helix unterbrechen würde. Bei der Sammelflüssigkeit handelt es sich um ultrahochreines Wasser (spezifischer Widerstand $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), das mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 9 eingestellt wurde. Für die Berechnung der Mischungsverhältnisse im Gasphasenreaktor ist zu bestimmen, welche Menge Probenluft in welches Flüssigkeitsvolumen extrahiert wurde. Hierzu muß die innerhalb jedes Probenahmeintervalls gesammelte Flüssigkeit gewogen werden.

Die Probenluft wird mittels einer Membranpumpe (ME2, Fa. Brand) durch die Sammelspirale gesaugt. Die Flußrate der Luft (F_g) kann im Bereich 2-4,5 l min^{-1} (STP) eingestellt werden. Kleinere Flüsse sind nicht anwendbar, da in diesem Fall der Gasstrom nicht ausreicht, um die Ausbildung eines kontinuierlichen Flüssigkeitsfilmes an der Spiralwand zu gewährleisten. Die Sammelhelix (24 Windungen) hat einen ID von 2 mm und besitzt eine effektive Länge von 1 m. Das hieraus resultierenden Volumen von etwa 3 cm^3 und ein typischer Gasfluß von 2,4 – 3,0 L min^{-1} führen zu einer Verweildauer der Probenluft in der Spirale von weniger als 0,1 s. Die Regulierung der Gasflüsse erfolgt mit Massenflußreglern (Fa. Tylan, Fa. MKS).

Die Spirale wird mittels eines Kryostaten (F20 HC; Fa. Julabo) auf eine Temperatur von 0,5 - 5 °C gekühlt, um entsprechend der Temperaturabhängigkeit des Henry-Gleichgewichtes die Löslichkeit der Carbonsäuren in der Sammelflüssigkeit zu erhöhen.

Entgegen vorher angenommener Vermutungen (Grossmann, 2000) konnte über die Messung der Partikelverteilung vor und hinter der Spirale belegt werden, dass Partikel die Helix praktisch verlustfrei passieren. Die extrahierten Substanzen befinden sich ausschließlich in der Gasphase. Da der Mobilitätsdifferenz-Analysator nur bis auf eine Partikelgröße von $1\mu\text{m}$ ausgelegt ist, kann diese Gewähr nicht mehr für größere Partikel übernommen werden. Es ist nicht auszuschließen, dass eine Impaktion am in Abb. 221-2 dargestellten Einlaßsystem oder in der Helix selbst erfolgt. Solche Partikelgrößen werden jedoch in der Regel erst durch Koagulation gegen Ende einer Reaktion und überdies nur bei hohen Konzentrationen erreicht. In Einzelfällen ist es zu diskutieren, ob eine Impaktion solch großer Partikel im Gasphasendekontaminator zu Artefakten bei der Gasphasenkonzentration geführt haben kann. Eine weitere Quelle überhöhter Gasphasenkonzentrationen könnte die Gleichgewichtsverschiebung während der Aufenthaltszeit in der Spirale sein. Da die Gasphase abgereichert wird, verschiebt sich das Gleichgewicht über der Partikeloberfläche.

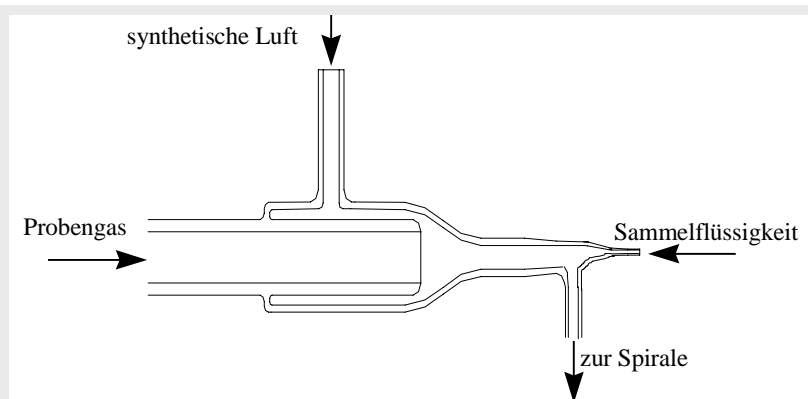


Abb. 221-2: Probenluftzufuhr vom Reaktor zur Sammelspirale. Im Falle verringerten Probenbedarfs und der Erfordernis längerer Sammelzeiten können auch definierte Mengen synthetischer Luft zugemischt werden.

Vor ihrem Einsatz wird die Sammelspirale mit einer verdünnten Tensidlösung (Decon 90, Fa. Zinsser Analytic) und anschließend mit Sammelflüssigkeit gereinigt. Dabei dient gefilterte Laborluft als Gas zum Transport der Flüssigkeit durch die Spirale.

In nahezu allen Versuchen wurde 20 s nach Reaktionsstart (Zugabe des Alkens) der Verbindungshahn zwischen Reaktor und Sammelspirale geöffnet und vor der ersten Probenahme eine Equilibrierungsphase von 110 s abgewartet. Diese Equilibrierungszeit, nach deren Ablauf der Schlauch vom Abfallgefäß in das erste Probengefäß eingeführt wurde, ist nicht genau definiert. Während das Probengas schlagartig das gesamte Spiralvolumen füllt, hat die Flüssigkeit eine längere Verweildauer. D.h. im Moment der Öffnung des Hahnes ist die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung für die Flüssigkeit am längsten, die gerade in die Helix eingetreten ist, für die am kürzesten, die sie gerade verläßt. Zudem muss noch die Transportzeit durch das Schlauchstück zwischen Spiralaustritt und Probengefäß berücksichtigt werden. Die Zeit von 110 s ist ein Erfahrungswert für die Equilibration. Die austauschbedingte Unschärfe der Konzentration über die Zeit wirkt sich dann besonders stark aus, wenn in sehr schnellen Reaktionen die Säurebildung gegen den Ozonverbrauch aufgetragen wird. Dem sprunghaft abfallenden Ozonwert kann die Säurekonzentration nicht mit hinreichender Schärfe zugeordnet werden. Die Sammeldauern je Probe lagen bis auf wenige Ausnahmen zwischen minimal 90 s und maximal 360 s.

Berechnung der Konzentration

Die Berechnung der Konzentration erfolgte aus dem Wiegen der Flüssigkeit und der über den Druckabfall innerhalb des Reaktors ermittelten Luftentnahme. Hierzu wird der unter Laborbedingungen erfolgende Stoffmengenfluss [mol] pro Druckänderung [Torr] ermittelt:

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = n \Leftrightarrow p \cdot 0,031 \frac{\text{mol}}{\text{Torr}} = n$$

$$\text{für } V = 570 \text{ L, } T = 295 \text{ K, } R = 0,0831 \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mol}}, 760 \text{ Torr} = 1,013 \text{ bar}$$

Bei der anschließenden Auswertung der Daten, wird mit Hilfe dieses Wertes und der aus der Peakfläche ermittelten Konzentration der Lösung das ursprüngliche Mischungsverhältnis y [$\text{nmol mol}^{-1} = \text{ppb}$] im Kugelreaktor errechnet.

Dieses ergibt sich aus dem Produkt von Konzentration der Lösung c [$\mu\text{mol L}^{-1}$] und Fluß des aufnehmenden Eluenten pro zeitlicher Stoffmengenabnahme in der Kugel.

$$y [\text{ppb}] = y \left[\frac{\mu\text{mol}}{1000 \text{ mol}} \right] = \frac{c \left[\frac{\mu\text{mol}}{1000 \text{ ml}} \right] \cdot \text{Fluß} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min}} \right]}{\Delta p \left[\frac{\text{Torr}}{\text{min}} \right] \cdot 0,031 \left[\frac{\text{mol}}{\text{Torr}} \right]}$$

2.2.2 Sammeleffizienz in der Gasphase

Die Sammeleffizienz CE in der Gasphase ist gegeben über:

$$CE = \frac{n_i}{N_i}$$

CE Sammeleffizienz (dimensionslos)

n_i in der Sammelflüssigkeit angereicherte Menge der Säure [mol]

N_i im Probengas enthaltene Gesamtmenge der Säure vor der Spirale [mol]

Eine Aussage über die Löslichkeit der Dicarbonsäuren ist gegeben durch die Henry-Konstante k_H . Die Henry-Konstante ist der Quotient aus der Konzentration der Substanz in der Flüssigkeit und dem Partialdruck in der Atmosphäre.

$$k_H = \frac{c_a}{p_g} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right] = 101,325 \cdot k_H^* \left[\frac{\text{mol}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{mol}}{\text{J}} \right]$$

Je höher die Henry-Konstante, desto höher die Löslichkeit in wässriger Lösung.

Tab. 222-1: Henrykonstanten k_H für Monocarbonsäuren, Werte nach Khan et al. (1995)

Monocarbonsäure	C-Atome	$k_H \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right]$
Ameisensäure	1	$5,5 \times 10^3$
Essigsäure	2	$5,5 \times 10^3$
Propionsäure	3	$5,7 \times 10^3$
Buttersäure	4	$4,7 \times 10^3$
Valeriansäure	5	$2,2 \times 10^3$

Tab. 222-2: Henrykonstanten k_H für Dicarbonsäuren, Werte nach Saxena u. Hildemann (1996)

Dicarbonsäure	C-Atome	$k_H \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \right]$
Bernsteinsäure	4	$3,0 \times 10^8$
Glutarsäure	5	$2,0 \times 10^8$
Adipinsäure	6	$2,0 \times 10^8$

Die Sammeleffizienz für Monocarbonsäuren wurden experimentell bestimmt, indem eine bekannte Menge der Säuren in die Kugel gegeben wurde und das hieraus ermittelte Mischungsverhältnis mit dem nach Sammlung in der Spirale errechneten verglichen wurde. Für die vier kleineren Säuren ergab sich hierbei im Rahmen der Meß- und Auswerteunsicherheit eine Sammeleffizienz von $100 \pm 10 \%$. Valeriansäure muss hinsichtlich der Sammeleffizienz gesondert betrachtet werden, da die Effizienz in dieser ersten Messung mit ca. $90 \pm 10 \%$ unter dem Wert der anderen Säuren lag.

Praktische Bestimmung der Sammeleffizienz für Valeriansäure

Zu diesem Zweck wurde für Valeriansäure eine Doppelkalibration im für die Messung relevanten niedrigen Konzentrationbereich von einigen $\mu\text{mol L}^{-1}$ durchgeführt. Hierbei erhöht sich die Kalibrationsunsicherheit. Für die anschließende Berechnung der Umrechnungsfaktoren von Peakfläche auf Konzentration wurden die beiden Grenzwerte von 1540 und 1780 relativen Einheiten je $1 \mu\text{M}$ herangezogen. Zudem wurden zwei Proben einer Lösung von Valeriansäure in Isopropanol eingespritzt:

Probe 1: 4,55 μL $4,04 \times 10^{-8}$ mol Säure
 Probe 2: 4,05 μL $3,60 \times 10^{-8}$ mol Säure

Probe 1 wurde in drei Proben über 2, 4, 6 min gesammelt.
 Probe 2 wurde in drei Proben über 6, 8, 10 min gesammelt.

Tab. 222-3: Theoretischen Ausbeuten der Sammeleffizienzbestimmung für Valeriansäure in %

Probe	Sammelzeit	Ausbeute Faktor 1540	Ausbeute Faktor 1780
Probe 1 (4,55 μL)	2 min	90,5	78,2
	4 min	87,2	75,4
	6 min	103,4	89,4
Probe 2 (4,05 μL)	6 min	[76,7]	[66]
	8 min	96,2	83
	10 min	98,7	85,5

Die eingeklammerte Messung erfolgte nach einer sehr hohen Anzahl von Leerläufen der Ionenchromatographie. Da sich hiernach im ersten Probenlauf die Säule zunächst equilibriert und einen gewissen Anteil Probe adsorbiert, ist dieser Wert zu verwerfen. Die übrigen Werte zeigen Ausbeuten zwischen 75 und 103%, wobei die Werte für längere Sammelzeiten (= größere Probenmengen) näher am 100% Wert liegen. Die Meßunsicherheit ist aber in höherem Maße durch die Kalibrationsfaktoren als durch Sammlungszeiten gegeben. Eine zeitaufwendige Mehrfachkalibration ist notwendig und wurde auch für die jeweiligen Meßblöcke (lineare symmetrische Alkene, Cycloalkene) durchgeführt. Von der praktischen Bestimmung ausgehend, kann die Sammeleffizienz im Rahmen der hohen Verfahrensunsicherheit bei Valeriansäure nur zu $90 \pm 10\%$ festgelegt werden.

Theoretische Berechnung der Sammeleffizienz

Aus der Henry-Konstante läßt sich die Sammeleffizienz CE (= collection efficiency) wie von *Sauer* (1997) abgeleitet wie folgt bestimmen:

$$CE = \frac{k_H \cdot R \cdot T \cdot F_a}{F_g + (k_H \cdot R \cdot T \cdot F_a)}$$

F_g	druck- und temperaturkorrigierter Gasfluß (STD) [L min ⁻¹]
F_a	Fluß der Sammelflüssigkeit [L min ⁻¹]
k_H	Henry-Konstante [mol J ⁻¹]
R	allgemeine Gaskonstante (0,08207 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹)
T	Temperatur [K]

Für typische Reaktionsbedingungen gilt:

$$F_g = 2,4 \text{ L min}^{-1}$$

$$F_a = 0,0003 \text{ L min}^{-1}$$

$$k_H = 2,2 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Hieraus ergibt sich bei 298 K eine Effizienz von:

$$CE = \frac{16,14}{2,4 + 16,14} = 0,87$$

Auch die theoretisch ermittelte Sammeleffizienz liegt bei ca. 90%.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Spirale je nach Versuchsbedingungen auf 5 – 0,5 °C gekühlt wurde. Für die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante gilt:

$$k_H^T = k_H^{298} \cdot \exp\left(-\frac{d \ln k_H}{d(1/T)} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

Für Valeriansäure ist

$$-\frac{d \ln k_H}{d(1/T)} = 6583$$

Nimmt man eine Temperatur an von 276 K, so gilt:

$$k_H^{276} = 2200 \cdot e^{1,76} = 12800$$

Damit folgt:

$$CE = \frac{93,9}{96,3} = 0,975$$

Die Sammeleffizienz steigt auf 97,5% an. Da die Spirale ständig von warmer Luft durchspült wird, ist nicht anzunehmen, dass die Idealtemperatur erreicht wird. Jedoch sind 90 – 95 % Sammeleffizienz auch von der Theorie her wahrscheinlich.

Für die Monocarbonsäuren mit kleineren organischen Resten sind die Henrykonstanten höher. So gilt für die Buttersäure:

$$CE_{298} = \frac{34,48}{2,4 + 34,48} = 0,93$$

Für alle kleineren Monocarbonsäuren und die Dicarbonsäuren mit um Größenordnungen höheren Henrykonstanten kann also bei gekühlter Spirale von einer Sammlungseffizienz von nahezu 100% ausgegangen werden.

2.2.3 Funktionsweise des Partikelsammlers

Zur Sammlung der Partikel wurde ein Sammelsystem eingesetzt, in dem eine Dampfübersättigungskammer mit einem Kondensationsbereich gekoppelt ist. Dieses Verfahren wurde für die spezielle Anwendung als Eigenbau nach Entwurf von Dipl.-Ing. Gerhard Schuster in den Werkstätten des Institutes angefertigt. Ein vergleichbares System war für die Messung anorganischer Säuren bereits am Paul-Scherrer Institut (*Zellweger et al., 1999*) in Betrieb.

Die Sammlung der Partikel erfolgt auch hier in der flüssigen Phase, die sofort in die Probengefäße überführt werden kann. Hierzu wird die Sammlungsflüssigkeit analog der Gasphasen-Sammlung durch eine Peristaltikpumpe mit einem Fluß im Bereich von 0,1 – 0,5 ml min⁻¹ in den Heizbereich des Verdampfungssammlers gepumpt. Dort wird sie über einen elektrisch betriebenen Heizblock verdampft. Der Dampf füllt den oberen Bereich des Partikelsammlers. In diese übersättigte Dampfphase strömt das Probengas mit den Partikeln ein. Der Lösemitteldampf kondensiert an ihnen und läßt sie im Kondensationsbereich der Sammlers anwachsen. Durch ihr starkes Anwachsen werden die Partikel träge und impaktieren an der im Anschluß geschalteten gekühlten kleinen Sammelspirale, die sie passieren müssen, um den Sammler zu verlassen. Im Separatorteil wird die flüssige Phase mit den impaktierten bzw. gelösten Partikeln von der Gasphase abgetrennt und über die Peristaltikpumpe den Probengefäßen zugeführt.

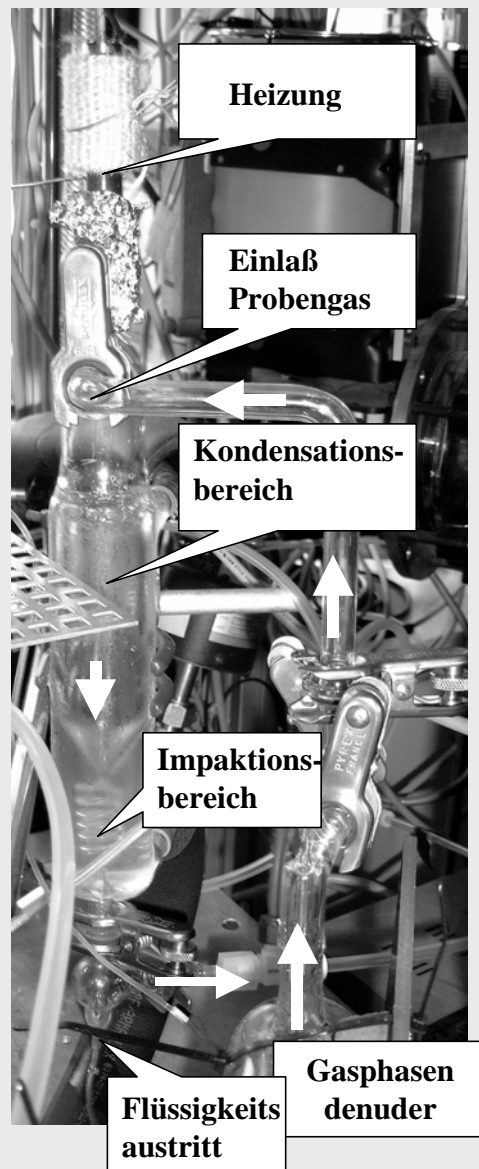
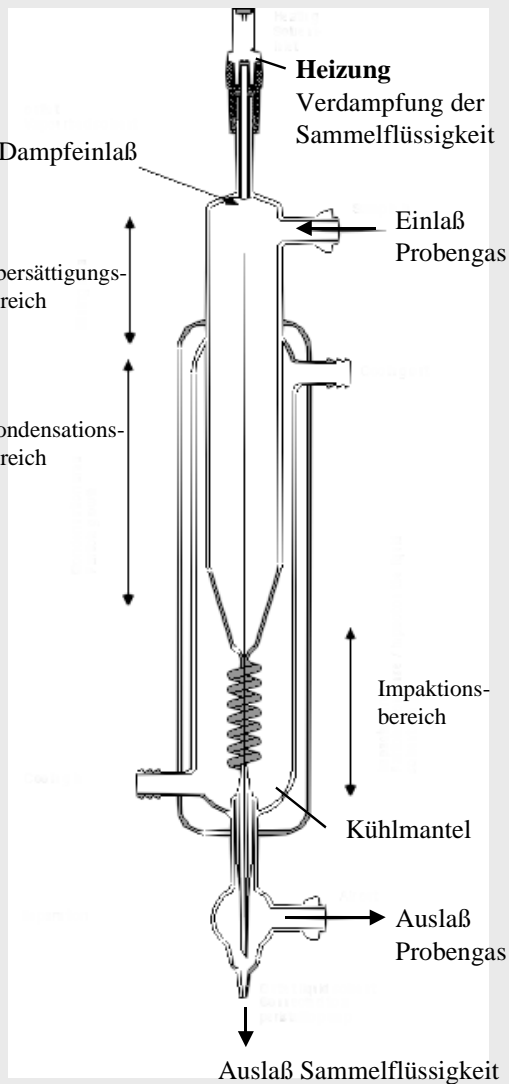


Abb.: 223-1: Schematische Zeichnung und Abbildung des Verdampfungssammlers

Der Partikelsammler ermöglicht es in Kombination mit der als Gasphasendenuder betriebenen Sammelspirale, die bei der Ozonolyse gebildeten Säuren nach Gas- und Partikelphase getrennt jeweils kontinuierlich in der Flüssigphase aufzunehmen und die Produktbildung mit einer Zeitauflösung von minimal 90 s zu verfolgen. Hierbei werden typische Artefakte der Filtersammlung vermieden.

2.2.4 Sammeleffizienz für die Partikelphase

Die Sammeleffizienz für die Partikelsammlung wurde mittels des Mobilitätsdifferenz-Analysators, betrieben von Dr. Boris Bonn, bestimmt. Hierzu wurde das Partikelvolumen im Reaktor selbst, zwischen Gasphasendenuder und Partikelsammler, sowie hinter dem Partikelsammler bestimmt. Die Volumenverteilung der Partikel hinter dem Gasphasendenuder entsprach der im Reaktor selbst. Wurde der Partikelsammler mit organischen Lösemitteln

betrieben (n-Butanol, n-Hexanol), so konnte eine Sammlungeffizienz von über 99% erreicht werden. Als problematisch erwiesen sich wässrige Lösungen, Isopropanol oder Mischungen von organischen Lösemitteln mit Wasser. Für rein wässrige Lösungen konnte eine Sammeleffizienz von nicht mehr als 60% erreicht werden, für Mischungen mit organischen Lösemitteln nicht reproduzierbare Werte zwischen 60 und 95%. Wie später im Zusammenhang mit der Optimierung der Ionenchromatographie erläutert, stellten organische Lösemittel hier ein erhebliches Problem dar. Es wurde nach Erprobung verschiedener Mischungen aus Wasser, Isopropanol und Butanol sowohl hinsichtlich der Partikelsammlungseffizienz als auch hinsichtlich des Verhaltens während der ionenchromatographischen Trennung schließlich ein Extraktionsverfahren angewandt, da eine Optimierung der Sammlungs-effizienz mit einem für die Ionenchromatographie verträglichen Lösemittel nicht möglich war.

Table 224-1: Sammeleffizienzen des ersten Partikelsammlers für die Aerosolanzahl- und -volumenkonzentrationen mit Hexanol als Lösemittel.

Pumpenfrequenz [U min ⁻¹]	Heizspannung [Volt]	Sammeleffizienz [Anzahlkonzentration]	Sammeleffizienz [Volumenkonzentration]
40	8	77,8 %	99,1 %
50	12	97,3 %	99,1 %
60	12	97,6 %	99,2 %
70	12	99,5 %	99,8 %
80	12	99,97 %	99,99 %

Das erste Modell des Partikelsammlers wurde aus den Fragestellungen dieser Arbeit heraus entwickelt und fand Anwendung für die Analyse der Ozonreaktion mit symmetrischen linearen Alkenen. Gleichzeitig wurde an einer weiter optimierten Version des Partikelsammlers gearbeitet. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit konnte schließlich ein Gerät zum Einsatz gebracht werden, das dank eines modifizierten Heizsystems und einer längeren Kondensationsphase auch mit reinem Wasser bei einer Partikelabscheibe von >95% betrieben wurde (Abb. 223-1). Die verbesserte Version unterschied sich von der ursprünglichen durch ein höheres Volumen der Übersättigungskammer, das von ca. 40 cm³ auf ca. 100 cm³ erweitert wurde. Die hierdurch erhöhte Kontaktzeit erlaubte ein stärkeres Anwachsen der Partikel und damit eine verbesserte Impaktion in der angeschlossenen Spirale. Ferner wurde der Gaseinlass nicht direkt auf das Heizelement gerichtet, sondern etwas unterhalb und dezentral eingeführt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich der heiße Dampf schon etwas abgekühlt und die Kondensation erfolgt schonender, was zur Vermeidung unerwünschter thermischer Zersetzungsprozesse von Wichtigkeit ist.

Hierdurch wurde das im folgenden Abschnitt beschriebene Extraktionsverfahren bei der systematischen Untersuchung zyklischer Alkene überflüssig.

Durch die Verwendung von organischen Lösemitteln musste die Peristaltikpumpe mit speziellen Schläuchen ohne Weichmacher betrieben werden, während für wäßrige Lösungen dieselben Schläuche eingesetzt wurden wie bei der Gasphasenspirale.

Tab. 224-2: Verwendetes Schlauchmaterial der Firma ISMATEC Wertheim:

Lösemittel	Farbcode	Innendurchmesser	Materialcode
<i>wäßrig</i>			
Einlaß	orange-blau	0,25 mm	Tygon R 3607
Auslaß	schwarz-schwarz	0,76 mm	Tygon R 3607
<i>organisch</i>			
Einlaß	orange-grün	0,381 mm (0,015“)	2075
Auslaß	orange-weiß	0,635 mm (0,025“)	2075

2.2.5 Aufbereitung der Partikelphase

Die Partikelsammlung wurde mit Hexanol als Lösemittel betrieben. Dieses wurde anstelle der Gefäße für die ionenchromatographische Analyse (Volumen ca. 5 ml) in 10 ml Einwegspritzen eingeleitet. Die so erhaltene organische Phase wurde nach Zugabe von 4 ml schwach alkalischer wässriger Lösung (NaOH, pH = 10) in der Spritze durch Schütteln extrahiert. Nach einer Standzeit von ca. 20 min hatten sich die beiden Phasen wieder vollständig entmischt und die unten in der Spritze stehende wässrige Phase wurde durch die Kanüle in die Probengefäße für die Ionenchromatographie gefüllt.

Die Löslichkeit von 1-Hexanol in Wasser liegt unter 1% (5,8 g L⁻¹ bei 20°C).

Die Extraktionseffizienz aus der Hexanolphase wurde auf folgendem Weg bestimmt:

25, 50, 75 und 100 µL einer wäßrigen Lösung der Konzentration 200 µmol L⁻¹ von

- Buttersäure (Butansäure)
- Valeriansäure (Pentansäure)
- Adipinsäure (Hexandisäure)
- Suberinsäure (Octandisäure)

wurden zum einen in 2 ml reines Hexanol gegeben, zum anderen in 4 ml Natronlauge der Konzentration $c = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (pH = 10). Die Hexanolprobe wurde im Anschluß mit 4 ml derselben Natronlauge extrahiert und die Konzentrationen nach Hexanolextraktion wie in reiner Natronlauge ionenchromatographisch ermittelt.

Die folgende Tabelle zeigt die Sammlungseffizienz als Prozent Wiederfindung der Säuren im Extrakt verglichen mit der nicht extrahierten Probe, und damit die Extraktionseffizienz. Die Konzentration der ersten Buttersäureprobe lag unterhalb der Nachweisgrenze für Buttersäure.

Tabelle 225-1: Extraktionseffizienzen für organische Säuren aus Hexanol

Säure	Konzentration [$\mu\text{mol/L}$]	Extraktionseffizienz [%]
Buttersäure	1,25	-
	2,5	111
	3,75	97
	5	101
Valeriansäure	1,25	96
	2,5	88
	3,75	87
	5	84
Adipinsäure	1,25	97
	2,5	95
	3,75	97
	5	95
Suberinsäure	1,25	103
	2,5	99
	3,75	103
	5	95

Die Tabelle zeigt, dass lediglich für Valeriansäure die Extraktionseffizienz unter 95% liegt. Zusammen mit möglichen Verlusten bei der Gasphasensammlung betrachtet, müssen die erhaltenen Werte für Valeriansäure somit als untere Grenzwerte angesehen werden.

2.3

Entwicklung der ionenchromatographischen Technik

Für die ionenchromatographische Analyse der bei der Ozonolyse erzeugten Carbonsäuren wurden in wechselnder Zusammenstellung die folgenden Systeme verwandt:

Ionenchromatographisches Basissystem:

2 Hochdruckpumpen mit doppeltem Peak-Pumpkopf und niederdruckseitiger Gradientenmischung für bis zu vier Eluenten Fa. Dionex Modell GMP2 Serie 4500i

Hochdruckpumpe Fa. Jasco mit einfachem Pumpenkopf aus Stahl

Leitfähigkeitsdetektor Fa. Dionex Modell CD 20-1

Druckluft-Sechswegenventil-Einheit incl. Detektor, Suppressor und Säulenhalterung Fa. Dionex Modell LC 10-2

Elektrochemischer Suppressor Fa. Dionex ASRS Ultra 4mm

Automatischer Probengeber Fa. Dionex Modell AS 40

2 elektrische Sechswegenventile Fa. LAPPro

Anionen-Austauschersäulen:

Anionen Vorreinigungssäule, niederdruckseitig zwischen Gradientenmischkopf und Pumpenkopf, Fa. Dionex Modell ATC-1

2 Vorsäulen 50 x 4 mm, Fa. Dionex Modell AG11

1 Vorsäule 50 x 4 mm hochkapazitiv, Fa. Dionex Modell AG11HC

2 Trennsäulen 250 x 4 mm, Fa. Dionex Modell AS11

1 Trennsäule 250 x 4 mm, Fa. Dionex Modell AS15

Aufzeichnungssysteme:

Version 1:

Personalcomputer

Relaybox aus eigener Werkstatt

Aufzeichnungssoftware FSURF aus hauseigener Programmierung

Version 2:

Personalcomputer

Relaybox Peak Simple Chromatography Data System SRI Model 203, Fa. SRI Instruments

Aufzeichnungs- und Auswertesoftware Peak Simple Version 1.72, Fa. SRI Instruments

Aufgrund mehrerer Defekte an den Pumpsystemen und am Suppressor sowie durch einen Austausch des Aufzeichnungssystems und ständige Weiterentwicklungen im Verfahren, war es nicht möglich nicht reproduzierbare Kalibrierungen während des ersten Teiles dieser Arbeit zu wiederholen. Daher werden einige Ergebnisse nur qualitativ diskutiert. Für den zweiten Teil der Arbeit wurden während der systematischen Messungen die Kalibrierungen regelmäßig wiederholt und entsprechend eine quantitative Analyse vorgenommen.

2.3.1 Zeitaufgelöste Ionenchromatographie

Für nahezu alle in dieser Arbeit durchgeführten Trennprobleme wurde die Probenahme mit einer Zeitauflösung zwischen 90 s und 10 min mittels der oben beschriebenen Sammlungsverfahren durchgeführt. Außer im Falle der Hexanolextraktion sowie einigen Filterproben wurde die Sammelflüssigkeit (in der Regel schwache Natronlauge von pH 9-10) direkt in die Probengefäße für den Autosampler gesammelt. Die Verschlusskappe der Gefäße umschließt im Kern einen Filter, durch den der Stempel des Autosamplers den Gefäßinhalt aufnimmt und in die Probenschleife drückt (siehe auch Abb. 232-1). Das Analysesystem besteht aus dem in Abbildung 231-1 dargestellten Grundaufbau.

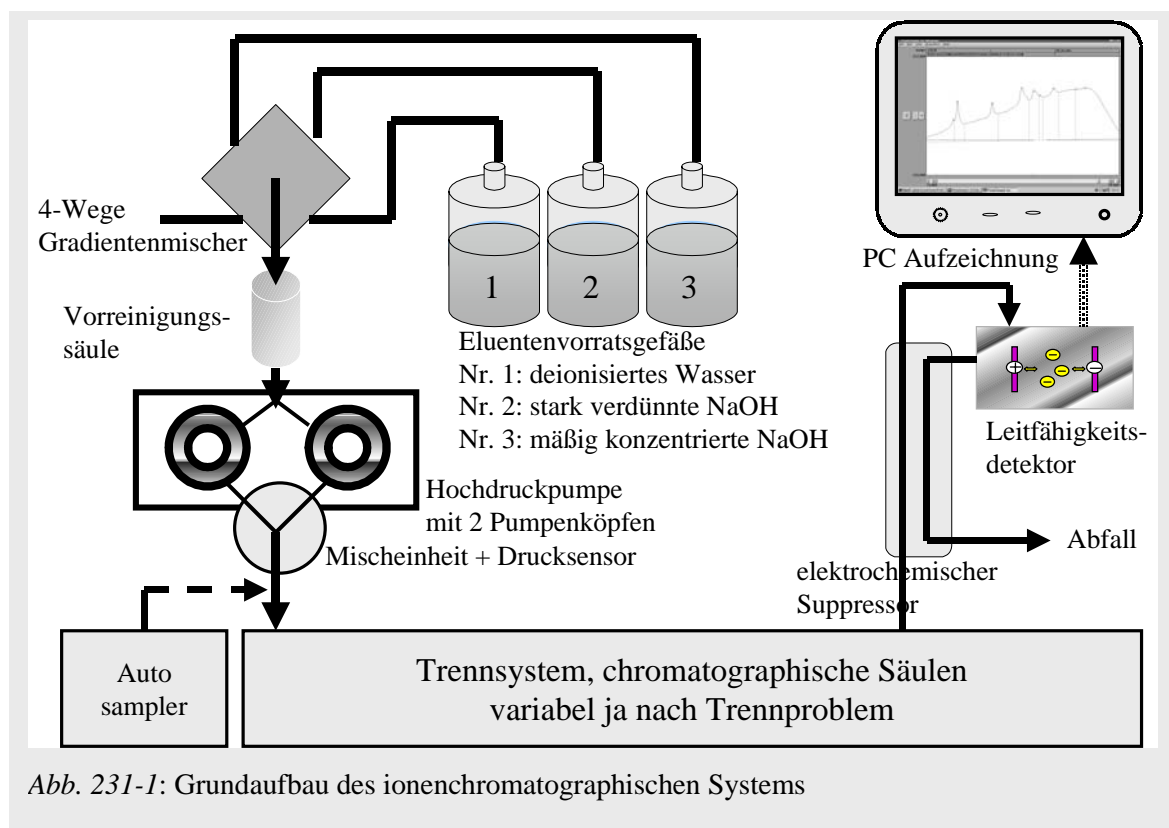


Abb. 231-1: Grundaufbau des ionenchromatographischen Systems

Für nahezu alle Vorversuche wurden als Trennsystem eine 50 x 4 mm AG11 Vorsäule und eine 250 x 4 mm AS11 Trennsäule der Fa. Dionex eingesetzt. Die systematische Untersuchung linearer Alkenen hingegen erforderte die Entwicklung und Erprobung eines neuen Systems wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

In nahezu allen Versuchen wurden die Ionen von der Trennsäule mit einem Gradienten steigender Natronlauge-Konzentration eluiert. Die erforderliche Konzentration liegt bei einer AS11 Säule für Monocarbonsäuren $c(\text{NaOH}) < 1 \text{ mmol L}^{-1}$, für Dicarbonsäuren bei unter $c(\text{NaOH}) < 10 \text{ mmol L}^{-1}$. Demzufolge wurden die folgenden Eluenten verwandt:

- Eluent 1: deionisiertes Wasser, Widerstand $> 18 \text{ M}\Omega$
- Eluent 2: 1 mM NaOH
- Eluent 3: 10 mM NaOH

Eine typische Gradientenprogrammierung ist im folgenden in Tabelle 231-1 und Diagramm 231-2 dargestellt. In der Regel wurde Eluent 3 zwecks effizienteren Abspülens bis 100% ausgenutzt.

Tab. 231-1: Typisches Gradientenprogramm für die Trennung von einfachen Mono- und Dicarbonsäuren

Zeit [min]	Eluent 1 (Wasser) [%]	Eluent 2 (1 mM NaOH) [%]	Eluent 3 (10 mM NaOH) [%]
0.0	90	10	-
1.0	100	-	-
1.6	96	4	-
7.0	60	40	-
7.5	-	85	15
15.0	-	40	60
17.5	-	-	100
19.0	90	10	-

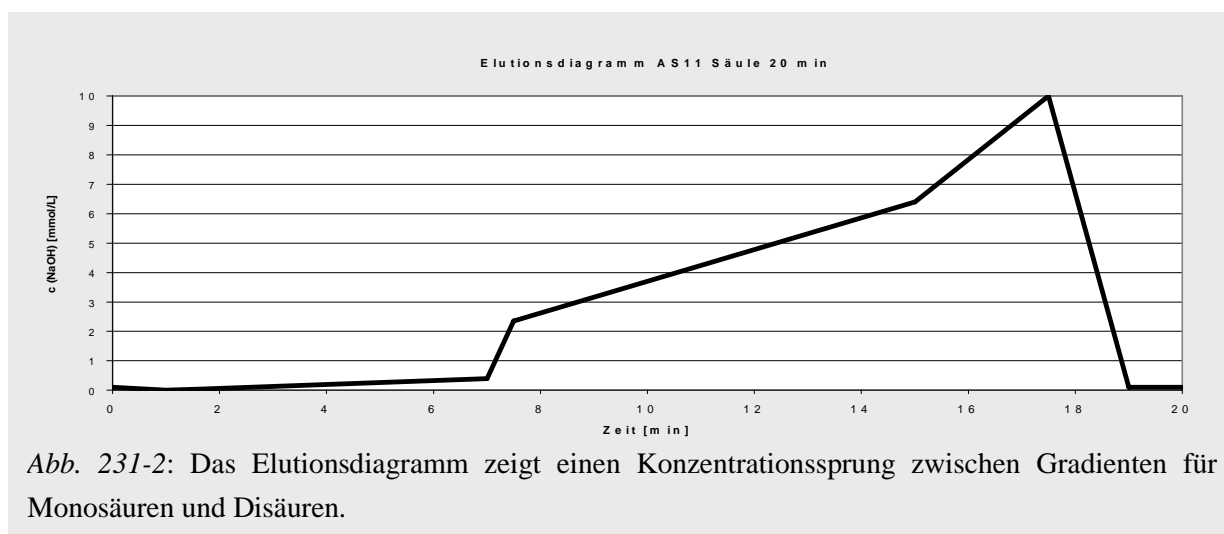


Abb. 231-2: Das Elutionsdiagramm zeigt einen Konzentrationssprung zwischen Gradienten für Monosäuren und Disäuren.

2.3.2 Zweidimensionale Ionenchromatographie an Monocarbonsäuren

Das Verfahren der zweidimensionalen Chromatographie wurde ursprünglich mit zweierlei Intention eingeführt.

- Die Ionenchromatographie war auf eine für den Betrieb des Partikelsammlers geeignete Lösungsmittelzusammensetzung zu optimieren.
- Die Analyse der aus der Reaktion symmetrischer linearer Alkene resultierenden Säuren erforderte die gleichzeitige Quantifizierung von Formiat, Butyrat und Valerat. Es stellte sich hierbei heraus, dass Formiat und Butyrat auf einer AS11 Säule koeluierten und Valerat auf einer alternativ getesteten AS15 Säule zu stark adsorbiert.

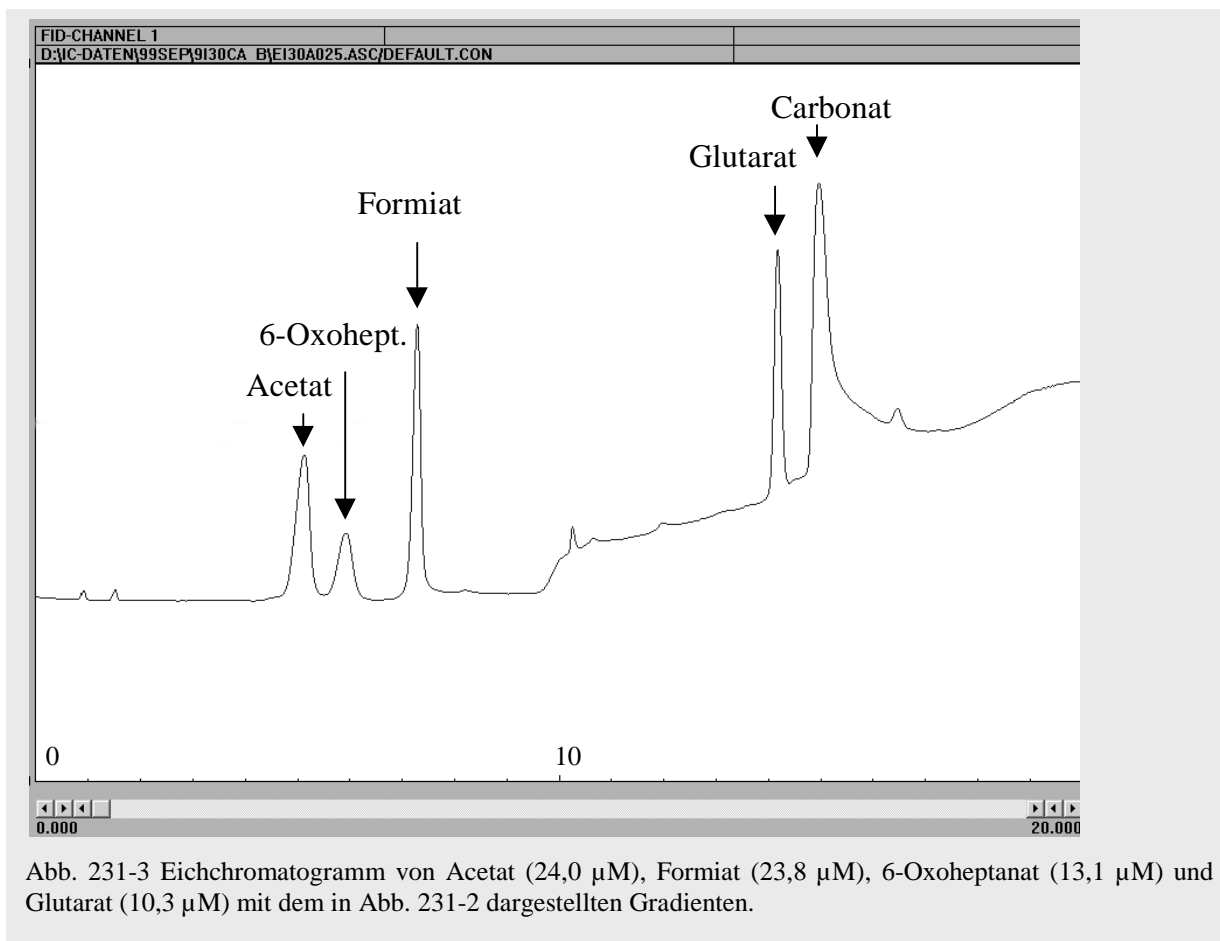


Abb. 231-3 Eichchromatogramm von Acetat (24,0 μM), Formiat (23,8 μM), 6-Oxoheptanat (13,1 μM) und Glutarat (10,3 μM) mit dem in Abb. 231-2 dargestellten Gradienten.

Problem a) Abstimmung des ionenchromatographischen Systems auf organische Lösemittel

Die Aufgabenstellung war allein durch Variation des Aufgabe und Trennverfahrens nicht lösbar. Im Verlauf zahlreicher Testmessungen wurde ein Aufgabesystem erprobt, in dem die Probe auf eine Anreicherungssäule aufgespült und im Gegenfluß wieder von ihr eluiert wurde. Ziel war es, die Probe auf der Säule festzuhalten, während organisches Lösemittel von der Anreicherungssäule in den Abfall gespült wurde. Hierzu wurde zunächst eine 50 x 4 mm AG11 Vorsäule eingesetzt, die jedoch zu empfindlich gegenüber Durchbrüchen war. Eine alternativ verwendete höher kapazitive 50 x 4 mm AS11HC Säule zeigte eine geringere Durchbruchempfindlichkeit. Jedoch war auch hier das Rückhalteverhalten gegenüber kleinen Säuren wie Ameisen- und Essigsäure nicht hinreichend hoch, um organische Lösemittel vollständig von der Säule zu spülen. Zudem zeigte sich, dass bei dauerhafter Belastung mit Butanol die Säulen ihre Eigenschaften änderten. Die relativ schlechte Mischbarkeit von Wasser und Butanol (Löslichkeit in H_2O bei 20°C : 79 g L^{-1}) führte überdies zu einer partiellen Entmischung und Bildung eines organischen Pfropfes auf der Säule, wodurch eine gleichmäßige Adsorption und Desorption sowie das Gleichgewicht in der Säulenbelegung gestört wurden.

Um die Phasentrennung zu vermeiden, wurden mehrere Gemische aus Wasser, Isopropanol und Butanol sowohl hinsichtlich ihrer Sammeleffizienz im Partikelsammler als auch hinsichtlich ihres Verhaltens im ionenchromatographischen System getestet.

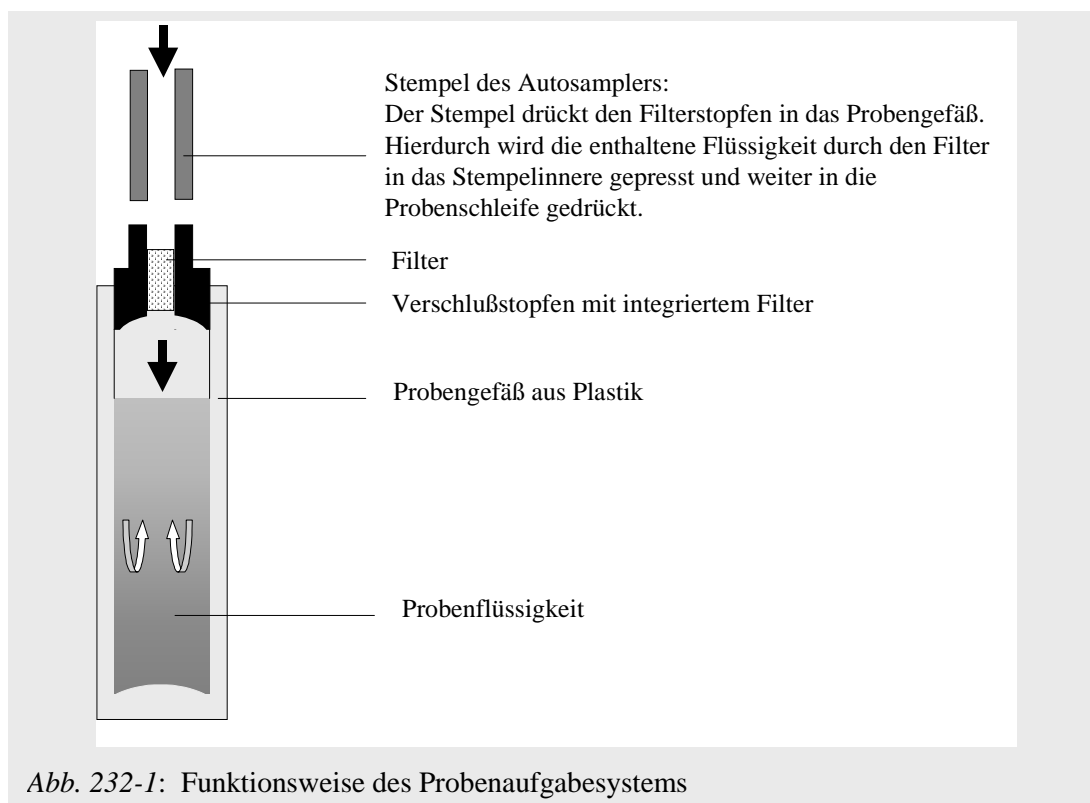
Effizienzmessungen wurden durchgeführt mit folgenden Solventien:

Solvens	Sammlungseffizienz [%]
1-Butanol	> 90
Isopropanol	45 ± 15%
Wasser	40 ± 10%
Wasser : Isopropanol : Butanol = 1 : 3 : 1	60 ± 20%
Wasser : Isopropanol : Butanol = 1 : 3 : 2	60 ± 20%
Wasser : Isopropanol : Butanol = 1 : 3 : 3	> 90

Die Messung der Sammeleffizienz mit dem DMA zeigten zum einen eine schlechte Reproduzierbarkeit für Sammlungseffizienzen < 90%, zum anderen die Notwendigkeit eines hohen Butanolanteils.

Die Aufgabe eines zu hohen Anteils an organischem Solvens auf die Ionenchromatographie führte zu zweierlei Problemen.

- 1) Das Aufgabesystem ist nicht auf organische Solventien ausgelegt. Mit höherem organischen Anteil sinkt die Oberflächenspannung des Solvens und dieses wird nicht durch den im Verschlussstopfen liegenden Filter in den Stempel des Autosamplers gepresst, sondern an der Seite am Verschlussstopfen vorbei (Abb. 232-1).



- 2) Die Regelmäßig Aufgabe von Butanolproben führt zu Veränderungen im Elutionsverhalten der Säule, vermutlich durch unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial. Hierdurch ergeben sich nicht nur Störsignale und Verschiebungen der Retentionszeiten. Auch die Peakflächen bleiben insbesondere bei kleinen Konzentrationen nicht hinreichend stabil. Die Ursache hierfür ist eine geringe Grundadsorption der Säule im Gleichgewicht, das durch organische Lösemittel extrem gestört wird.

Störungen der Säulenperformance stellten sich bei dem Gemisch Wasser : Isopropanol : Butanol = 1 : 3 : 3 erst nach längerer Verwendung des Lösemittels ein. Dieses anfänglich als Kompromiß zwischen den Anforderungen an die Sammeleffizienz und das chromatographische Verfahren betrachtete Lösemittelgemisch wurde daher doch letztlich als Dauerlösung verworfen.

Anstatt dessen wurden die Proben in Hexanol aufgenommen und wässrig extrahiert, wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben. Die hierbei noch mitgenommenen Hexanolspuren stellten keine Belastung für das System dar.

Problem b) Abstimmung des ionenchromatographischen Systems auf die Trennung einfacher Mono- und Dicarbonsäuren

Das Trennsystem aus 50 x 4 mm AG11 Vorsäule und 250 x 4 mm AS11 Trennsäule ist ein Standardsystem der Ionenchromatographie, geeignet für die Trennung der meisten einfachen anorganischen und organischen Ionen. Die bei der Ozonolyse von symmetrischen linearen Alkenen und von Cycloalkenen entstehenden Mono- und Dicarbonsäuren weisen jedoch mehrere Trennprobleme auf, die mit dem gegebenen System nicht lösbar waren.

So lassen sich die Formiat und Butyrat nur antrennen, die Dicarbonsäureanionen Glutarat

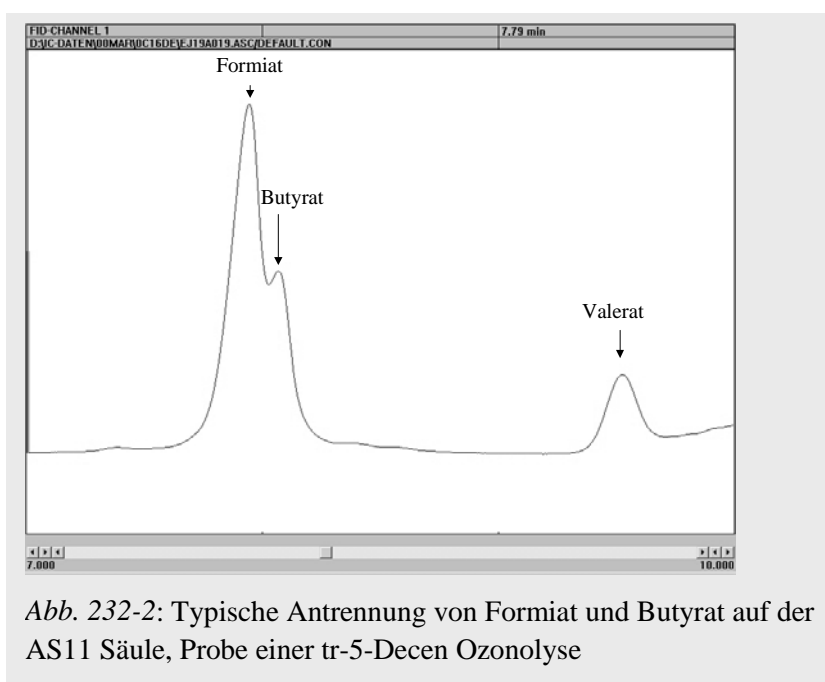
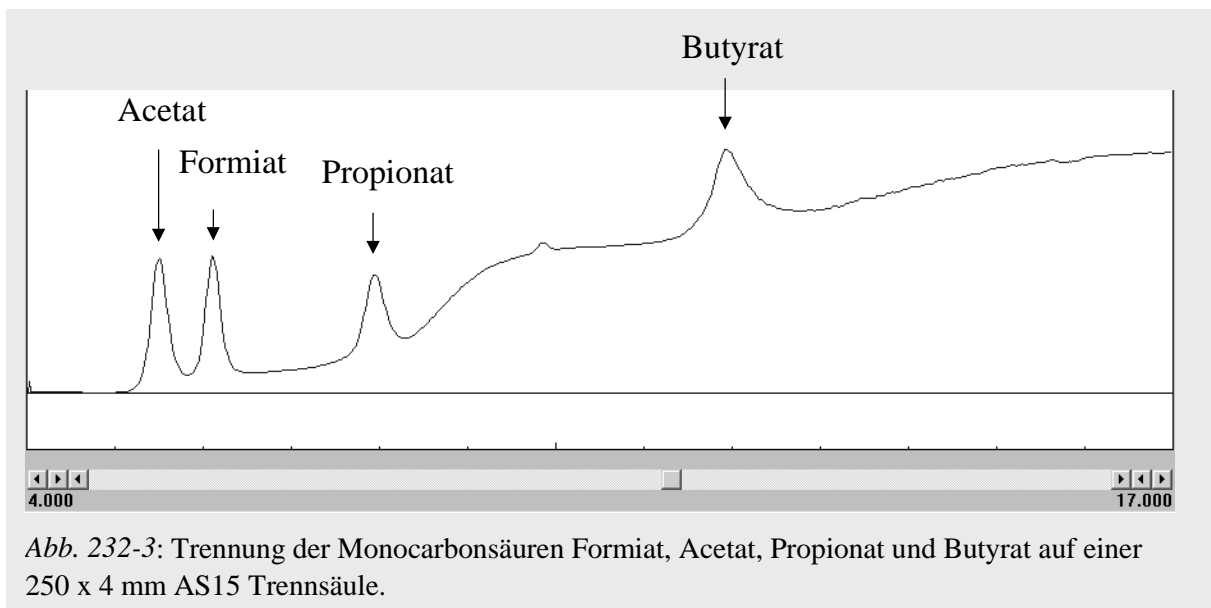


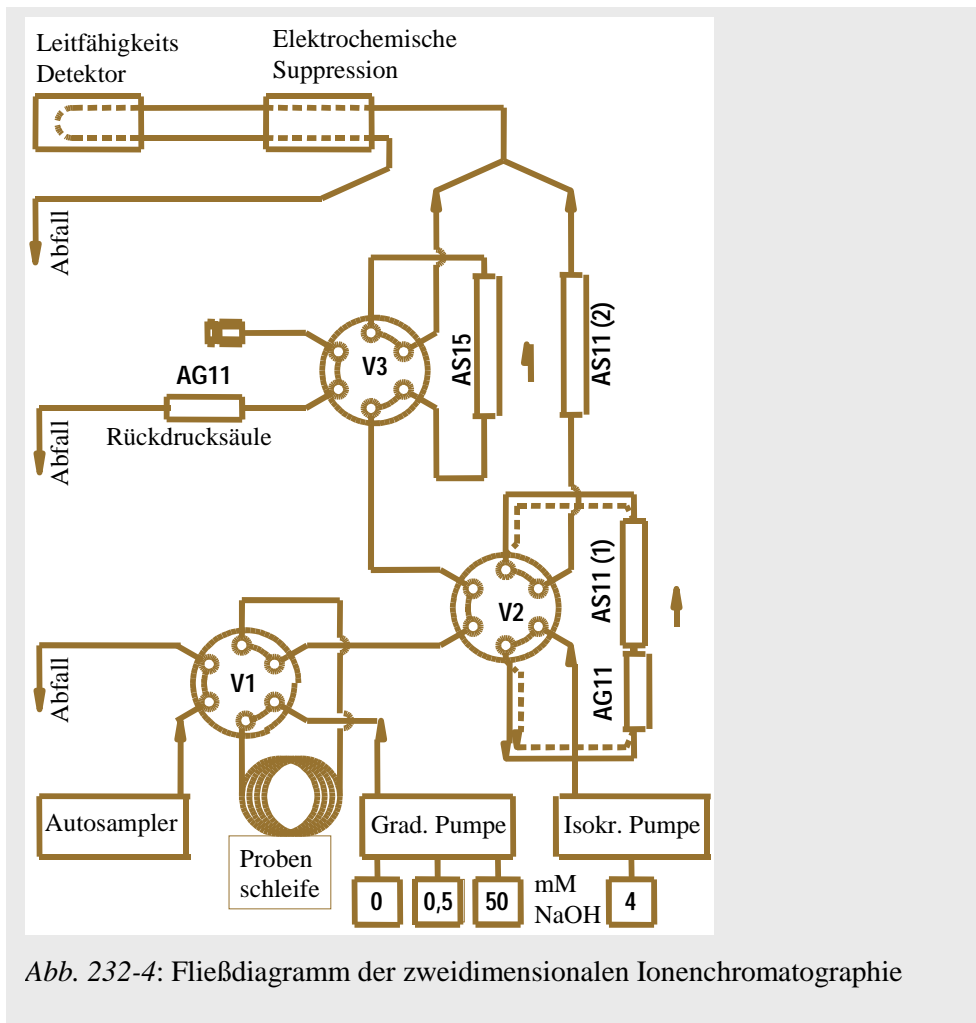
Abb. 232-2: Typische Antrennung von Formiat und Butyrat auf der AS11 Säule, Probe einer tr-5-Decen Ozonolyse



(C5) und Adipat (C6) koeluierten als ein Signal. Ziel der Verfahrensentwicklung war es, eine Methode zu entwickeln, die für die aus der Ozonolyse von symmetrischen linearen Alkenen und Cycloalkenen entstehenden Carbonsäuren eine hinreichende chromatographische Trennung ergibt.

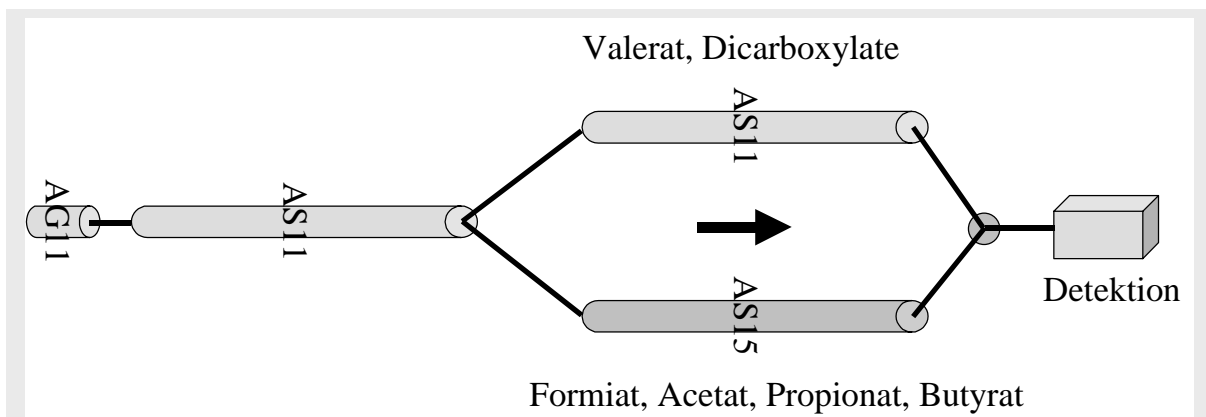
Zu diesem Zweck wurde eine 250 x 4 mm AS15 Säule (Fa. Dionex) als zweite Säule eingesetzt, deren Mischphase eine höhere Adsorptionsfähigkeit für organische Gruppen hat. Die Monocarbonsäuren werden bis zur Basislinie getrennt. Allerdings sind höhere Konzentrationen des Eluenten für den Desorptionsprozess erforderlich. Abbildung 232-3 zeigt ein typisches Chromatogramm mit $c_{\max}(\text{NaOH}) = 50 \text{ mmol L}^{-1}$. Valerat kann von dieser Säule auch bei $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ nicht eluiert werden. Folglich ist für die Trennung von Butyrat und Valerat nach wie vor eine AS11 Trennsäule erforderlich. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Anforderungen an den Eluenten verbot sich eine Serienschaltung beider Säulen. NaOH-Konzentrationen, die eine Trennung auf der AS11 Säule ermöglichen, führen zu einer Wiederanreicherung am Anfang der AS15 Säule, da sie hier keine Elution bewirken. Wird umgekehrt mit hohen NaOH Konzentrationen von der AS15 Säule eluiert, so passieren die Ionen eine nachgeschaltete AS11 Säule ohne zurückgehalten zu werden. Die unterschiedlichen Eigenschaften beider Säulen mußten folglich im Parallelbetrieb genutzt werden. Hierzu wurde ein zweidimensionales System entwickelt, in dem die Säuren nach einer Vortrennung auf einer AS11 Säule zur weiteren Trennung durch einen Umschaltvorgang entweder auf die AS15 Säule oder auf eine zweite AS11 Säule geleitet wurden (Abb. 232-4).

Abbildung 232-5 gibt den Trennweg für die zu untersuchenden Carbonsäuren wieder. Alle Säuren werden auf der ersten AS11-Säule vorgetrennt. Nachdem die vier kleineren Monosäuren die erste AS11 Trennsäule in Richtung AS15 verlassen haben, erfolgt zwischen Butyrat und Valerat der Umschaltvorgang. Valerat und die folgenden Dicarbonsäuren werden auf die zweite AS11-Säule gelenkt. Diese passiert Valerat, von 4 mM NaOH isokratisch



eluiert, ohne nennenswerten Rückhalt und erreicht als erstes den Detektor. Danach eluieren die Säuren von der AS15 Säule, deren Elutionszeit über die Steilheit des Gradienten einstellbar ist. Schließlich verlassen auch die Dicarbonsäuren die zweite AS11 Säule und werden als Signale aufgezeichnet.

Als zweite, isokratisch betriebene Pumpe, wurde zunächst eine Stahl-Einkolben-HPLC-Pumpe der Firma Jasco (Baureihe PU 1585) eingesetzt, die allerdings aufgrund technischer Probleme bald wieder durch eine zweite Peak-Doppelkolbenpumpe vom Modell der



Gradientenpumpe ersetzt wurde.

Es wurden die folgenden Eluenten verwendet:

Pumpe 1 - Gradientenbetrieb

Eluent 1: deionisiertes Wasser, Widerstand > 18 MΩ

Eluent 2: 0,5 mM NaOH

Eluent 3: 50 mM NaOH

Pumpe 2 – isokratischer Betrieb

Eluent 4: 4 mM NaOH

Tab. 232-1: Optimiertes Gradientenprogramm für das zweidimensionale Trennsystem

Zeit [min]	Eluent 1 (Wasser) [%]	Eluent 2 (0,5 mM NaOH) [%]	Eluent 3 (50 mM NaOH) [%]	Ventil 2
0.0	100	-	-	aus
0.2	100	-	-	AS11 – AS15
0.5	62	38	-	
5.5	57	43	-	
14.5	57	43	-	ein
15.0	57	43	-	AS11 – AS11
16.0	65	-	35	
22.0	50	-	50	
22.2	-	-	100	
34.0	-	-	100	
35.0	100	-	-	
40.0	100	-	-	aus

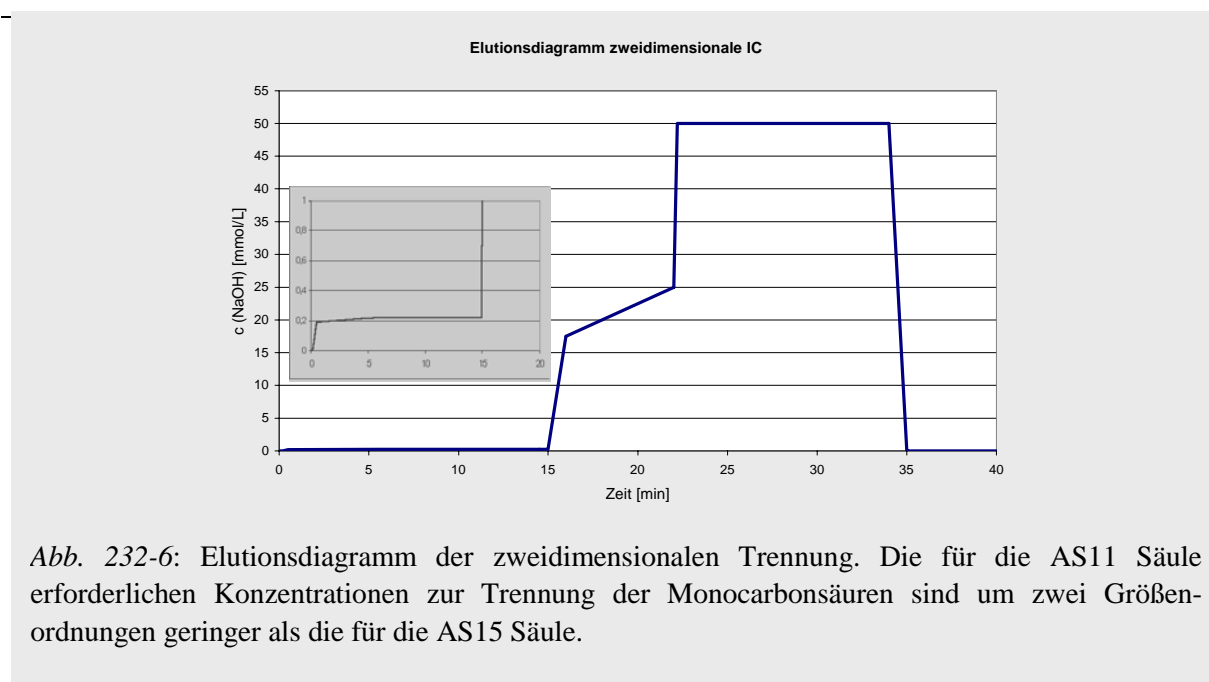


Abb. 232-6: Elutionsdiagramm der zweidimensionalen Trennung. Die für die AS11 Säule erforderlichen Konzentrationen zur Trennung der Monocarbonsäuren sind um zwei Größenordnungen geringer als die für die AS15 Säule.

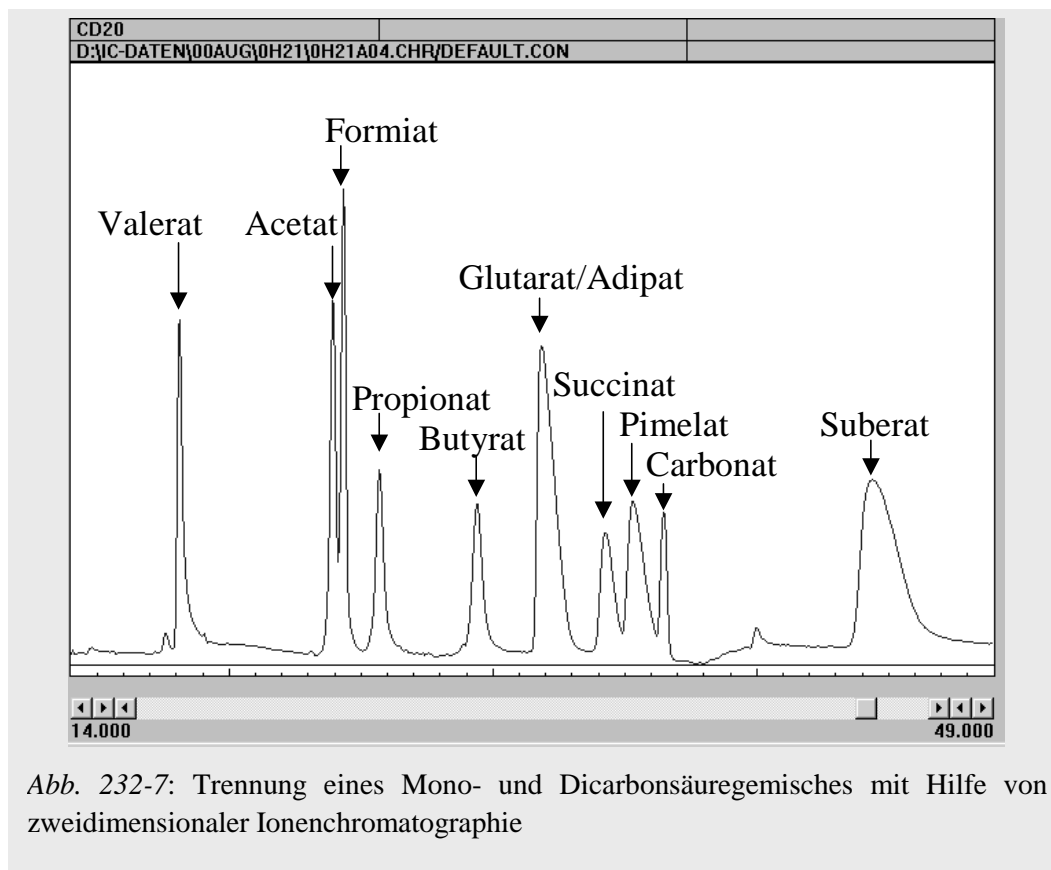


Abb. 232-7: Trennung eines Mono- und Dicarbonsäuregemisches mit Hilfe von zweidimensionaler Ionenchromatographie

Anhand von Standardproben liess sich die Chromatographie auf eine Trennung aller Substanzen mit Ausnahme der weiterhin koeluierenden Glutar- und Adipinsäure (C5 und C6 Dicarbonsäure) optimieren, wie Abb. 232-7 zeigt. Allerdings zeigte sich im Verlauf von Laborexperimenten, dass die Qualität der Trennung bei weniger vergleichbaren Mengenverhältnissen der einzelnen Säuren deutlich litt und auch die Kalibrierung schlechter reproduzierbar war. Das Verfahren wurde daher letztlich nur für die Trennung der Monocarbonsäuren aus der Ozonolyse von symmetrischen linearen Alkenen verwandt, während für zyklische Alkene wieder eine neue Methode mit serieller Säulenkombination gewählt wurde. Letztere weist auch in der Kalibration eine höhere Stabilität auf als die parallele Schaltung mit Vortrennung.

2.3.3 Serielle Ionenchromatographie an Dicarbonsäuren

Aufgrund der mangelnden Trennmöglichkeit insbesondere von Adipin- und Glutarsäure ist die Trennung der Dicarbonsäuren alleine mit einer AS11 Säule nicht möglich. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine AS15 Säule alleine, dann in serieller Schaltung hinter einer AS11 Säule getestet. Während aufgebene Standards gute Trennergebnisse lieferten, zeigte der erste Einsatz unter Realbedingungen, dass die Trennung von Glutarsäure und Carbonat bei höheren Carbonatwerten (CO₂-Bildung im Versuch) nicht zufriedenstellend ist. Da diese Trennung auf einer AS11 Säule besser funktioniert als auf einer AS15 Säule, wurde noch eine weitere AS11 Säule vorgeschaltet und ein Gradientenprogramm für die serielle Kopplung von drei Säulen entwickelt.

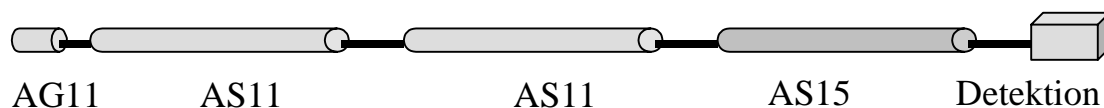


Abb. 233-1: Trennweg zur Untersuchung der Dicarbonsäuren.

Tab. 233-1: Gradientenprogramm für die Trennung von Adipinsäure und Glutarsäure. Die Trennung wurde mit einer Flußrate von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ betrieben.

Zeit [min]	Eluent 1 (Wasser) [%]	Eluent 2 (4 mM NaOH) [%]	Eluent 3 (50 mM NaOH) [%]
0.0	90	10	-
9.0	90	10	-
15.0	-	100	-
16.0	92	-	8
40.0	-	-	100
42.0	90	10	-

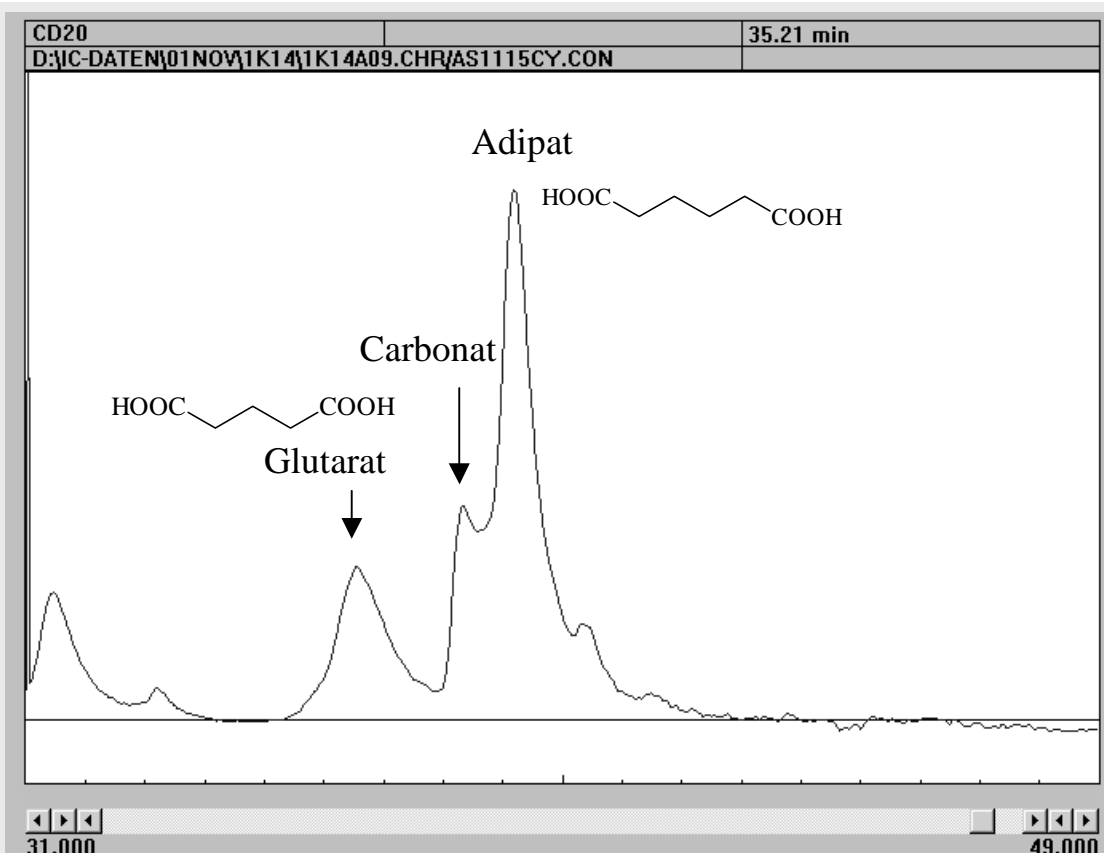


Abb. 233-2: Signale von Glutarat und Adipat in der Ozonolyse von Cyclohexen, trocken, Ozonumsatz $1720 \text{ nmol mol}^{-1}$, Alkenzugabe ca. $4 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$.

Aufgrund der relativ schlechten Trennung von Adipat und Carbonat bei höheren Konzentrationen, die für die Cyclohexenversuche nicht vermeidbar war, wurde das Verfahren für die Cycloheptenozonolyse erneut optimiert. Hier wird Glutarat nicht mehr detektiert und mögliche Koelutionen werden irrelevant. Zur Trennung wurde die zweite AS11 Säule wieder entfernt und das Gradientenprogramm geringfügig modifiziert.

2.4 Messung von Partikelvolumen und Partikelanzahl

2.4.1. Apparatur zur Messung der von Partikelvolumen und Partikelanzahl

Messungen von Partikelvolumen und –anzahl wurden von Dr. Boris Bonn und Dipl.-Chem. Alexa Sadezky durchgeführt.

Die physikalische Charakterisierung des im Reaktor gebildeten Aerosols erfolgte mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät (scanning mobility particle sizer (SMPS), TSI 3936). Kernstück des Gerätes ist ein *Langer Differentieller MobilitätsAnalysator* (LDMA oder DMA). Sowohl die Bezeichnungen SMPS also auch (L)DMA stehen stellvertretend für die im folgenden beschriebene Apparatur (Abb. 251-1), die sich aus zwei Einheiten zusammensetzt:

1. einem elektrostatischen Klassifizierer (EC) und
2. einem ultrafeinen Partikelzähler (UCPC).

Elektrostatischer Klassifizierer (EC)

Der verwendete elektrostatische Klassifizierer besteht aus einem Impaktor, einem Neutralisator und einem elektrischen Beweglichkeitsanalysator (LDMA, TSI 3081).

Der Impaktor mit einer kreisförmigen Düse von je nach Probenfluß entweder 0,457 oder 0,710 mm Durchmesser wird vor der eigentlichen Analyse zur Abscheidung von großen, nicht messbaren Partikeln eingesetzt. Im Anschluss an den Impaktor gelangen die Teilchen in einen Neutralisator (TSI 3077), der mit einer Kr⁸⁵-Quelle ausgestattet ist. Der β -Strahler ionisiert dabei die Probenluftmoleküle, die wiederum mit den vom Probenfluss getragenen Teilchen kollidieren und dabei Ladung austauschen. Der Prozess führt zu einer berechenbaren Ladungsverteilung, die der Fuchs'schen Formel folgt. Details sind erläutert in *Bonn* (2002).

Die Teilchen gelangen nun in den differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA). Es handelt sich hierbei um ein zylindrisches Rohr, in dem ein radiales, elektrisches Feld zwischen der negativ geladenen Zentralkathode (0 bis -10 kV) und der auf Erdpotential liegenden DMA-Außenwand anliegt. Die positiv geladenen Teilchen erfahren hierdurch eine Ablenkung zur Zentralkathode hin, die von der elektrischen Beweglichkeit des Teilchens abhängt. Diese ist eine Funktion des Teilchendurchmessers, seiner Ladung und der Viskosität des umgebenden Gases. Ein sogenannter Stützfluß (engl.: sheat-flow) minimiert die Diffusion der Teilchen zur Zentralkathode. Als Auslaß für die Teilchen einer bestimmten Größe dient eine Serie von Löchern, die die Zentralkathode in der Nähe ihres unteren Endes ringförmig durchstoßen. Ähnlich der Separation in einem Quadrupol-Massenspektrometer erreichen nur Partikel eine bestimmten elektrischen Beweglichkeit genau diese Löcher und werden der Detektion im Kondensationkernzähler zugeführt.

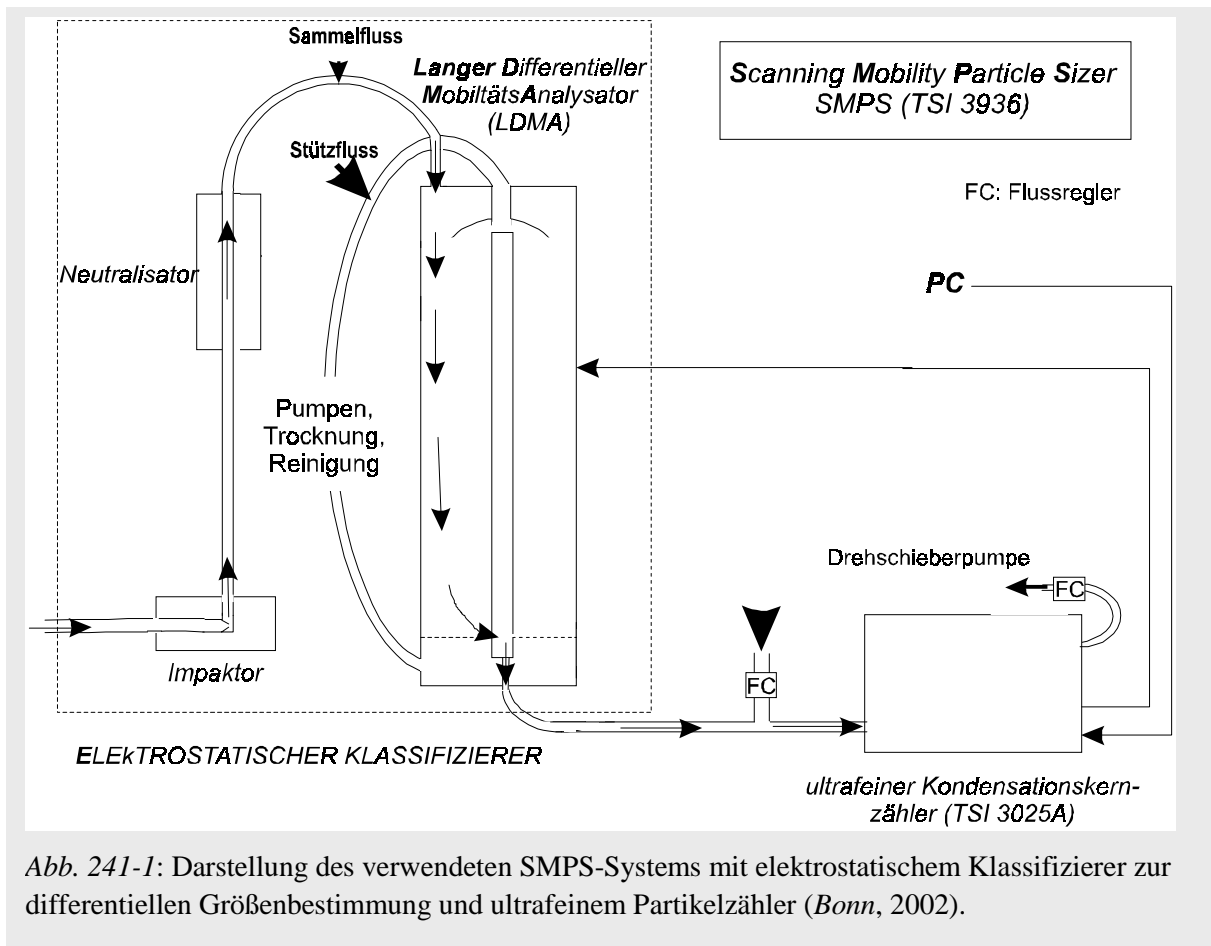


Abb. 241-1: Darstellung des verwendeten SMPS-Systems mit elektrostatischem Klassifizierer zur differentiellen Größenbestimmung und ultrafeinem Partikelzähler (Bonn, 2002).

Partikelzähler (UCPC)

Die Partikel gelangen im Anschluss an das LDMA über einen kurzen Tygenschlauch (ca. 20 cm lang) zum Partikelzähler (UCPC, TSI 3025 A). Während dieser Übergangsstrecke vom EC zum UCPC wird der zu einem Sammelfluss von $1,5 \text{ L min}^{-1}$ fehlende Differenzfluß über einen Flussregler beigemischt. Im UCPC selbst werden aber nur ca. $0,005 \text{ L min}^{-1}$ dieses Flusses zur Zählung verwandt. Da die Partikel für die Laserdetektion zu klein sind, durchströmen sie eine mit n-Butanol gesättigte Umgebung, in der sie auf eine Größe von ca. $10 \mu\text{m}$ anwachsen. Der Zähler besitzt einen 50%-Erfassungsschwellenwert (D50) für Partikel bei 3 nm.

Die Größenverteilung, d.h. die Anzahlkonzentration pro Größenintervall, wird durch Variation der Spannung am DMA-Rohr ermittelt. Hierdurch werden nacheinander alle Größen der Detektion zugeführt. Ein Problem des Verfahrens ist die größenabhängige Effizienz der Ionisierung (z.B. nur 2% für 5 nm Partikel) und die partielle Mehrfachionisierung eines Partikels. Diese Faktoren werden über interne Algorithmen herausgerechnet (SMPS-Software Version 3.0 bzw. AIM Version 4.3, Fa. TSI). Die typische Dauer für die Aufnahme einer Verteilungsfunktion beträgt ca. 2 min. Der Erfassungsbereich lag zwischen 6 nm und 900 nm Partikelgröße, der allerdings während einer Messung nicht voll durchfahren werden kann, sondern unter Variation des Stützflusses im Ausschnitt gewählt wird (z.B. Stützfluss $2,0 \text{ L min}^{-1}$, Erfassungsbereich 19,1 – 898 nm).

2.5 Thermodesorptions-Massenspektrometrie

2.5.1 Apparatur zur massenspektrometrischen Analyse mäßig flüchtiger Ozonolyseprodukte

Ein einfaches Verfahren zur Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS) wurde entwickelt, um Hinweise auf metastabile flüchtige oder mäßig flüchtige Verbindungen zu erhalten, die aus der Ozonolyse symmetrischer linearer Alkene hervorgehen. Da es nicht zu erwarten ist, dass Substanzen wie Peroxide oder sekundäre Ozonide einer gaschromatographische Trennung und der hiermit verbundenen thermischen Belastung im Inlet und während eines Temperaturprogrammes unzersetzt standhalten, wurde nach einer schonenderen massenspektrometrischen Analyseverfahren gesucht.

Bei dem gewählten Vorgang handelt es sich um ein schrittweises Desorbieren ausgefrorener Reaktionsprodukte direkt und ohne weitere Trennung in die Transfer-Kapillare zum Massenspektrometer.

Hierbei wurden die Reaktionsprodukte mit einer kleinen Membranpumpe bei einem Gasfluß von $1,5 - 2 \text{ L min}^{-1}$ über ein gekühltes Adsorptionsrohr aus dem Kugelreaktor abgesaugt. Es handelt sich um ein $\frac{1}{4}$ -Zoll U-Rohr von ca. 22 cm Länge, ID: 3,6 mm, aus Quarzglas, welches mit einem Silikatkugel-Trägermaterial für Gaschromatographie (Porapak Typ Q, Fa. Waters – Kugeldurchmesser: 100-120 μm) zu ca. $\frac{1}{5}$ der Rohrlänge gefüllt ist. Das Material wird durch silanisierte Glaswolle gehalten.

Während des Absaugvorganges und des anschließenden Transportes wurde das Glasrohr in einem Stickstoff-Ethanol-Bad gekühlt. Wenn das Ethanol kurz vor dem Erstarren eine zähflüssige Konsistenz annimmt, ist eine Temperatur von ca. -100°C erreicht, die mit einem Bimetall-Temperaturfühler (Eisen-Konstantan, Meßbereich $-200 - 760^\circ\text{C}$, Fa. RS Components) überprüft wurde. Zur Erhaltung der Temperatur wurde während des Durchsaugens Stickstoff nachgefüllt. Das Ethanolbad wurde flüssigem Stickstoff vorgezogen, um den Festpunkt des Ozons (-183°C) nicht zu unterschreiten und so weitere Reaktionen nach dem Ausfrieren zu vermeiden. Nach Beendigung des Absaugvorganges wurde das U-Rohr im Gegenstrom mit gasförmigem Stickstoff gespült, dann abgekoppelt und im Ethanolbad zum Massenspektrometer transportiert.

Dort wurde es in ein Transportrohr eingefügt, das in der einen Richtung durch einen Hahn vom Massenspektrometer in der anderen Richtung über ein Regulierventil von einer Heliumzufuhr getrennt war. Nach dem vakuumdichten Anschließen über $\frac{1}{4}$ -Zoll Swagelock-Verschraubungen wurde das System zum Massenspektrometer hin geöffnet und evakuiert, bis der Drucksensor an der Turbomolekularpumpe ca. 5×10^{-6} Torr erreicht hatte. Danach wurde ein leichter Heliumstrom eingestellt, bis sich das Vakuum auf ca. 1×10^{-4} Torr eingestellt hatte. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde das System bei einer Temperatur von unter -90°C gehalten. Danach wurde der Erwärmungsvorgang auf einem Magnetrührer eingeleitet. Zunächst wurde unter Rühren nur die Temperaturdifferenz zur Raumtemperatur zum Erwärmen genutzt, ab ca.

0 - 5°C die Heizplatte des Magnetrührers zugeschaltet. Ab ca. 25 – 30 °C wurde das System je nach Desorptionsverhalten aus dem Ethanolbad genommen, in den GC-Ofen überführt und durch diesen temperiert. Bei ca. 150°C wurde der Desorptionsvorgang beendet. Während des Desorptionsvorganges wurde das Massenspektrometer eingeschaltet und gleichzeitig mit einer Auflösung von ca. 2 min die Temperatur notiert, solange die Temperaturprogrammierung nicht durch den Gaschromatographen vorgegeben war. Diese Programmierung wurde je nach den Erfordernissen der Desorption auf eine Rate von 3-5°C min⁻¹ eingestellt.

Die Analyse wurde betrieben in einem gekoppelten GC-MS System der Firma Hewlett Packard, Baureihe HP 5890 (GC), bzw. HP 5970 (MSD).

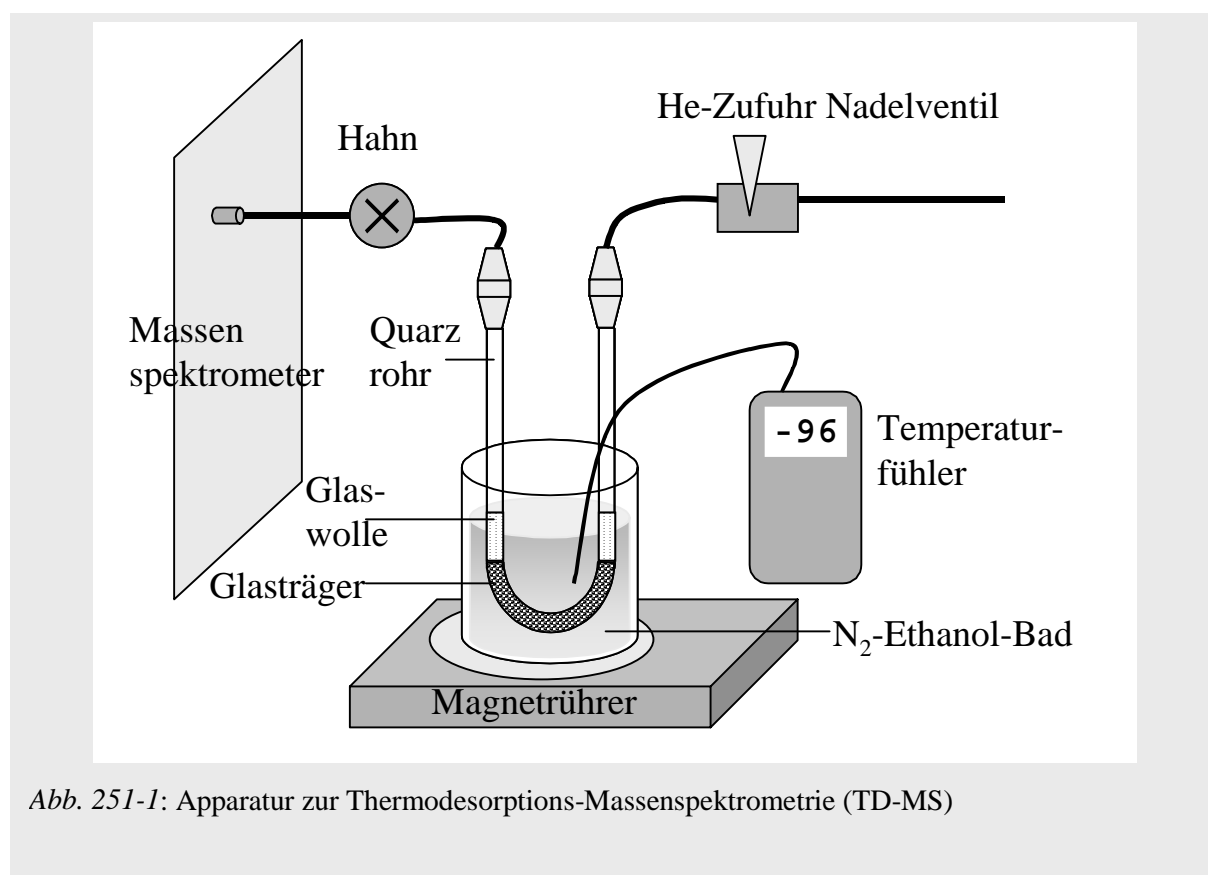


Abb. 251-1: Apparatur zur Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS)

3 Untersuchung der Carbonsäurebildung in der Isoprenchemie

Übersicht der in diesem Kapitel verwandten
chemischen Verbindungen und deren Abkürzungen.

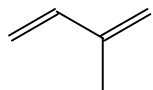
Die Abkürzungen orientieren sich überwiegend an den international üblichen englischen Namen der Verbindungen.

Verbindung

Abkürzung

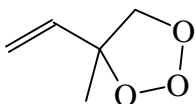
Isopren

Isopren



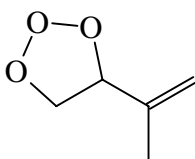
primäres Ozonid 1

POZ 1



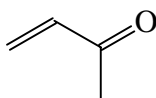
primäres Ozonid 2

POZ 2



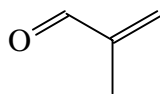
Methylvinylketon

MVK



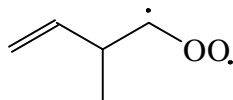
Methacrolein

MACR



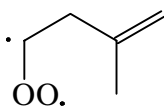
MVK-Carbonyloxid

MVKO₂



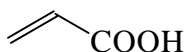
MACR-Carbonyloxid

MACRO₂



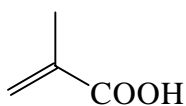
Acrylsäure

AA



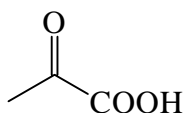
Methacrylsäure

MAA



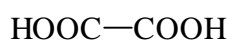
Brenztraubensäure
(pyruvic acid)

PYRA



Oxalsäure

OxA

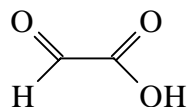


Verbindung

Abkürzung

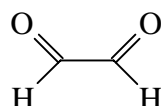
Glyoxylsäure

GyA



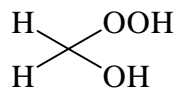
Glyoxal

Gly



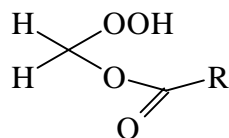
Hydroxymethyl-
hydroperoxid

HMHP



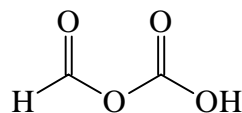
**Hydroperoxi-
methylalkylat**

HPMA



**Ameisensäure-
anhydrid**

FAN



3.1 Zeitaufgelöste Messungen

Zeitaufgelöste Messungen mit Probenahmezeiträumen zwischen 90 s und 10 min mit der Sammelspirale wurden im Rahmen der bisheriger Untersuchungen dieses Labors und der

- ① Grossmann, 2000
- ② Gäb et al., 1995
- ③ Zellweger et al., 1999

bis dato bekannten Literatur für Wasserstoffperoxid und andere Peroxide ①② und z.B. für anorganische Säuren ③ durchgeführt, jedoch noch nicht für organische Carbonsäuren. Erste Testmessungen mit α -Pinen und β -Pinen ergaben, dass die Sammlung im wässrigen Milieu für β -Pinen zu einer Detektion von Pinsäure führte, für α -Pinen aber nicht. Filtersammlungen zeigen, dass in beiden Fällen Pinsäure gebildet wird. Da die Ursachen dieses Verhaltens spekulativ waren, aber im Sammlungsverhalten für die Aerosolphase vermutet wurden, wurde mit Isopren eine atmosphärisch relevante Substanz gewählt, die bei den verwandten Konzentrationen der Gasphasenchemie unterliegt. Zeitaufgelöste Messungen wurden erprobt, da Säureausbeuten bislang nur zum Ende einer Reaktion nach vollständigem Umsatz detektierbar waren. Hiermit läßt sich aber keine Aussage über den zeitlichen Verlauf der Säureentwicklung machen. Es kann weder gesagt werden, ob die Säurebildung proportional dem Ozonverbrauch ist, noch, ob es sich um eine sekundäre Reaktion handelt, noch, ob die Säureentwicklung zum Zeitpunkt der Messung abgeschlossen ist. Werden, wie beim Isopren, ungesättigte Säuren gebildet, die selbst wiederum einer Ozonolyse unterliegen, so läßt sich zudem über deren Ausbeute aus der Bildungsreaktion keine Aussage mehr machen. Das Potential zeitaufgelöster Messungen in solchen Fällen durch kontinuierliche Sammlung verdeutlicht das in Abbildung 311-1 dargestellte Zeitprofil der Säurekonzentrationen.

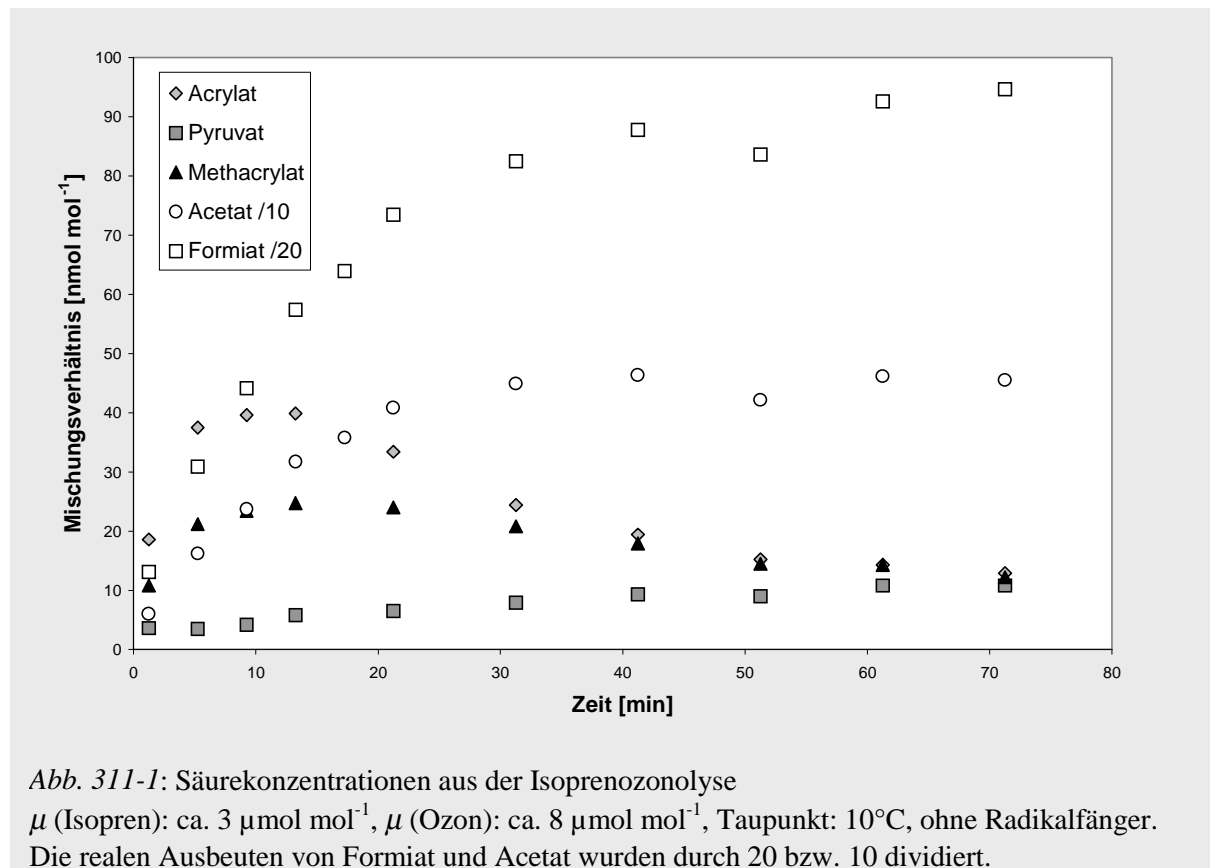


Abb. 311-1: Säurekonzentrationen aus der Isoprenozonolyse μ (Isopren): ca. $3 \mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Ozon): ca. $8 \mu\text{mol mol}^{-1}$, Taupunkt: 10°C , ohne Radikalfänger. Die realen Ausbeuten von Formiat und Acetat wurden durch 20 bzw. 10 dividiert.

3.2. Carbonsäurebildung aus Isopren

3.2.1 Grundmechanismen der Säurebildung

Der vielfach untersuchte und in zahlreichen Studien und Modellen charakterisierte Reaktionsmechanismus der Isoprenozoneolyse und seiner Folgeprodukte eignet sich, die Bildung einfacher Säuren qualitativ und semiquantitativ zu untersuchen. Die in diesem Kapitel angeführten Ausbeuten können, sofern nicht anders angegeben, nur als Richtwerte angesehen werden, da das Meßsystem mehrere Defekte und keine hinreichende Reproduzierbarkeit aufwies.

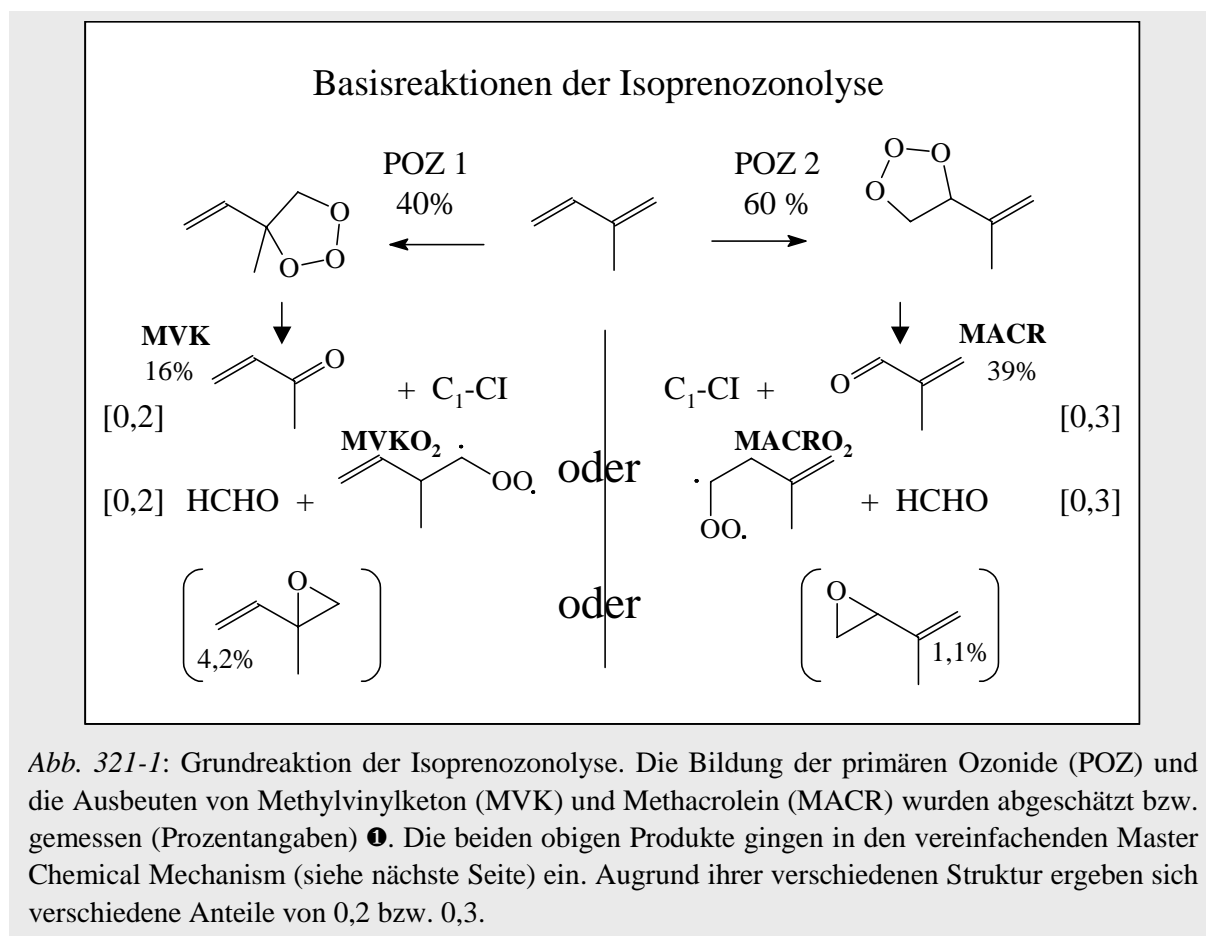


Abbildung 321-1 zeigt die Grundreaktionen der Isoprenozoneolyse, wie sie durch zahlreiche Untersuchungen in Labor- und Feldstudien bestätigt worden sind ❶❷❸❹❺. Die aus den primären Intermediaten C₁-Cl und C₄-Cl hervorgehenden Carbonsäuren wurden durch ionenchromatographische Analyse zeitaufgelöst bestimmt, wie z.B. in Abb. 311-1 gezeigt. Es wurden die Anionen von Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure (AA), Methacrylsäure (MAA) und Brenztraubensäure (Pyruvat) PYRA detektiert. Von besonderem Interesse sind die relativ hohen Konzentrationen an Acrylsäure, die nach Ameisensäure und Essigsäure den höchsten Wert erreicht, wengleich die Säure

- ❶ Aschmann u. Atkinson, 1994
- ❷ Grosjean et al., 1993
- ❸ Carter und Atkinson, 1996
- ❹ Chien et al., 1998
- ❺ Zhang et al., 2002

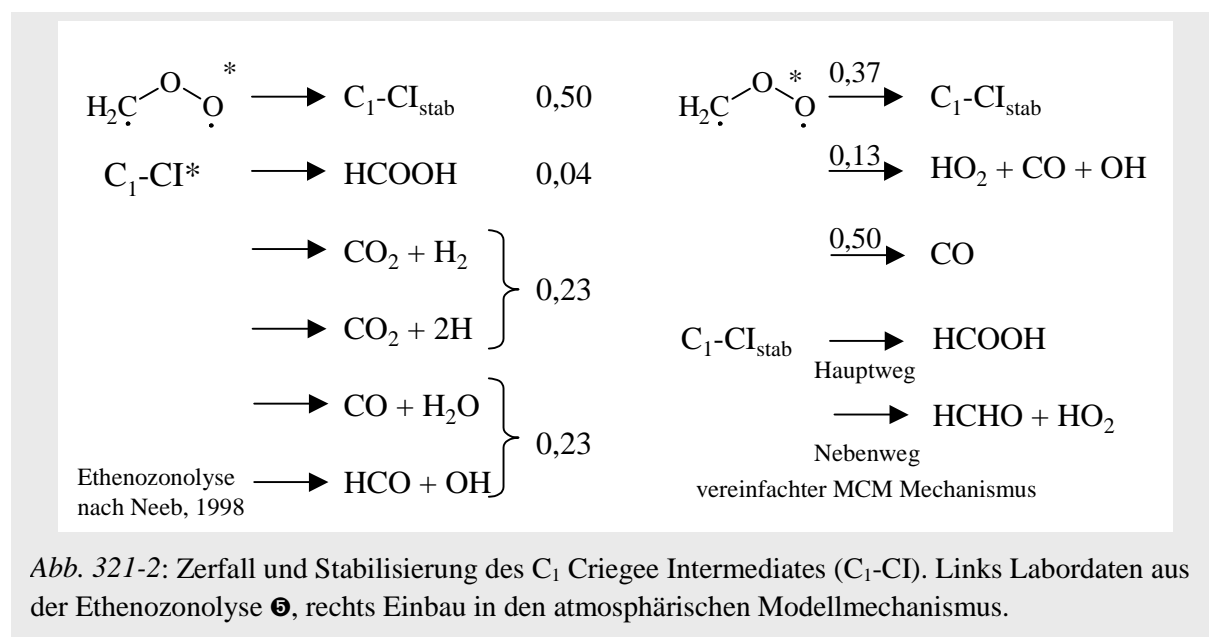
bei Ozonüberschuß aufgrund ihres ungesättigten Charakters wieder abgebaut wird (Abb. 311-1). Hinweise auf eine Bildung von Acrylsäure in der Isoprenozonolyse gibt es bislang nur aus einer Studie ❶, in der die Säure nach

- ❶ Chien et al., 1998
- ❷ Jenkin et al., 1997
- ❸ Saunders et al., 1997
- ❹ Pöschl et al., 2000
- ❺ Neeb et al., 1998

Derivatisierung massenspektrometrisch nachgewiesen wurde. Die Bildung von Acrylsäure und die mechanistischen Grundlagen der Carbonsäurebildung der Isopren- und Isoprenfolgechemie wurden im folgenden untersucht. Zunächst seien hierzu die gängigen Mechanismen der Säurebildung diskutiert. Hierzu wird unter anderem Bezug genommen auf die wichtigsten Zerfallswege des Master Chemical Mechanism, Version 3 (MCM) der Universität Leeds (<http://chmlin9.leeds.ac.uk/-MCMframe.html>), der als Basisversion für viele reduzierte Mechanismen dient ❷❸, u.a. auch für die Isoprenchemie integrierende Modelle ❹. Allerdings sind sehr viele Reaktionen nicht stöchiometrisch und es wird kein vollständiges Bild der Atmosphäre wiedergegeben.

3.2.1.1 Ameisensäure

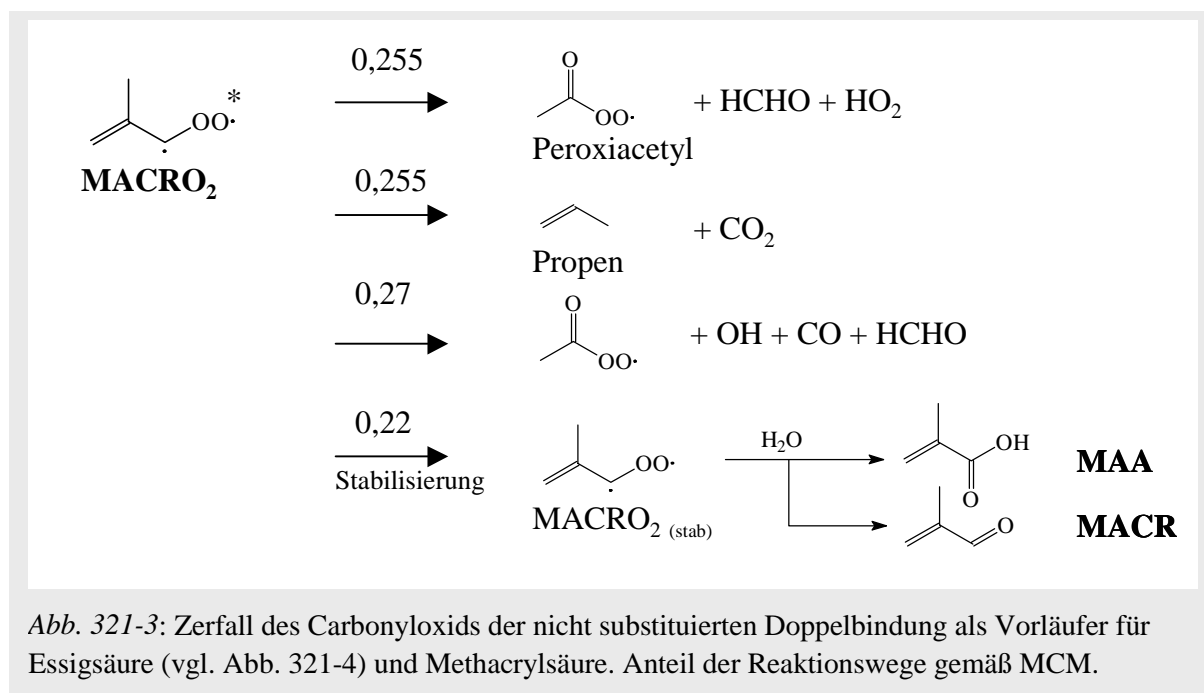
Die in atmosphärischen Modellen angenommene Ausbeute von Ameisensäure aus der Isoprenozonolyse ist erheblich (28% für atmosphärische Bedingungen nach ❹). Wichtigster Vorläufer ist das C₁-CI. Die vereinfachte Darstellung im atmosphärischen Modell entspricht allerdings nicht der relativ umfangreichen Datenbasis aus Labormessungen. Letztere sind für diese Studie als Vergleich heranzuziehen. Eine Gegenüberstellung gibt Abb. 321-2. Nimmt man an, dass das C₁-CI vorwiegend mit Wasser reagiert und dass hieraus primär Ameisensäure hervorgeht (vgl. R 133-1), über Hydroximethylhydroperoxid als Intermediat, so lassen sich Ameisensäureausbeuten bis zu 100% erklären, wenn die Zerfallskanäle dem des C₁-CI für Ethen entsprechen und vollständiger Abbau aller Doppelbindungen durch Ozon erfolgt. Nicht sicher abzuschätzen ist ein möglicher Beitrag der Oxidation von Formaldehyd zur Ameisensäureausbeute. Beim Isopren ist die Formaldehydausbeute zu hoch und die



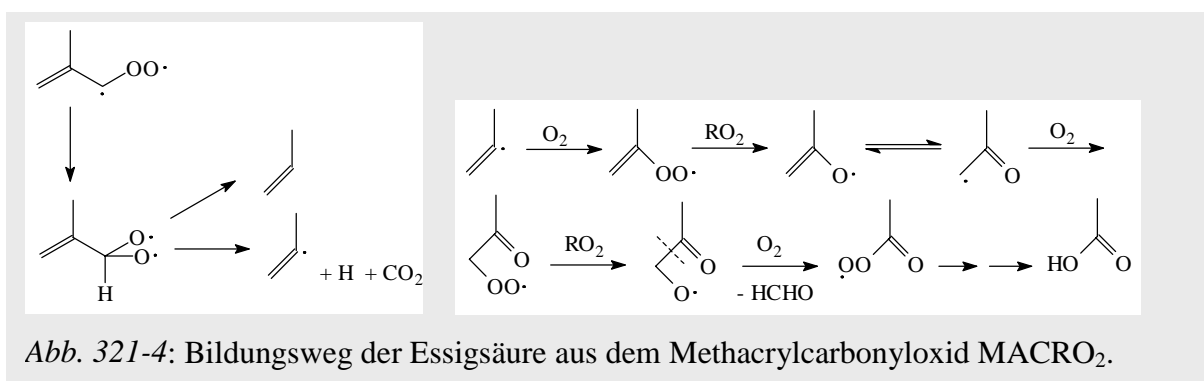
Quellen sind zu vielfältig, um eine mögliche oxidationsbedingte Formaldehydabnahme in Relation zu einer Ameisensäurezunahme zu setzen. Bei der systematischen Untersuchung linearer symmetrischer Alkene (Kap. 5) wird hierauf einzugehen sein.

3.2.1.2 Essigsäure und Methacrylsäure

Der Zerfall des Carbonyloxids an der nicht substituierten Doppelbindung stellt einen Weg zur Essigsäure dar, aus dem stabilisierten Intermediat geht u.a. Methacrylsäure hervor. Abb. 321-3 zeigt die Reaktionswege gemäß MCM.



Während die Reaktion zur Methacrylsäure über die Reaktion mit Wasser und das Hydroxihydroperoxid erklärbar ist (vgl. R 133-1 und R133-2), ist die Bildung von Essigsäure nicht unmittelbar ersichtlich, obgleich die Ausbeuten relativ hoch sind. Eine Erklärung hierfür ist, dass kein β -H-Atom verfügbar ist und somit der Hydroperoxidkanal ausgeschlossen ist.



Dadurch kommen Zerfallsreaktionen über den Ester-Kanal eine besondere Bedeutung zu.

Ein Folgeprodukt der CO₂-Abspaltung im Ester-Kanal ist dabei das Acetylperoxy-Radikal, welches unter den Sammlungsbedingungen der durchgeführten Laborversuche unmittelbar zu Essigsäure weiterreagieren sollte. Den Mechanismus zeigt Abb. 321-4.

3.2.1.3 Acrylsäure

Die Acrylsäurebildung in der Isoprenozonolyse ist bislang kaum untersucht. Ein möglicher Bildungsweg geht von den Folgeprodukten des Methylvinylcarbonyloxides MVKO₂ aus. Dessen Zerfall ist gemäß MCM in Abb. 321-5 dargestellt. Im Gegensatz zum Methacrylcarbonyloxid MACRO₂ ist in diesem Fall ein β-H-Atom vorhanden und der Zerfall kann gemäß dem Hydroperoxidkanal erfolgen.

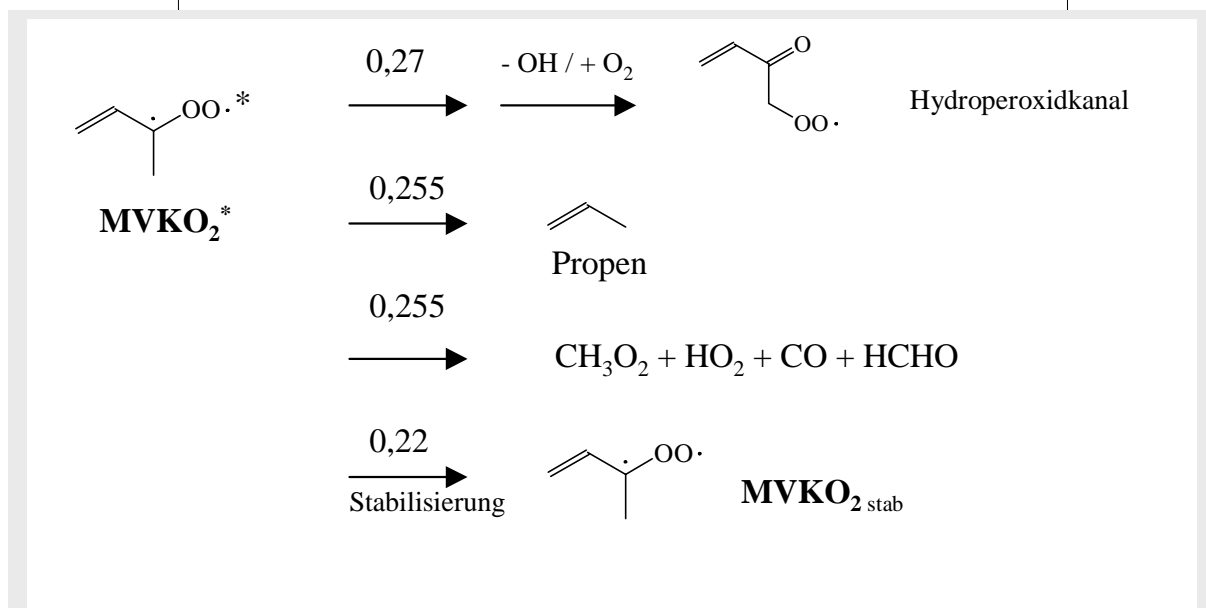
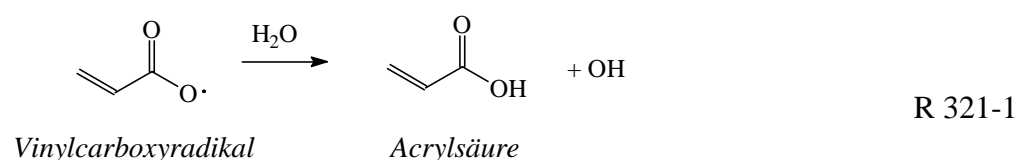


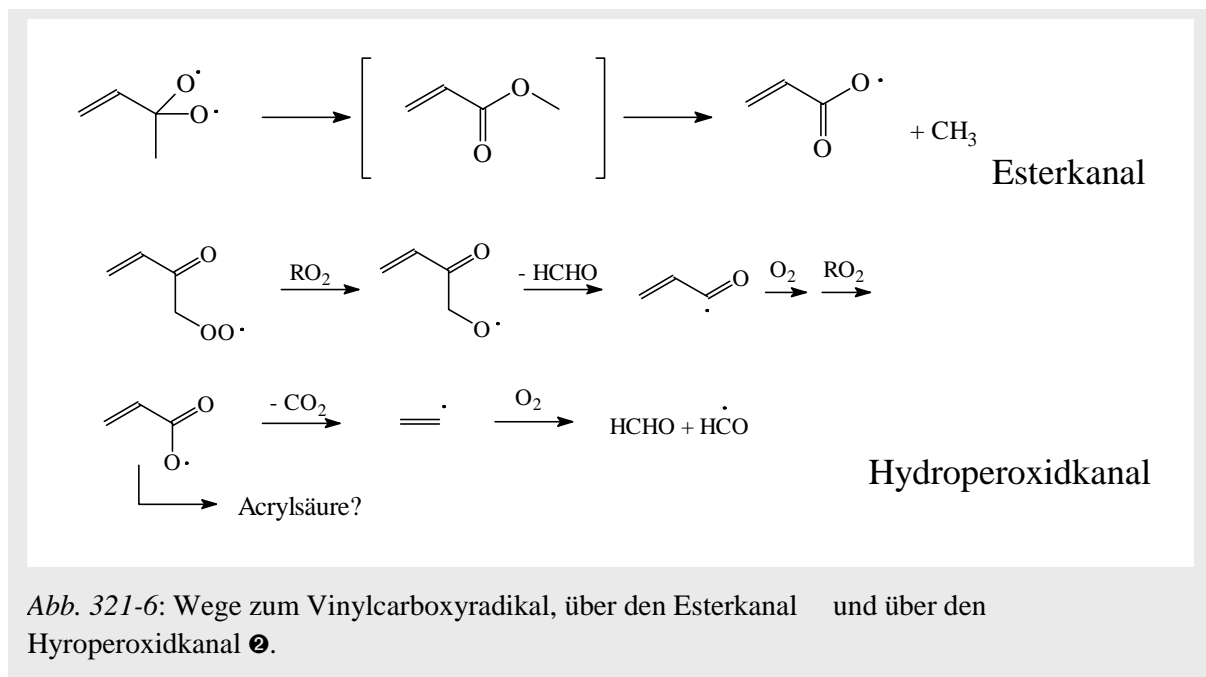
Abb. 321-5: Zerfall des Carbonyloxids der substituierten Doppelbindung MVKO₂ als Vorläufer für Acrylsäure. Anteil der Reaktionswege gemäß MCM.

Unter atmosphärischen Bedingungen reagiert das stabilisierte Criegee Intermediat primär mit Wasser zu einem Hydroxihydroperoxid. Dieses kann keine Säure bilden sondern stabilisiert sich unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid zum Methylvinylketon nach R 133-2. Die Acrylsäurebildung wird über die Reaktion des Vinylcarboxyradikals mit Wasser erklärt ❶:



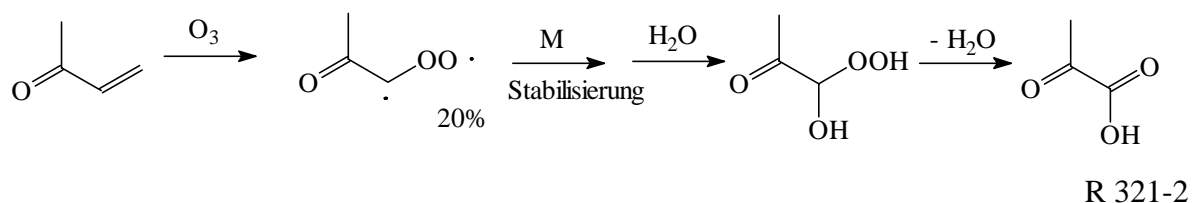
Die Bildung des Vinylcarboxyradikals ist auf zwei Wegen möglich, zum einen über den Ester-Kanal , zum anderen über den Hydroperoxidkanal ❷❸. Allerdings wird für den weiteren Reaktionsweg des Radikals keine Reaktion mit Wasser unter OH-Bildung, sondern ein Zerfall angenommen, wie in Abb. 321-6 gezeigt.

- ❶ Chien et al., 1998
- ❷ Atkinson, 1997
- ❸ Aschmann u. Atkinson, 1994

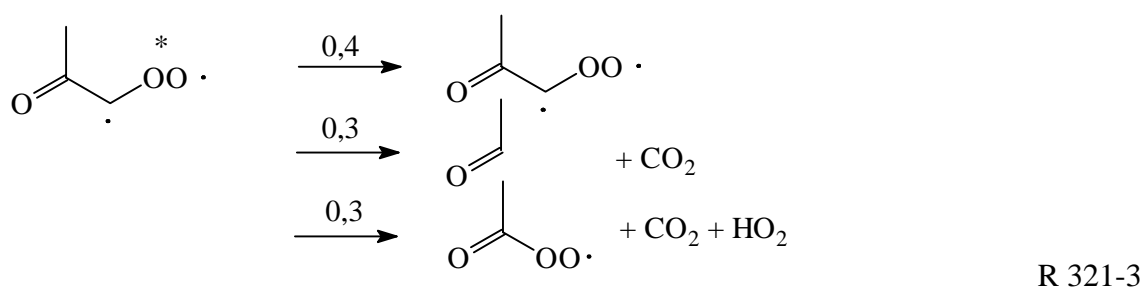


3.2.1.4 Brenztraubensäure (pyruvic acid)

Brenztraubensäure ist eine der wenigen wichtigen Carbonsäuren, deren Abbau in der Atmosphäre vorwiegend photolytisch erfolgt, da die Verbindung langwellig des strahlungsfilernden Ozons absorbiert ③. Die Bildung der Säure lässt sich nicht direkt aus primären Reaktionen erklären. Ein möglicher Bildungsweg ist die Ozonolyse von Methylvinylketon, an die sich eine Reaktion des stabilisierten CI mit Wasser anschließt ④⑤⑥⑦.



Es werden die folgenden Raten für das angeregte CI angenommen ⑤:



Grosjean et al. ⑥ haben Pyruvat als Produkt der Ozonolyse von Methylvinylketon mit einer Ausbeute von 5% nachgewiesen. In dieser Arbeit konnte dies nicht bestätigt werden. Die Ausbeute lag weit unter 1%. In der Grosjean-Studie wurden 800-900 nmol mol⁻¹ an Alken und 60-90 nmol

- ① Chien et al., 1998
- ② Aschmann u. Atkinson, 1994
- ③ Grosjean, 1983
- ④ Jacob und Wofsy, 1988
- ⑤ Lloyd et al., 1983
- ⑥ Grosjean et al., 1993
- ⑦ Zahn, 1992

mol⁻¹ an Ozon eingesetzt. Als Radikalfänger diente Cyclohexan. Der Nachweis erfolgte als DNPH-Derivat mit HPLC und UV-Detektion.

3.3. Ozonolyse von Isoprenfolgeverbindungen

Die Ozonolyse von Isopren allein ist zu komplex, um aus der Säurebildung unmittelbar mechanistische Ableitungen zu machen. Es wurden daher in dieser Arbeit mehrere Produkte der Isoprenozonolyse mit nur noch einer Doppelbindung einer Ozonolyse unterworfen und mechanistisch diskutiert.

3.3.1 Ozonolyse von Methylvinylketon

Für die Ozonolyse von Methylvinylketon ist der Reaktionsmechanismus in Abb. 331-1 anzunehmen, der u.a. zur Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure führt.

Für das Verzweigungsverhältnis zwischen den beiden Criegee-Intermediaten bzw. primären Produkten Formaldehyd und Methylglyoxal wird eine 1:2 Aufteilung angenommen, da nach Calvert et al. (2000 S.248) das einfach substituierte Carbonyloxid bevorzugt gebildet wird. Nach Grojean et al. (1993) liegen die Ausbeuten an Methylglyoxal zwischen 80 und 90%.

Geht man davon aus, dass sich im Idealfall das stabilisierte C₁-CI quantitativ mit Wasser zum Hydroxihydroperoxid und dann zur Ameisensäure umsetzt, so ist nach Neeb et al. (1998) mit einer Ameisensäureausbeute von $0,66 \cdot 0,9 \cdot 0,54 = 36 - 49\%$ zu rechnen.

Versuchsbedingungen: Die Ozonolyse von Methylvinylketon wurde in Gegenwart von Wasser (Taupunkt: 2°C $\equiv \mu$ (H₂O) = 7,2 mmol mol⁻¹) durchgeführt. Als Radikalfänger wurden ca. 530 μ mol mol⁻¹ an Cyclohexan zugesetzt. An Ozon und Alken wurden jeweils ca. 4 μ mol mol⁻¹ eingesetzt. Abbildung 331-2 zeigt die Säurebildung und den Ozonverbrauch als Funktion der Zeit

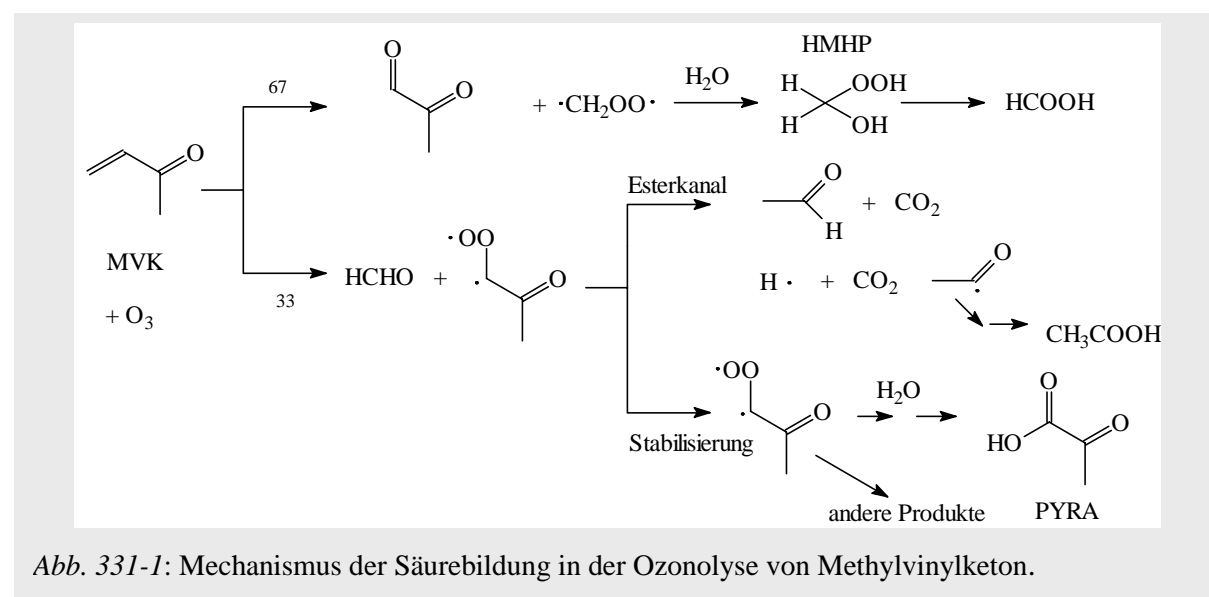
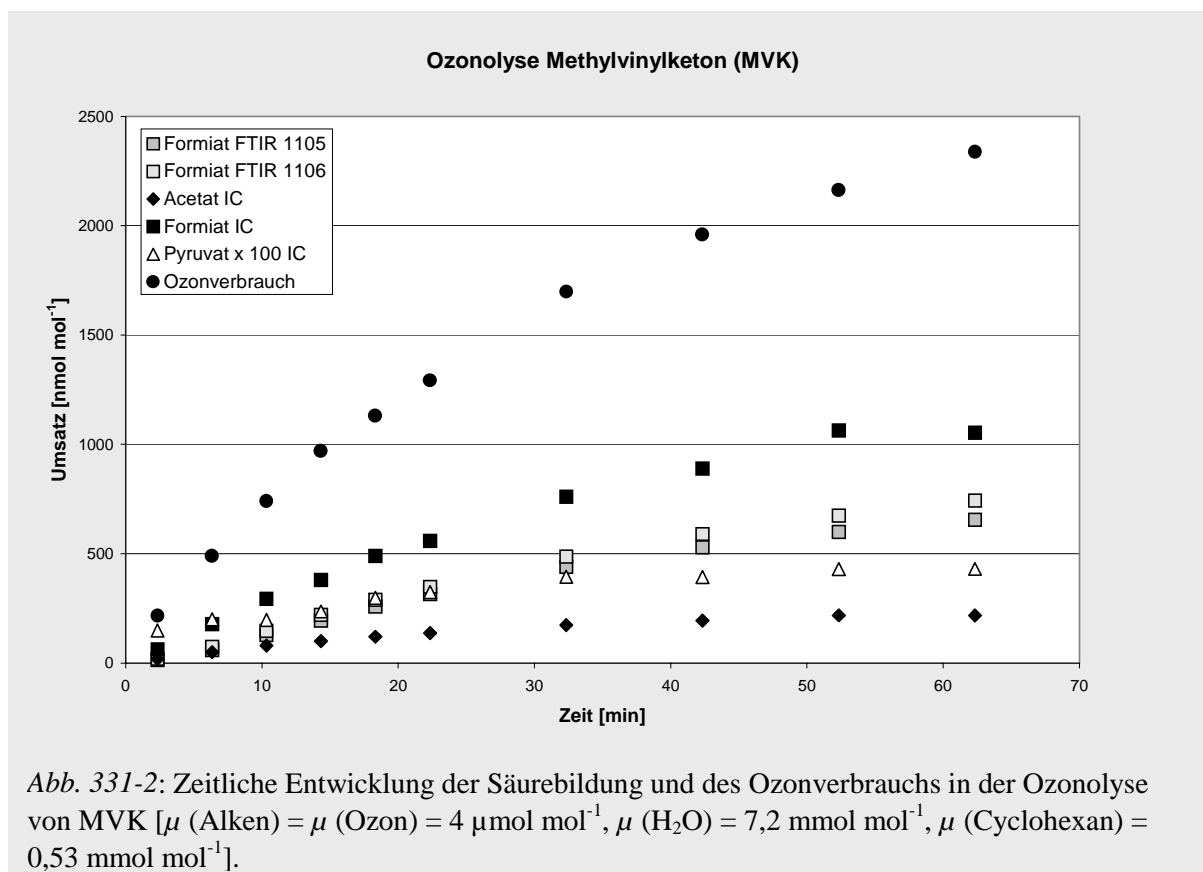
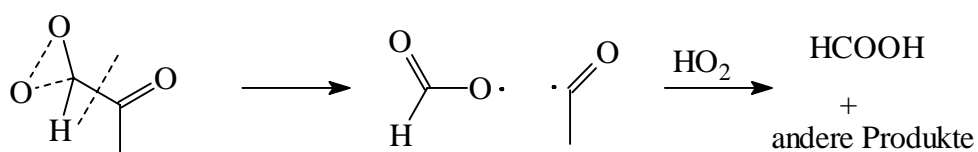


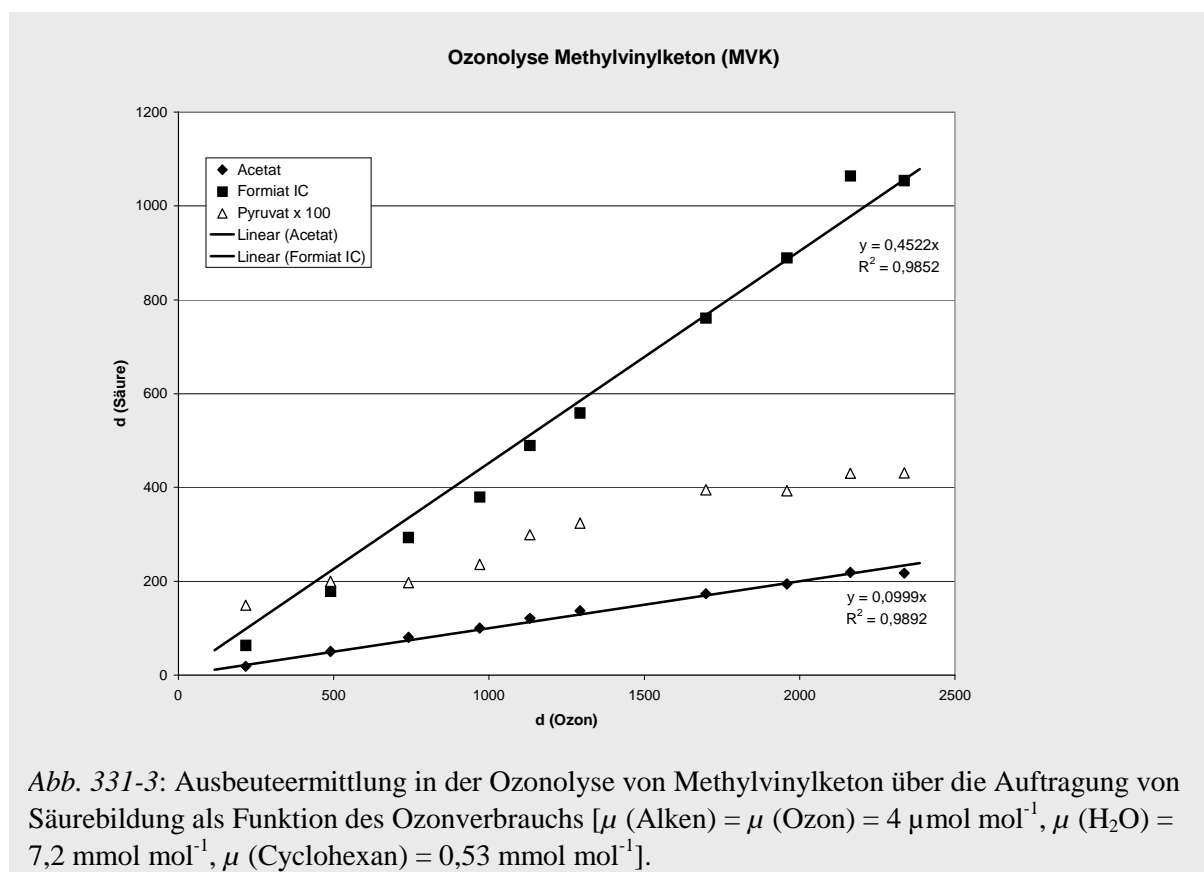
Abb. 331-1: Mechanismus der Säurebildung in der Ozonolyse von Methylvinylketon.



Zu diskutieren ist hier die Bildung von Ameisensäure, für die die Auswertung auf zwei verschiedenen Wellenzahlen des FTIR Spektrums (1105 und 1106 cm^{-1}) erfolgte, sowie durch Ionenchromatographie nach Sammlung im wässrigen Milieu. Die Werte für die FTIR-Auswertung sind erwartungsgemäß niedriger, da bei der wässrigen Sammlung metastabile Intermediate wie Hydroximethylhydroperoxid (HMHP) oder auch mögliche Addukte aus Ameisensäure und des Criegee-Intermediates (Hydroperoxialkylformiat) zu Ameisensäure zerfallen. Ameisensäure (incl. ihrer Vorläufer) wird proportional zur Abnahme von Ozon gebildet. Selbiges gilt für Essigsäure. Für die FTIR-Detektion der Ameisensäure nähert sich die Auftragung erwartungsgemäß erst im Bereich späterer Zeiten einer Proportionalität an. Es wurden die folgenden Ausbeuten gemessen: Formiat: 45% (IC), 34% bzw. 40% (FTIR), Acetat: 10,0%, Pyruvat: 0,1-0,2%. Ungewöhnlich niedrig sind die Ausbeuten für Pyruvat, dessen erste Messwerte sich nur geringfügig über der Detektionsschwelle quantifizieren ließen. Die IC-Ausbeute an Ameisensäure ist im Bereich des maximal möglichen Wertes, wenn man annimmt dass über 80% C₁-CI gebildet werden. Das fehlende Auftreten von Pyruvat ließe sich durch einen Bindungsbruch zwischen Carbonyloxid und Carbonylgruppe erklären (R 331-1). Hierdurch eventuell zusätzlich entstehende Ameisensäure hat bei der Dominanz des C₁-CI kaum noch Bedeutung.



R 331-1



Für einen solchen Bruch könnten sowohl sterische als auch elektronische Gründe eine Rolle spielen. Hinweise auf sterische Gründe geben geringe Ausbeuten der Hydroxihydroperoxide bei verzweigten Verbindungen (Tabelle 331-1). Weiteren Aufschluss kann aber nur die Untersuchung verwandter Verbindungen geben (Kap. 3.3.2 und 3.3.3)

Tabelle 331-1: Ausbeuten der Hydroxihydroperoxide verzweigter Alkene (Grossmann, 2000):

Verbindung	Hydroxihydroperoxid	Ausbeute im Feuchten [%]
Tetramethylethylen	α -Hydroxiisopropylhydroperoxid	0,2
2-Methylbuten-3-ol-2	2-Methyl-1,2-dihydroxypropylhydroperoxid	1,0
3-Methyl-1-buten	2-Dimethyl-1-hydroxypropylhydroperoxid	0,2

Literaturdaten für das Hydroxihydroperoxid aus der Methylvinylketonozonolyse liegen nicht vor. Vor diesem Hintergrund scheint die von *Grosjean et al.* (1993) gefundene Ausbeute mit 5% sehr hoch. Ursache könnte z.B. eine Oxidation von Methylglyoxal bei der Probenaufarbeitung sein.

3.3.2 Ozonolyse von Acrylsäure

Die Ozonolyse von Acrylsäure ist von Interesse, da auch hier die Ozonolyseprodukte in Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion untersucht werden können. Wie bei der Methacrylsäure (Kap. 3.3.3) ist zu beachten, dass eine Säure als Edukt vorliegt. Aufgrund der hohen eingesetzten Konzentration von μ (Acrylsäure) = $4 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und einer etwa 10^4 fach höheren Reaktionsrate der Säure mit dem CI, steht diese auch in feuchten Versuchen in Konkurrenz zu einer Reaktion des CI mit Wasser. Das Produkt aus Säure und CI, ein Hydroperoxialkylalkylat wird also eines der dominierenden Reaktionsprodukte sein. Abb. 332-1 zeigt die erwarteten Hauptwege der Produktbildung.

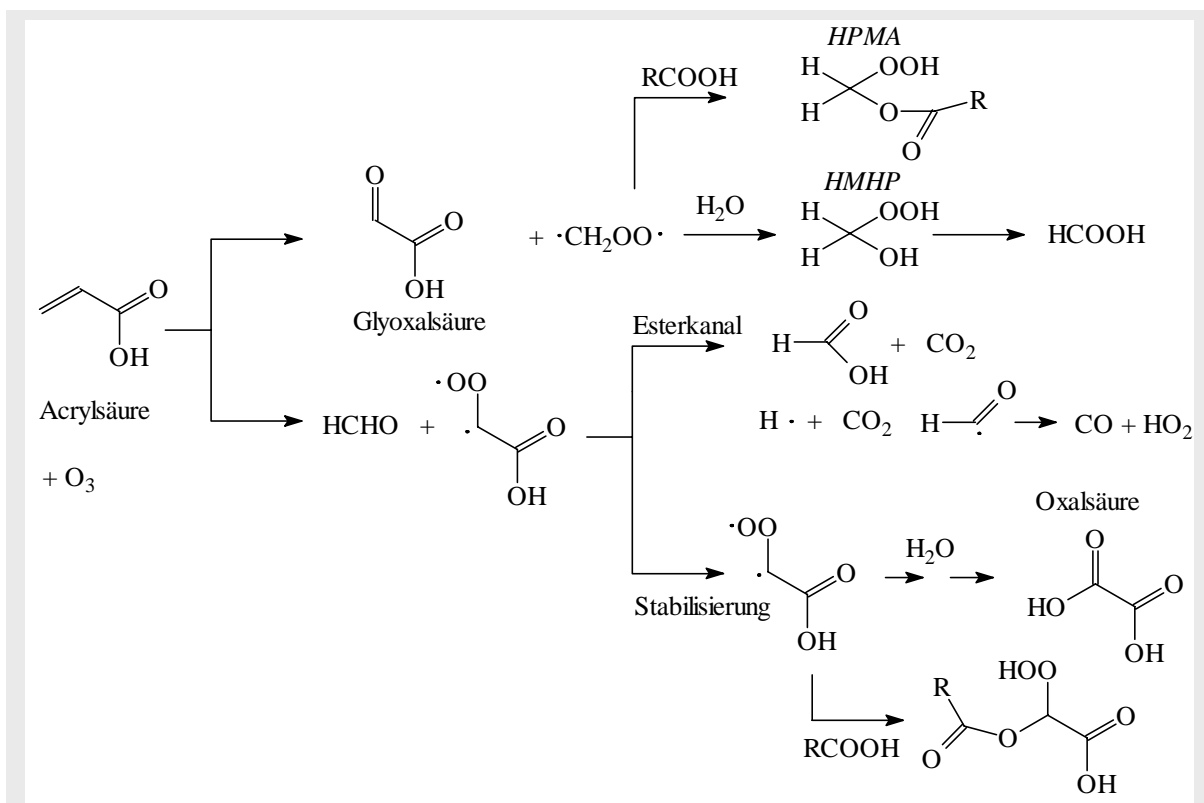


Abb. 332-1: Mechanismus der Säurebildung in der Ozonolyse von Acrylsäure.

Wider Erwarten wurde in der ionenchromatographischen Sammlung lediglich Formiat gefunden und weder Oxalat noch Glyoxylat, daher wurde auch ein trockener Versuch durchgeführt, um die Produktbildung FTIR-spektroskopisch zu verfolgen.

Versuchsbedingungen: Die Ozonolyse von Acrylsäure wurde einmal in Gegenwart von Wasser (Taupunkt: $7^\circ\text{C} \equiv \mu(\text{H}_2\text{O}) = 10,2 \text{ mmol mol}^{-1}$) und einmal im Trockenen (Restfeuchte ca. $3 \mu\text{mol mol}^{-1}$) durchgeführt. Als Radikalfänger wurden ca. $530 \text{ nmol mol}^{-1}$ an Cyclohexan zugesetzt. An Ozon wurden ca. $8 \mu\text{mol mol}^{-1}$ und an Alken ca. $4 \mu\text{mol mol}^{-1}$ eingesetzt.

Wiederholungsmessung: Das Ergebnis der Messung wurde in einer Wiederholungsmessung am Ende der Doktorarbeit reproduziert. Da Oxalat einen Dampfdruck im Bereich von ca. $3 \times 10^{-5} \text{ hPa}$ besitzt (Pankow et al., 2001), ist bei der Ozonolyse von Acrylsäure eine Nukleation

nicht auszuschließen. Die Technik der Partikelphasensammlung war aber erst am Ende dieser Arbeit verfügbar. Es zeigt sich jedoch, dass die geringen Spuren an Oxalat, die im Wiederholungsversuch gefunden wurden, ausschließlich in der Gasphase präsent waren und erst nach langer Reaktionszeit überhaupt das Detektionslimit überschritten. Mit dem DMA wurde zwar eine geringfügige Nukleation beobachtet. Die hieraus hervorgehenden Aerosolkonzentrationen von $25,5 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ liegen noch gerade im Bereich des ionenchromatographisch nachweisbaren, ergaben aber keinen Hinweis auf Oxalsäure in der Partikelphase. Glyoxylat wurde in Spuren in der Gasphase detektiert, in keiner Weise aber in den Mengen, die von einem primären Produkt zu erwarten sind.

Zur Aufklärung der Ursache wurden FTIR-Spektren analysiert, die in einem Langzeitversuch von über 3 Stunden in einem Gemisch aus 80% hochreinem Stickstoff (5.0) und 20% hochreinem Sauerstoff (3.5) durchgeführt wurden. Hiermit ist eine Ermittlung der CO und CO₂ Ausbeuten möglich. Eine Auswertung der Spektren wurde zu zwei verschiedenen Zeiten der Reaktion vorgenommen, wobei schrittweise alle bekannten Substanzen mit Referenzspektren subtrahiert wurden. Im verbleibenden Restproduktspektrum (Abb. 332-2), sind zwei weitere Hauptproduktspektren zu erwarten. Eines ist das der Addukte aus Criegee-Intermediat und Acrylsäure, welches Banden ähnlich denen des Hydroperoximethylformiates aufweisen sollte und auch tut. Für Glyoxalsäure lag nur ein Flüssigphasenreferenzspektrum vor, so dass hier keine gesicherte Aussage gemacht werden kann. In der Gasphase ist aber die Bande bei 1810 cm^{-1} mit hoher Wahrscheinlichkeit der Carbonylgruppe einer Säure zuzuordnen. Da Ameisensäure und Acrylsäure bereits subtrahiert waren, ist Glyoxalsäure eine naheliegende Verbindung. Allerdings ist auch das Addukt aus C₂-CI und Acrylsäure selbst eine Säure, so dass ein erheblicher Teil dieser Bande auch dieser Verbindung zugeordnet werden könnte.

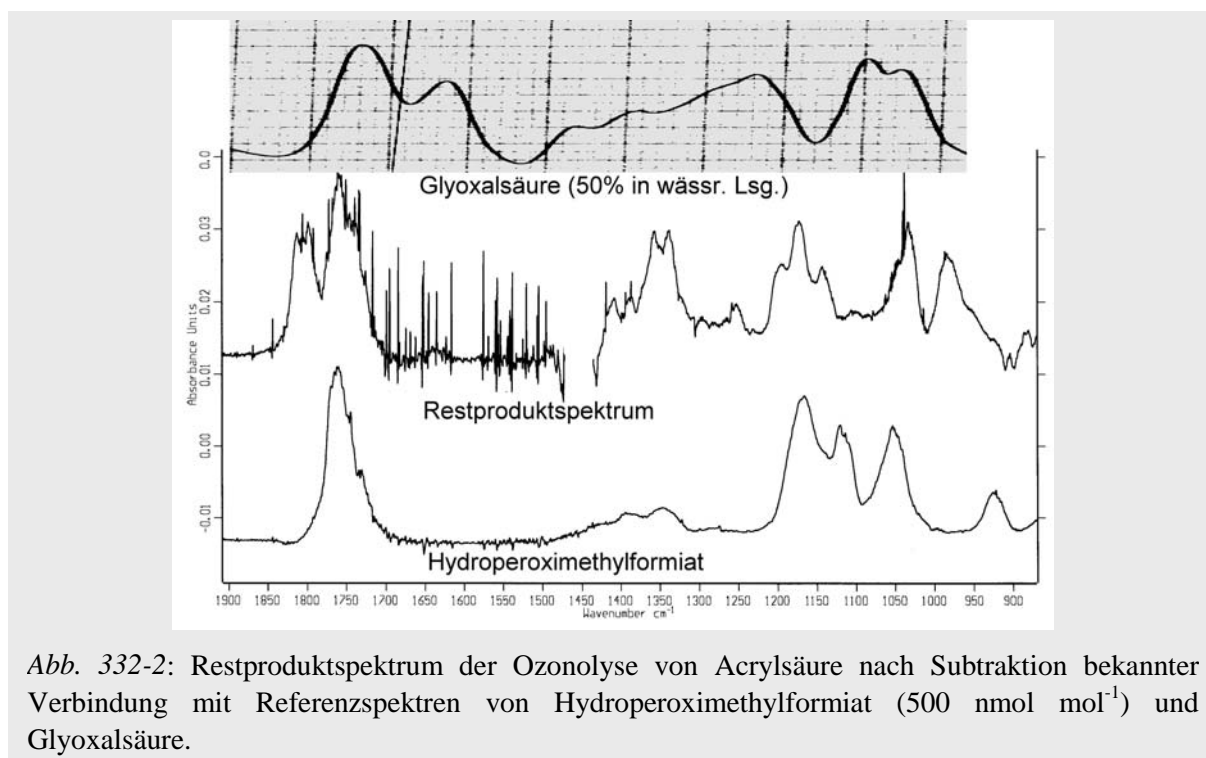


Abb. 332-2: Restproduktspektrum der Ozonolyse von Acrylsäure nach Subtraktion bekannter Verbindung mit Referenzspektren von Hydroperoximethylformiat ($500 \text{ nmol mol}^{-1}$) und Glyoxalsäure.

In Tabelle 332-1 sind die Ausbeuten nach 1h:05 und 3h:15 sowie deren Verhältnis zusammengestellt. Hierbei wird deutlich, dass mit fortschreitender Reaktionszeit, die Restproduktbanden kaum mehr zunehmen, während Ausbeuten der Zerfallsprodukte mit einem C-Atom (CO, CO₂, HCHO und HCOOH) weiterhin deutlich steigen. Die Vermutung liegt daher nahe, dass Glyoxalsäure wie auch die Hydroperoxialkylalkylate als Intermediate auftreten und noch während der Reaktionszeit in der Gasphase wieder zerfallen. Eine zweite Möglichkeit wäre der Zerfall an der Reaktorwand oder an Aerosoloberflächen. Die Ozonabnahme ist sehr wahrscheinlich deutlich überhöht, da die zugegebene Ozonmenge mit 8 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ sehr hoch war und im Verlauf der langen Reaktionszeit Wandverluste auftreten.

Tabelle 332-1: FTIR-spektroskopisch identifizierte Produkte in der Acrylsäureozonolyse unter trockenen Versuchsbedingungen

Startkonzentrationen: μ (Acrylsäure) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Ozon) = 8 $\mu\text{mol mol}^{-1}$

Verbindung	A: 1h:05	B: 3h:15	Verhältnis B : A
	Konz. nmol mol-1	Konzentration nmol mol-1	
Acrylsäure Umsatz	2000	3120	1,6
Ozon Umsatz	2210	3790	1,7
Formaldehyd	910	2270	2,5
Ameisensäure	730	1780	2,4
Kohlendioxid	780	1750	2,2
Kohlenmonoxid	200	350	1,8
Cyclohexanon	n.d.	n.d. (< 100)	
Ameisensäureanhydrid	n.d.	n.d. (< 100)	
Bande 1700-1775 cm-1			1,1
Bande 1800-1825 cm-1			1,2

Dass trotz Zugabe von Cyclohexan als Radikalfänger keine detektierbaren Mengen an Cyclohexanon entstanden sind, belegt, dass die OH-Ausbeute der Reaktion sehr gering ist. Da ein Zerfall über den Hydroperoxidkanal nicht möglich ist, ist dies zu erwarten. Ameisensäureanhydrid ist ebenso wie Oxalsäure ein Umlagerungsprodukt im Esterkanal. Auch diese Verbindung unterschreitet die Detektionsgrenze. Der Esterkanal wird folglich durch Zerfallsreaktionen dominiert. Die Bande bei 1700-1775 cm^{-1} ist vermutlich dem C₂-CI-Säure Addukt zuzuordnen, die bei 1800-1825 cm^{-1} vermutlich der Glyoxalsäure oder dem C₂-CI-Säure Addukt. Dass Glyoxalsäure (GyA) ionenchromatographisch nicht detektiert wird, läßt nur den Schluss zu, dass das Primärprodukt sich entweder nicht stabilisiert oder nach Stabilisierung während der Reaktion oder der Sammlung zerfällt. Die genaue Ursache des Zerfalls ist nicht auszumachen.

Abb. 332-3 zeigt ein mögliches Reaktionsschema, das die Ausbeuten nach gut drei Stunden Reaktionszeit erklärt. Hierbei muss beachtet werden, dass das Addukt aus CI und Acrylsäure immer noch über eine Doppelbindung verfügt. Allerdings scheint diese zusätzlich deaktiviert zu sein, wie im nachfolgenden Versuch mit Methacrylsäure gezeigt wird. Da die Hauptreaktion ohnehin schon sehr langsam ist, so dass es zu Wandverlusten von Ozon und möglicherweise auch anderen Produkten kommt, wurde die Bildung von Säureaddukten als Konkurrenz der Ozonolyse behandelt, d.h. das CI konkurriert mit Ozon um die Acrylsäure.

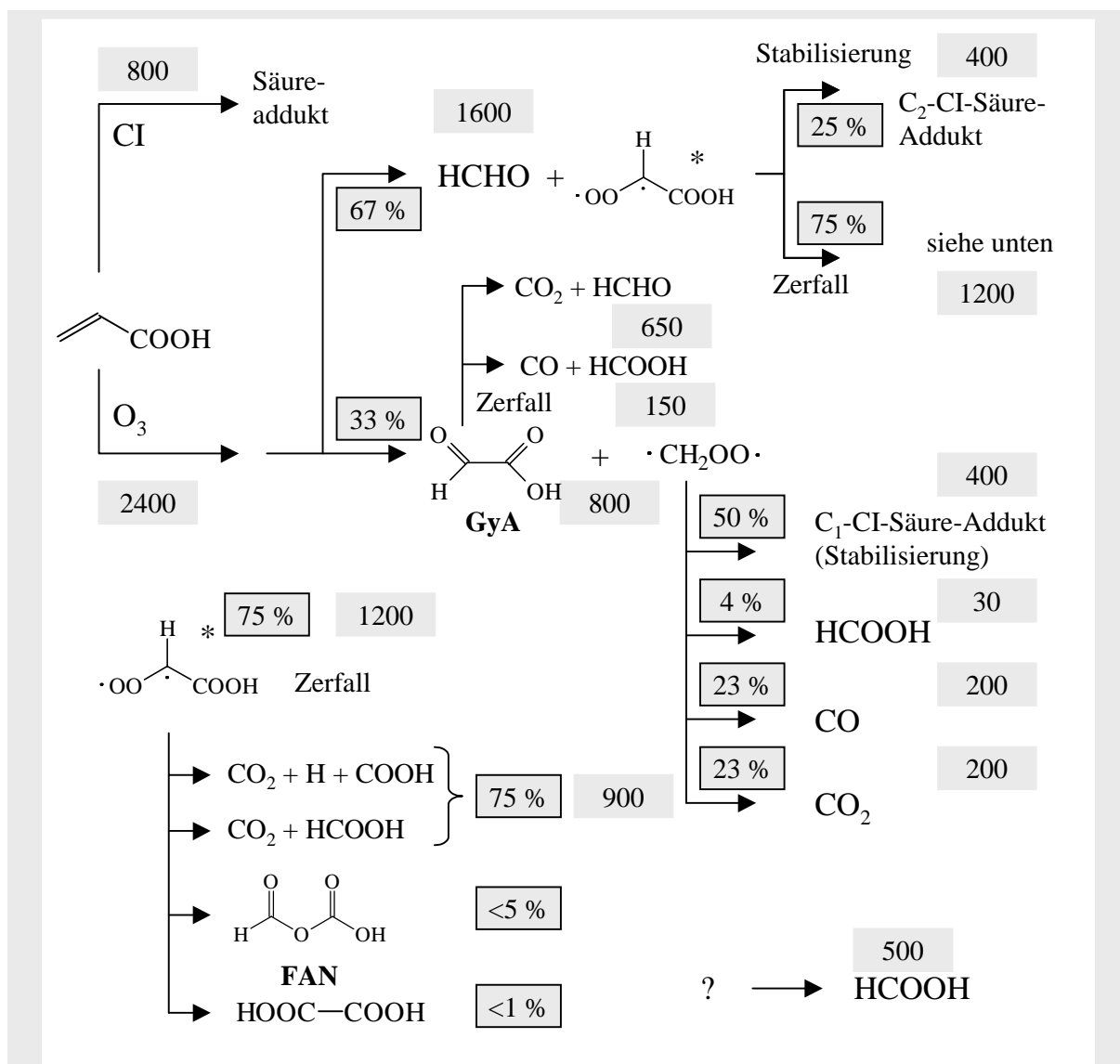
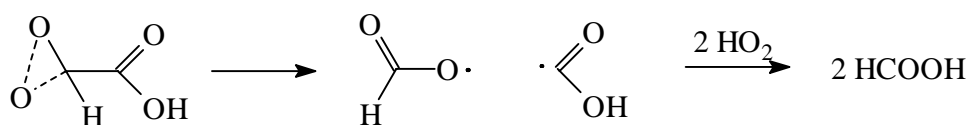


Abb. 332-3: Reaktionswege in der trockenen Acrylsäureozonolyse. Die umrahmten Kästchen geben den Prozentanteil der Reaktionswege an, die nicht umrahmten geben die Ausbeuten in nmol mol^{-1} nach 3h:15 Reaktionszeit an. Die Absolutwerte sind errechnet für eine Acrylsäureumsatz von $3200 \text{ nmol mol}^{-1}$.

Der Mechanismus zeigt weiterhin, dass eine zusätzliche Quelle für Ameisensäure fehlt. Ein denkbarer Weg, der auch in der Methacrylsäureozonolyse im folgenden Abschnitt in Betracht zu ziehen ist, ist die direkte Bindungsspaltung neben der Carbonylfunktion. Der Bindungsbruch wäre dem Esterkanal ähnlich, erfolgte aber nicht auf beiden Seiten des Criegee Intermediates, sondern nur auf der Seite der benachbarten Carbonylfunktion und auch nicht notwendigerweise unter Bildung von CO_2 . Da der Charakter des CI nicht genau definiert ist, kann ohne ab initio Rechnungen über den Zugang zu diesem Weg keine Aussage getroffen werden.



R 332-1

3.3.3 Ozonolyse von Methacrylsäure

Versuchsbedingungen: Die Ozonolyse von Methacrylsäure wurde in Gegenwart von Wasser (Taupunkt: $-4^{\circ}\text{C} \equiv \mu(\text{H}_2\text{O}) = 4,6 \text{ mmol mol}^{-1}$) durchgeführt. Als Radikalfänger wurden ca. $530 \text{ nmol mol}^{-1}$ an Cyclohexan zugesetzt. An Ozon wurden ca. $8 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ und an Alken $2 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1}$ eingesetzt. Die Messungen wurde abgesehen von Ozon nur ionenchromatographisch ausgewertet.

Da der Ozonverlust durch Wandreaktionen im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit relativ hoch war, wurden die Ausbeuten nicht auf den Ozonumsatz bezogen, der die zugegebene Menge an Methacrylsäure überschritt (siehe Abb. 333-1), sondern auf den ionenchromatographisch bestimmten Umsatz an Methacrylsäure.

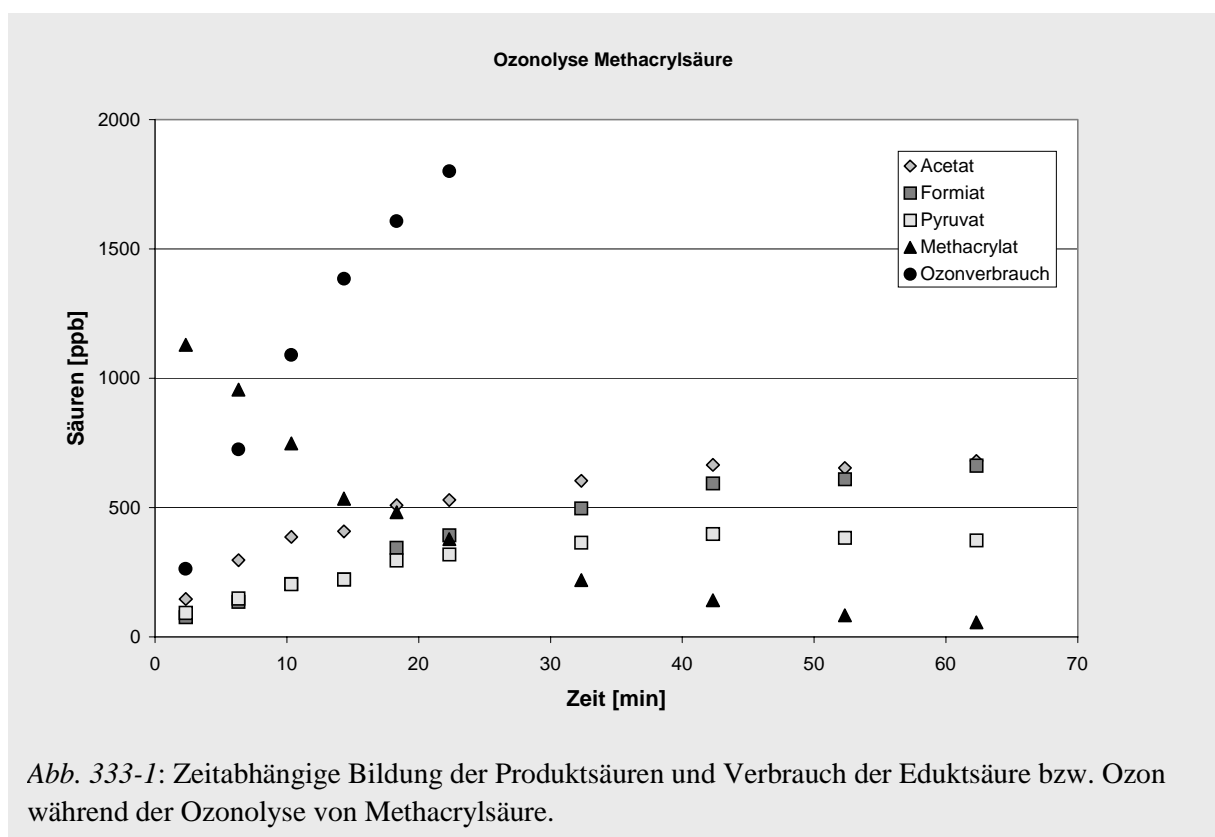


Abb. 333-1: Zeitabhängige Bildung der Produktsäuren und Verbrauch der Eduktsäure bzw. Ozon während der Ozonolyse von Methacrylsäure.

Bei der Reaktion ist zu beachten: Aufgrund eines Verhältnisses von Methacrylsäure zu Wasser von ca. 1:2000 und einer geschätzten Reaktionsgeschwindigkeit von 5000:1 bis 20.000:1 ist Methacrylsäure nicht nur der Ozonolyse unterworfen, sondern bildet zusätzlich Addukte mit den Criegee Intermediaten analog der Acrylsäure. Wenngleich es als sicher angenommen werden kann, dass das Addukt wieder zerfällt, bzw. als Addukt ozonolysiert wird und dann zerfällt, da am Ende der Reaktion die Säure nahezu vollständig umgesetzt ist, so läßt sich doch anhand der Primärproduktbildung belegen, dass eine Adduktbildung den Ozonolysevorgang verzögert. Dieser verzögerte Umsatz, in dem ein zerfallendes Produkt wieder als Edukt eingespeist wird, erschwert die Angabe prozentualer Umsätze. Dass der Umsatz verzögert erfolgt, läßt sich daraus schliessen, dass Pyruvat und Essigsäure, die

gerade am Reaktionsanfang als primäre Produkte auftreten, nicht proportional dem Methacrylsäureumsatz entstehen. Diese Proportionalität stellt sich erst wieder gegen Reaktionsende ein, wenn kaum noch Säure vorhanden ist und kaum noch CI gebildet wird. Eine solche Proportionalität erhält man aber dann, wenn man annimmt, dass ca. 30% der Methacrylsäure zunächst dem Ozonumsatz entzogen werden. In der Auftragsung Abb. 333-2 wurde die Säurebildung zunächst als Funktion des Methacrylsäureumsatzes aufgetragen, dann als Funktion des Methacrylsäureumsatzes abzüglich eines Anteiles von 30% der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Methacrylsäure.

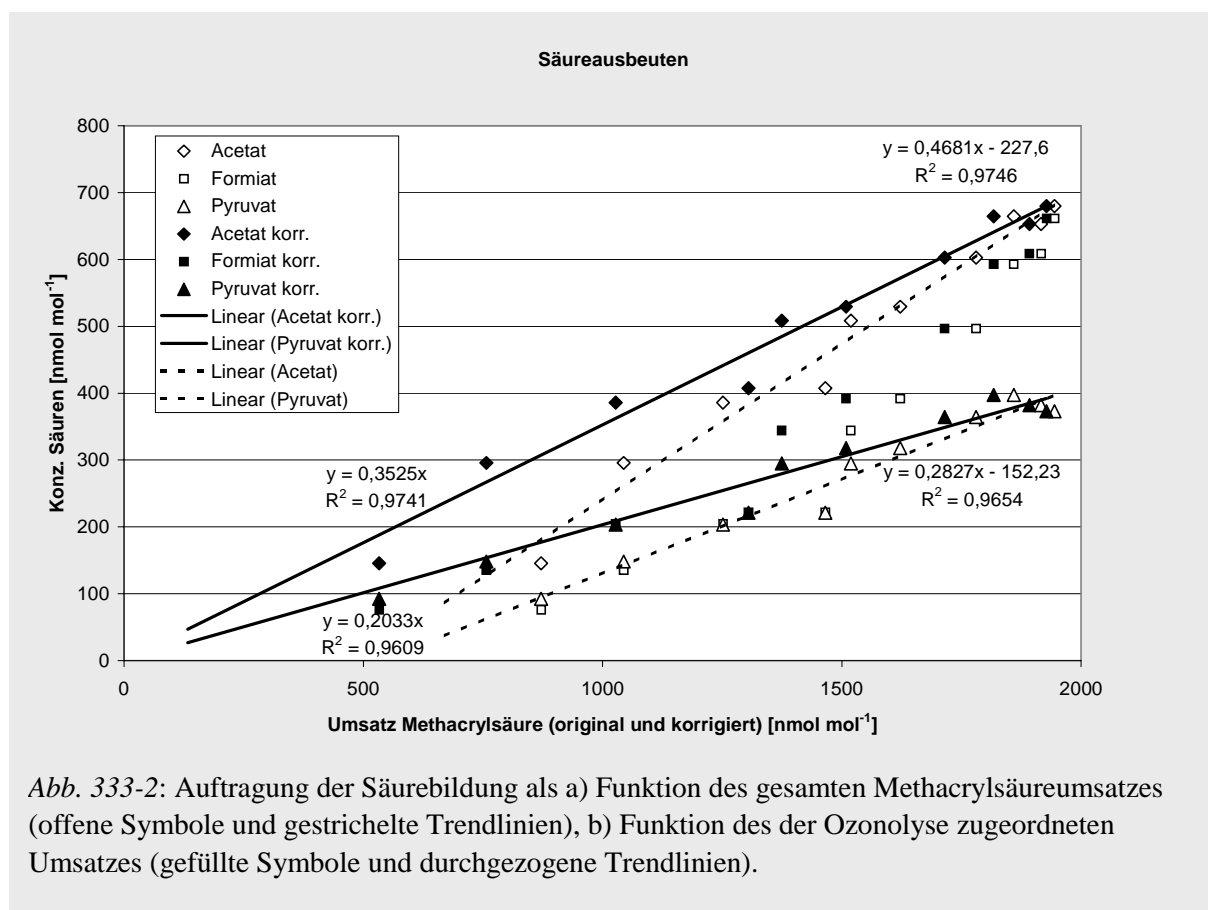
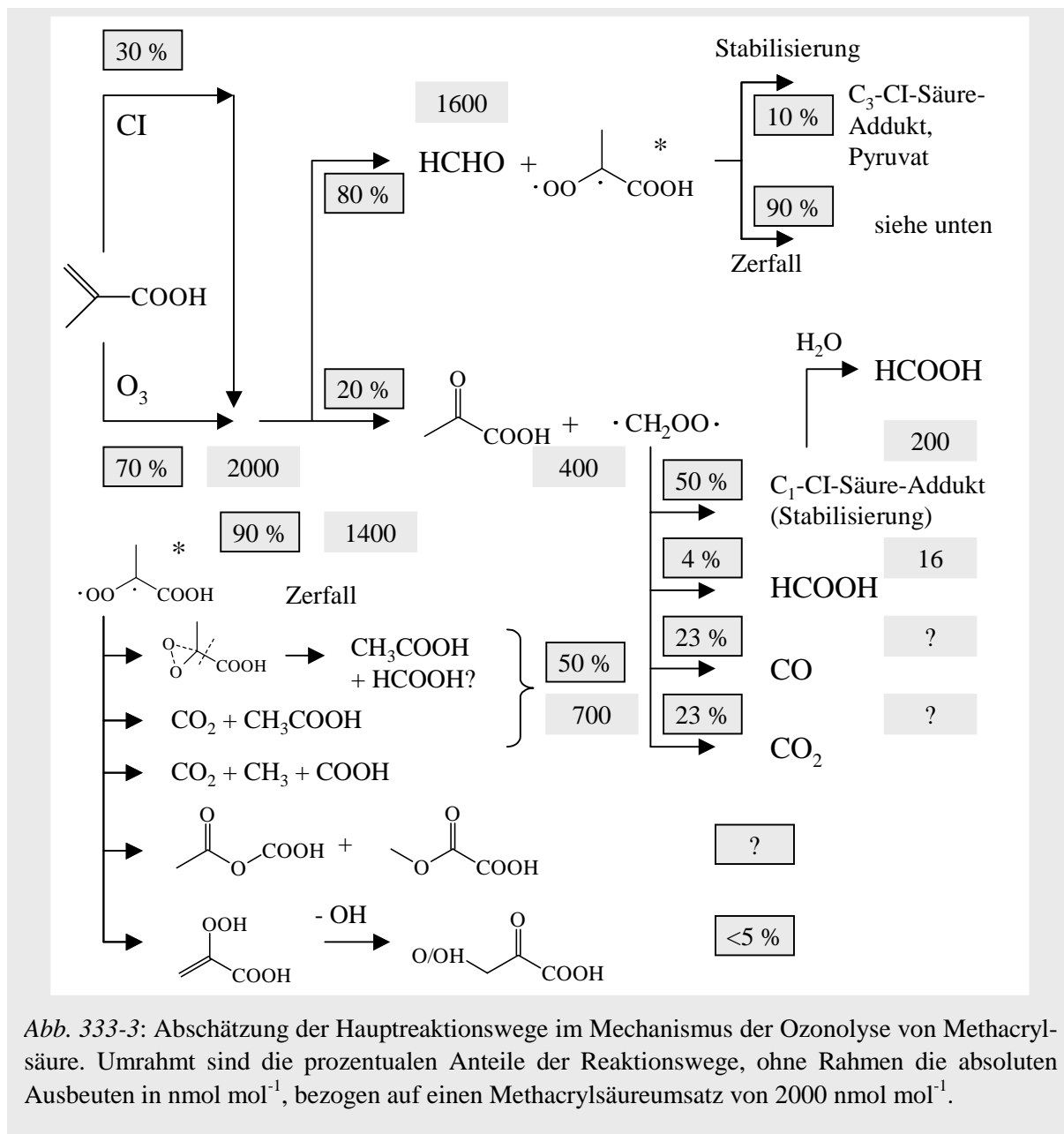


Tabelle 333-1 zeigt die aus dieser Auswertung und aus dem Endwert erhaltenen Ausbeuten an Säuren. Die Ionenchromatogramme zeigen noch zwei weitere nicht identifizierte Säurepeaks, die aber in Summe unter 50 nmol mol⁻¹, d.h. unter 2,5% der Gesamtausbeute liegen.

Tab. 333-1: Säureausbeuten der Methacrylsäureozonolyse

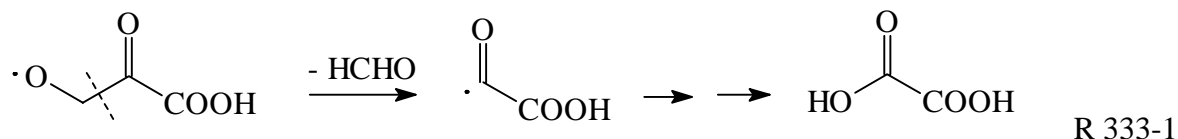
Säure	Ausbeute [%] aus Geradensteigung a)	Ausbeute [%] aus Geradensteigung b) (incl. CI Umsatz)	Ausbeute [%] aus Endwert
Acetat	47	35	33
Pyruvat	28	20	19
Formiat	nicht linear	nicht linear	> 30
andere	-	-	< 2,5



Da der Endwert, wie aus dem Zeitverlauf der Säurebildung ersichtlich, recht zuverlässig ist, kann eine primäre Adduktbildung von 30% als gute Abschätzung gelten. Pyruvat wird mit einer Ausbeute von ca. 20% als Primärprodukt aus dem Zerfall des primären Ozonids gebildet. In gleicher Menge muss das C1-Cl gebildet werden. Dieses dürfte aus sterischen Gründen aber auch aufgrund der erwarteten Instabilität des C₃-Cl primär mit der Säure Addukte bilden, die während der Sammlung im Alkalischen wieder zu Ameisensäure hydrolysieren. Etwa 10% der Säure könnte dann noch mit dem C₃-Cl Addukte bilden. Diese groben Abschätzungen allein aufgrund der Säurebildung erlauben die Skizze eines Reaktionsmechanismus wie in Abb. 333-3 dargestellt.

Während die Reaktionswege zur Ameisensäure zu vielfältig sind, um eine prozentuale Zuordnung vorzunehmen, ist die Bildung der hohen Menge an Essigsäure aus dem bisherigen mechanistischen Verständnis heraus überraschend. Methacrylsäure verfügt über ein β-H-Atom und kann daher den Hydroperoxidkanal betätigen. Dieser gilt generell als favorisiert

gegenüber dem Esterkanal. Aus diesem Reaktionsweg ist jedoch in höheren Ausbeuten eine am dritten C-Atom oxidierte Säure zu erwarten. Diese zählte dann im günstigsten Fall zu den maximal 2,5% anderer Säuren. Alternativ könnte eine Formaldehydabspaltung erfolgen. Produkt wäre unter anderem Oxalsäure (R 333-1). Diese aber wird gar nicht detektiert. Es kann daher vermutet werden, dass nicht mehr als 5% des Zerfalls über den Hydroperoxidkanal ablaufen.

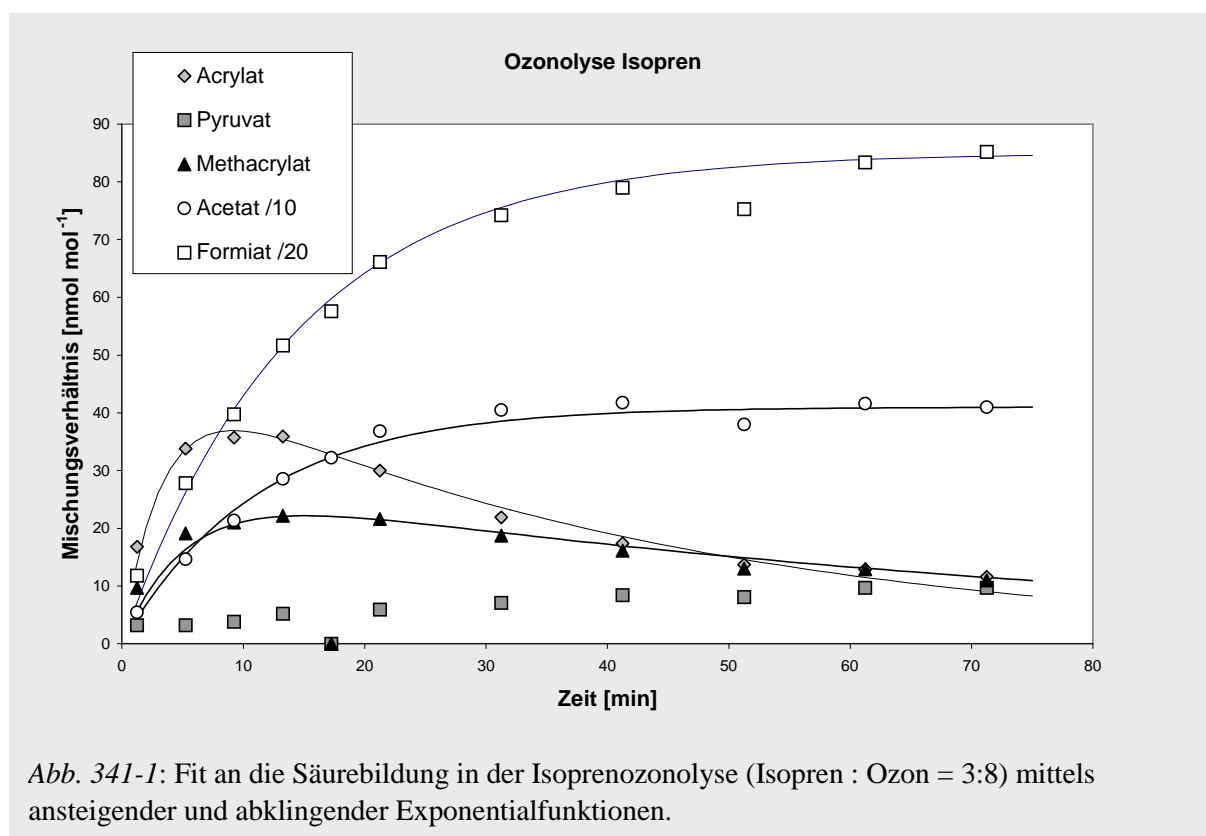


Anstelle dessen beträgt die Ausbeute an Essigsäure aus dem Zerfall ca. 50%, wenngleich sie als üblicherweise unbedeutendes Produkt nur unter CO₂-Abspaltung aus dem Esterkanal hervorgehen kann. Betrachtet man die Parallelen zu den Ozonolysen von Methylvinylketon und Acrylsäure, so muss ein Bruch der Bindung zwischen Criegee-C-Atom und Carbonylgruppe angenommen werden, wie im Mechanismus Abb. 333-3 zuoberst als Zerfallsweg beschrieben.

3.4 Ozonolyse von Isopren

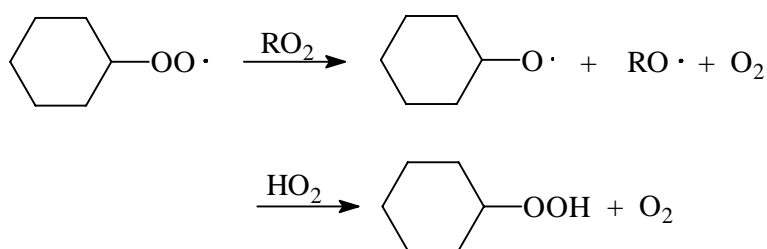
3.4.1 Isoprenozonolyse bei Ozonüberschuß

Isoprenozonolysen wurden unter verschiedenen Messbedingungen durchgeführt. Ein Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung der Acrylsäurebildung gelegt. Die Ausbeuten an Säuren variieren in Abhängigkeit von den Messbedingungen. Werden Versuche mit Ozonüberschuss durchgeführt, so werden die primären Produkte mit einer Doppelbindung wiederum ozonolysiert und man erhält einen Zeitverlauf, wie in Abbildung 341-1 dargestellt.



Versuchsbedingungen:

Versuche mit Ozonüberschuss wurden durchgeführt bei Eduktmischungsverhältnissen von $3 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Isopren und $8 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Ozon, sowohl mit Cyclohexan als OH-Radikalfänger als auch ohne. Die Versuche wurden unter feuchten Bedingungen bei Wasserdampfmischungsverhältnissen von $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 8\text{-}12 \text{ mmol mol}^{-1}$ durchgeführt. Die Zugabe von Cyclohexan führt zu einer Reduktion der Säureausbeuten von ca. 10-30% je nach Bildungsweg der Säure. Eine Ursache hierfür ist, dass die Alkylperoxiradikale aus der Cyclohexanoxidation eine Senke für HO_2 und andere Peroxiradikale sind. Diese wiederum beeinflussen die Säurebildung.



R 341-1

Die Ausbeuten der Säuren wurden im folgenden für die Reaktion ohne Radikalfänger bei μ (H_2O) = 12 mmol mol⁻¹ berechnet. Unter den gegebenen Bedingungen reagieren die ungesättigten Säuren weiter. D.h. die Ausbeute lässt sich nicht unmittelbar aus dem Zeitverlauf ablesen. Daher wurden die Funktionen durch eine ansteigende (Bildung) und eine abfallende (Verbrauch) Exponentialfunktion angefüttet. Der Grenzwert der ansteigenden Funktion wird als Ausbeute angesehen (Abb. 341-1).

Die sich hieraus ergebenden Ausbeuten an Säure sind in Tabelle 341-1 angegeben. Die Angabe einer prozentualen Ausbeute ist problematisch. Zum einen unterliegt Ozon Verlusten durch Zerstörung an der Wand und den Absaugvorgang, Isopren andererseits wird zusätzlich durch Reaktionen mit OH abgebaut. Die OH-Ausbeute ist mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Nimmt man einen Wert von $0,68 \pm 0,15$ an (Paulsen et al., 1992), so werden nur 960 von 3000 nmol mol⁻¹ mit Ozon umgesetzt. Die Ausbeuten wurden im folgenden auf diesen Wert bezogen. Hierbei ist aber zum einen die große Unsicherheit zu beachten, zum anderen, dass auch die OH-Reaktion Quelle für manche Säuren sein kann.

Tabelle 341-1: Säureausbeuten für die Ozon-Isoprenreaktion. μ (Ozon) = 8 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Isopren) = 3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ bei feuchten Bedingungen, Radikalfänger: Cyclohexan

Säure	Absolutausbeute [nmol mol ⁻¹]	Ausbeute bezogen auf Isopren
Ameisensäure	1700	177 %
Essigsäure	410	43 %
Acrylsäure	50	5,2 %
Methacrylsäure	29	3,0 %

3.4.2 Acrylsäurebildung bei Isoprenüberschuss

Im Folgenden wurde versucht, Aussagen über den Bildungsweg der Acrylsäure aus der Ozonolyse zu gewinnen. Gemäß Abb. 321-6 ist eine Acrylsäurebildung über den Hydroperoxidkanal und über den Esterkanal denkbar. Die Bildung über den Hydroperoxidkanal erfordert, dass Intermediate mit Peroxiradikalen reagieren. Dies gilt für den Esterkanal nicht.

In drei Vergleichsversuchen wurde daher die Bildung von Peroxiradikalen unter sonst identischen Messbedingungen über die Zugabe des Radikalfängers gesteuert.

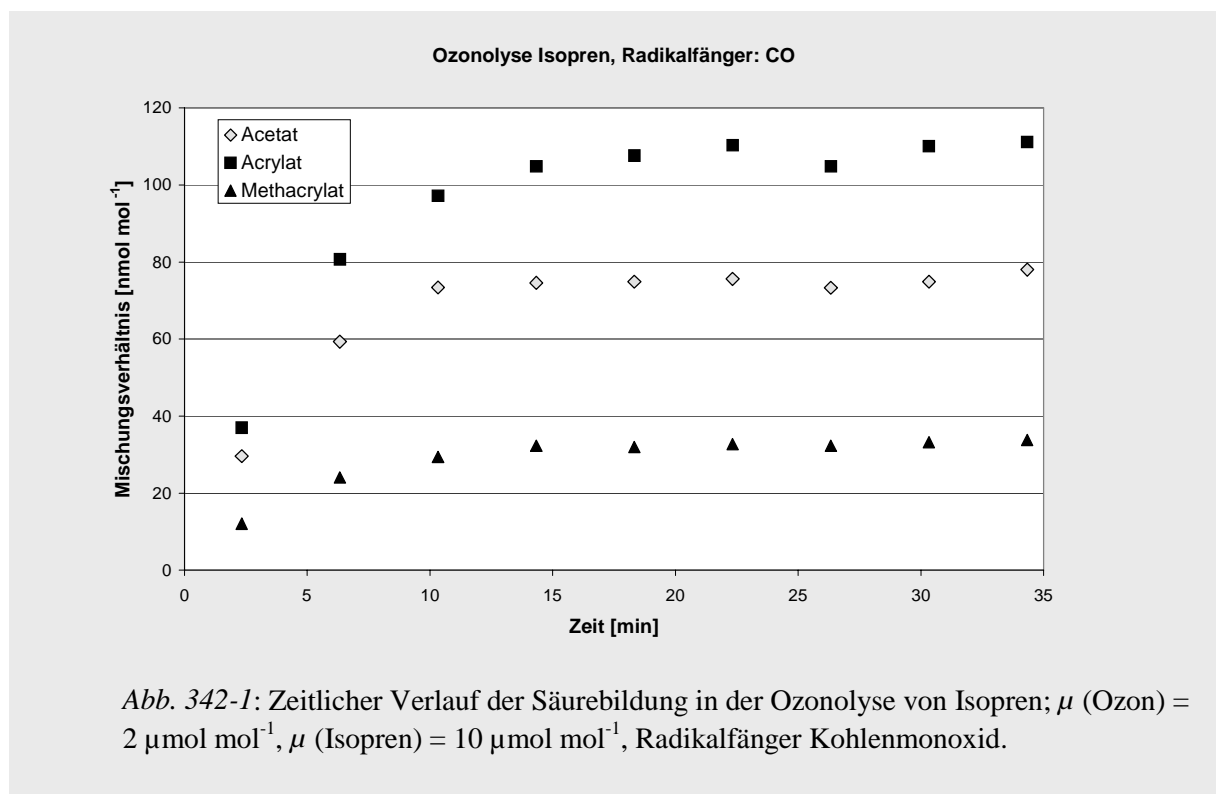
Versuchsbedingungen: Es wurden $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Isopren und $2 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Ozon eingesetzt bei trockenen Reaktionsbedingungen (Restwassergehalt ca. $3 \mu\text{mol mol}^{-1}$). Proben wurden innerhalb der ersten halben Stunde mit einer Zeitauflösung von 4 min genommen. Als Radikalfänger wurden zugesetzt:

- a) $530 \mu\text{mol mol}^{-1}$ Cyclohexan
- b) kein Radikalfänger
- c) 68 mmol mol^{-1} Kohlenmonoxid

Im Falle der Cyclohexanzugabe ist gemäß R 341-1 zu erwarten, dass dem System Peroxiradikale entzogen werden. Wird kein Radikalfänger zugegeben, so reagieren die OH Radikale primär mit dem im Überschuss vorliegenden Isopren. Wird Kohlenmonoxid als Radikalfänger eingesetzt, so werden gemäß Reaktion R 342-1 in verstärktem Maße Peroxiradikale gebildet.



Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist der Isoprenüberschuss hinreichend hoch, so dass ein Abbau der ungesättigten Säuren durch Ozonolyse nahezu nicht mehr erfolgt, wie der Zeitverlauf in Abb. 342-1 belegt.



Die bestimmten Ausbeuten bezogen auf den Ozonumsatz zeigt Tabelle 342-1.

Tabelle 342-1: Säureausbeuten der Isoprenozonolyse in Abhängigkeit von Radikalfängern

Säure	A (Cyclohexan) [nmol mol ⁻¹] u. [%]	B (-) [nmol mol ⁻¹] u. [%]	C (Kohlenmonoxid) [nmol mol ⁻¹] u. [%]
Formiat	358	460	>500
Acetat	68	78	76
Acrylat	62	86	110
Methacrylat	27,5	31	33
Ozonumsatz	1920	1830	1920
Formiat	18,6 %	>25,1 %	>26,0 %
Acetat	3,54 %	4,26 %	3,96 %
Acrylat	3,23 %	4,70 %	5,73 %
Methacrylat	1,43 %	1,69 %	1,72 %

In Abbildung 342-2 wurden die Ausbeuten aller Säuren auf diejenigen ohne Zugabe eines Radikalfängers normiert. Insbesondere für die Acrylsäure wird deutlich, dass nicht nur die Zugabe von Cyclohexan zu einer Verminderung der Säureausbeute führt. Vielmehr begünstigt die Einführung zusätzlicher Hydroperoxiradikale durch die Zugabe von CO die Bildung der Säure, während dies für die anderen Säuren kaum der Fall ist. Das Ergebnis der Messreihe kann folglich als Indiz aufgefasst werden, dass Acrylsäure über den Hydroperoxidkanal entsteht. Am wenigsten von der Peroxichemie abhängig ist die Methacrylsäure, deren Ursprung in der Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit ROH (in der Atmosphäre H₂O) liegt.

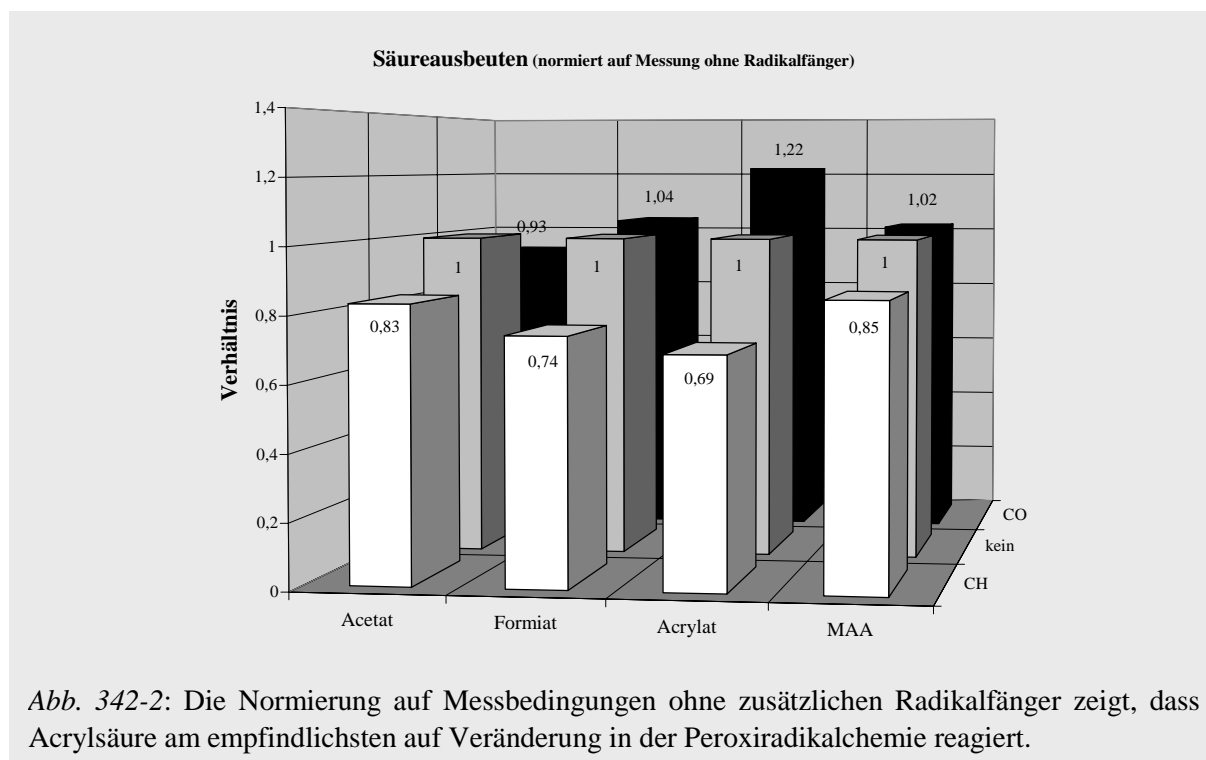


Abb. 342-2: Die Normierung auf Messbedingungen ohne zusätzlichen Radikalfänger zeigt, dass Acrylsäure am empfindlichsten auf Veränderung in der Peroxiradikalchemie reagiert.

3.5 Zusammenfassung

Die Isoprenchemie ist ein komplexes Reaktionssystem, in dem die Ausbeuten an Carbonsäuren in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängen, d.h. von der relativen Feuchte, vom Abfangen der OH-Radikale, von der Beeinflussung der Peroxichemie und von dem Verhältnis von Isopren zu Ozon, das Sekundärreaktionen bestimmt.

Da zusätzlich das Meßsystem aufgrund mehrerer Defekte unter wechselnden Bedingungen betrieben wurde, soll aus den vorliegenden Daten kein quantitativer Vorschlag für atmosphärisch relevante Säureausbeuten aus der Isoprenchemie und mögliche Verzweungsverhältnisse zusammengestellt werden, sondern lediglich auf wichtige Mechanismen geschlossen werden.

Bei den drei untersuchten Isoprenfolgeverbindungen Methylvinylketon, Acrylsäure und Methacrylsäure wurden Indizien gefunden, dass ein Carbonyloxid, das einer Carbonylgruppe benachbart ist, eine hohe Bindungsinstabilität zwischen diesen beiden C-Atomen aufweist und offenbar unabhängig von den bekannten Reaktionswegen (Hydroperoxidkanal, Esterkanal, Stabilisierung) an dieser Stelle bricht. Die Konsequenz ist, dass Verbindungen, die gemäß der gängigen Reaktionswege gebildet werden sollten, nicht oder nur in Spuren detektiert wurden, bzw. dass Produkte des Bindungsbruches in höheren Ausbeuten gefunden wurden als erwartet. Für die Ozonolyse von Methylvinylketon äußert sich dies in sehr kleinen Ausbeuten an Pyruvat (0,1 – 0,2%), bei Acrylsäure wird Oxalat gar nicht detektiert. Ameisensäure hingegen wird bei der Methylvinylketon- und Acrylsäureozonolyse ebenso in sehr hohen Ausbeuten detektiert, wie Essigsäure in der Methacrylsäureozonolyse. Abb. 351-1

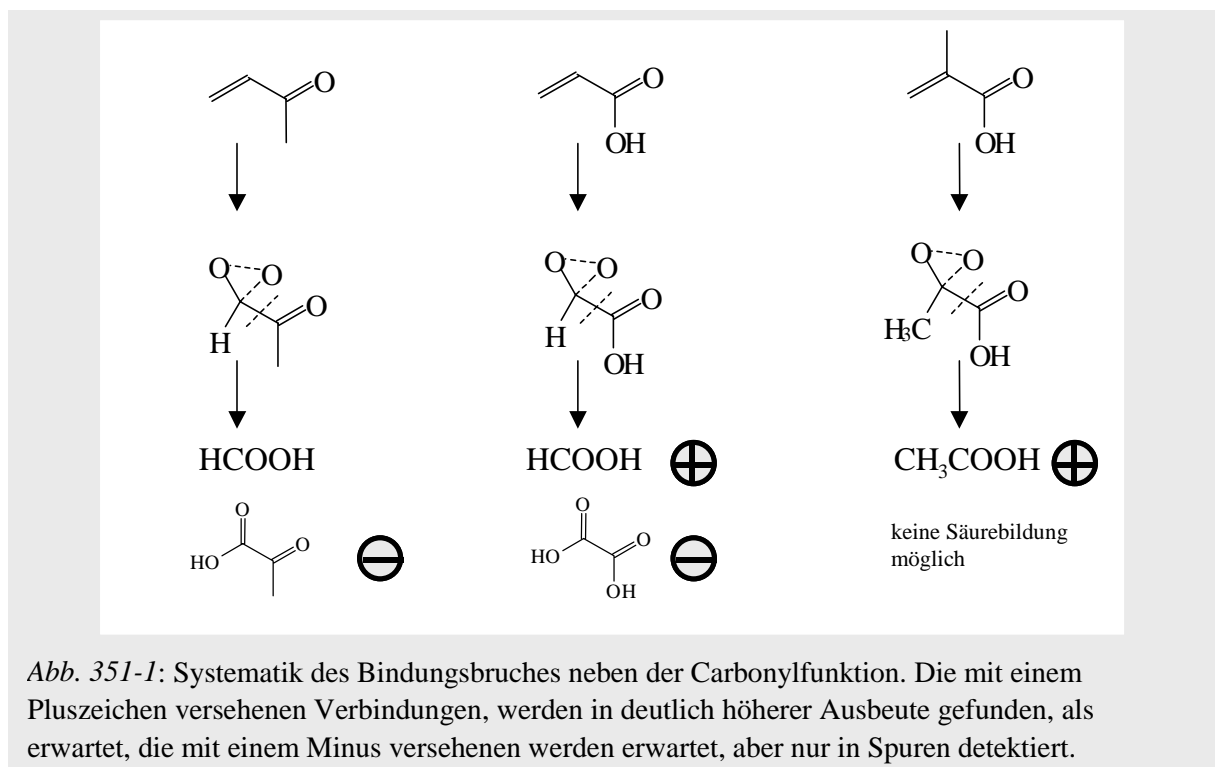


Abb. 351-1: Systematik des Bindungsbruches neben der Carbonylfunktion. Die mit einem Pluszeichen versehenen Verbindungen, werden in deutlich höherer Ausbeute gefunden, als erwartet, die mit einem Minus versehenen werden erwartet, aber nur in Spuren detektiert.

zeigt die Parallelität in den Mechanismen.

Im Fall der Acrylsäurebildung erfolgt die Abspaltung einer Kohlenstoffeinheit aus dem Hydroperoxidkanal, wie die Abhängigkeit von der Peroxiradikalkonzentration vermuten lässt. Der in der Literatur vorgeschlagene Weg hierfür erfolgt über eine Formaldehydabspaltung, sieht aber letztlich keine Säurebildung vor (*Aschmann und Atkinson, 1994*). Die Ausbeuten sind allerdings relativ hoch, so dass der Mechanismus dieses Weges an einfacheren Verbindungen überprüft werden sollte. Der direkte Vergleich mit dem Master Chemical Mechanism (MCM) zeigt, dass die Übertragung in Modelle zum einen der stöchiometrischen Laborchemie nicht gerecht wird, dass aber auch mehreren der im MCM angewandten vereinfachten Reaktionswege eine komplexere Realität gegenüber steht.

**4 Qualitative Untersuchung
einfacher Alkene**

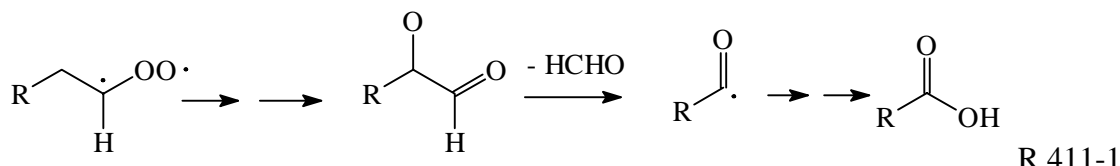
4.1 Unverzweigte terminale β -H-Alkene

4.1.1 Kettenverkürzung in der Ozonolyse unverzweigter terminaler β -H-Alkene.

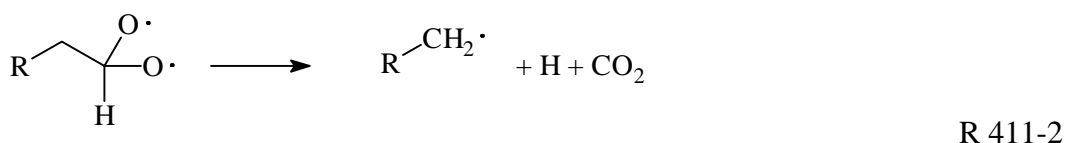
Bei den im Folgenden untersuchten Verbindungen wurde versucht, die Anzahl an möglichen Reaktionsprodukten durch Auswahl einfacher Verbindungen zu reduzieren. In einer ersten Versuchsreihe wurden unverzweigte terminale Alkene untersucht, d.h. solche Verbindungen, die zum einen keine Verzweigung an der Doppelbindung besitzen, zum anderen aufgrund des Vorhandenseins eines β -H-Atoms den Hydroxihydroperoxidkanal betätigen können. Alle Verbindungen sind vom Typ $R-CH_2-CH=CH_2$. Die bei der Ozonolyse entstehenden Criegee Intermediate $R-CH_2-CHOO$ werden hier und in den folgenden Kapiteln jeweils als C_n -CI bezeichnet, wobei n die Anzahl der C-Atome angibt. Hierauf bezieht sich auch die Nomenklatur der Carbonsäuren.

Bei derartigen Verbindungen ist zu erwarten, dass neben der Ameisensäure aus dem C_1 -CI eine Carbonsäure vom Typ $R-CH_2-COOH$ entsteht. In Anwesenheit von Wasser sollte diese Säure über das Hydroxihydroperoxid entstehen (R 133-2). In Abwesenheit von Wasser kann bei der Sammlung entweder ein Säureaddukt oder eventuell ein sekundäres Ozonid hydrolysieren, wobei Sammlungs- und Hydrolyseeffizienz für letzteres nicht bekannt sind. Eine Bildung anderer Säuren kann nur mit einer Verkürzung der Kohlenstoffkette einhergehen. Hierbei ist entweder eine CO_2 -Abspaltung über den Esterkanal oder eine Formaldehydfreisetzung im Hydroperoxidkanal denkbar.

Hydroperoxidkanal:

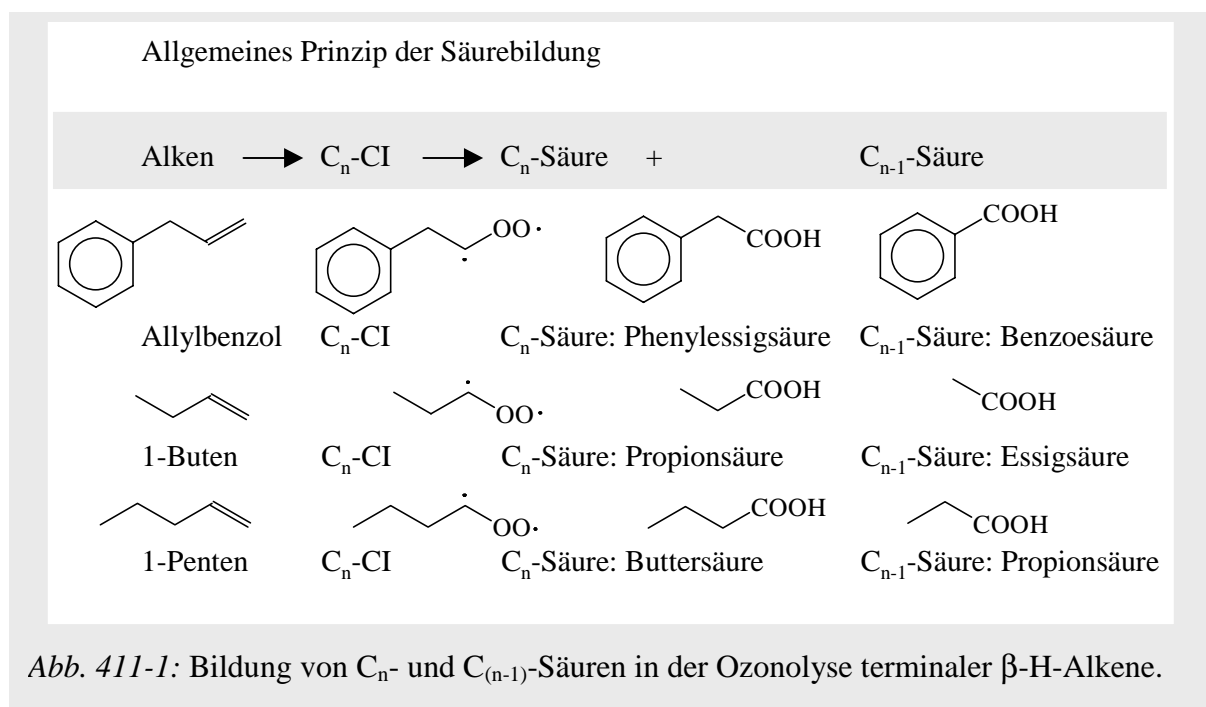


Esterkanal:



Während jedoch die Produkte aus dem Esterkanal nicht ohne weitere Oxidation (z.B. durch OH) zu einer $C_{(n-1)}$ -Säure reagieren können, ist auch die Säurebildung aus dem Carbonylradikal umstritten. *Aschmann und Atkinson* (1994) nehmen einen Zerfall unter CO_2 -Abspaltung an. Im Vorgriff auf das nächste Kapitel sei aber schon hier erwähnt, dass die grundlegendere Voraussetzung einer Formaldehyd-Freisetzung nicht erfüllt ist. Vielmehr werden bei der Ozonolyse von *trans*-4-Octen etwa 5% Propionsäure gefunden, die Formaldehydausbeute liegt jedoch bei <1%.

An terminalen Alkenen wurden 1-Buten, 1-Penten und Allylbenzol untersucht. Für alle drei Verbindungen wurde neben Ameisensäure die um ein C-Atom verkürzte Säure, im folgenden als $C_{(n-1)}$ -Säure bezeichnet, gefunden. Eine Übersicht zeigt Abbildung 4.1.1.



4.1.2 Ozonolyse von Allylbenzol

Mit Allylbenzol wurde eine Modellverbindung des Typs $R-CH_2-CH=CH_2$ untersucht, bei dem zum einen der Phenylrest R eine inerte Gruppe ist. Zum zweiten ist eine ionenchromatographische Separierung der drei entstehenden Säuren Benzoesäure, Phenyllessigsäure und Formiat leichter möglich als für die Produkte kleiner n-Alkene. Eine entsprechend eindeutige Aussage läßt sich gewinnen, über die Entstehung von C_n - und $C_{(n-1)}$ -Säuren.

Versuchsbedingungen:

Da Reaktionskonstanten von Allylbenzol mit Ozon nicht bekannt sind, wurde in einer Voruntersuchung bei μ (Allylbenzol) $\approx \mu$ (Ozon) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ unter trockenen Bedingungen ermittelt, dass die Zeit für einen angestrebten vollständigen Umsatz relativ lang ist. Um letzteren dennoch zu erzielen, wurde in zwei weiteren Messungen ein hoher Ozonüberschuss zugegeben bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cyclohexan als Radikalfänger. μ (Cyclohexan) = 530 $\mu\text{mol mol}^{-1}$. μ (Allylbenzol) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ wurden unter ebenfalls trockenen Bedingungen zu

- a) μ (Ozon) = 8,7 $\mu\text{mol mol}^{-1}$
- b) μ (Ozon) = 14,3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$

hinzugefügt.

In Abb. 412-1 ist der zeitliche Verlauf der Säureentwicklung dargestellt. Ausreißer wie Wert 6 in der Messung mit 14,3 ppm O_3 beruhen auf technischen Fehlern. Sie treten dann auf,

wenn der Autosampler die Probe nicht vollständig aufnimmt. Der Wert ist gleichmäßig für beide Substanzen zu niedrig.

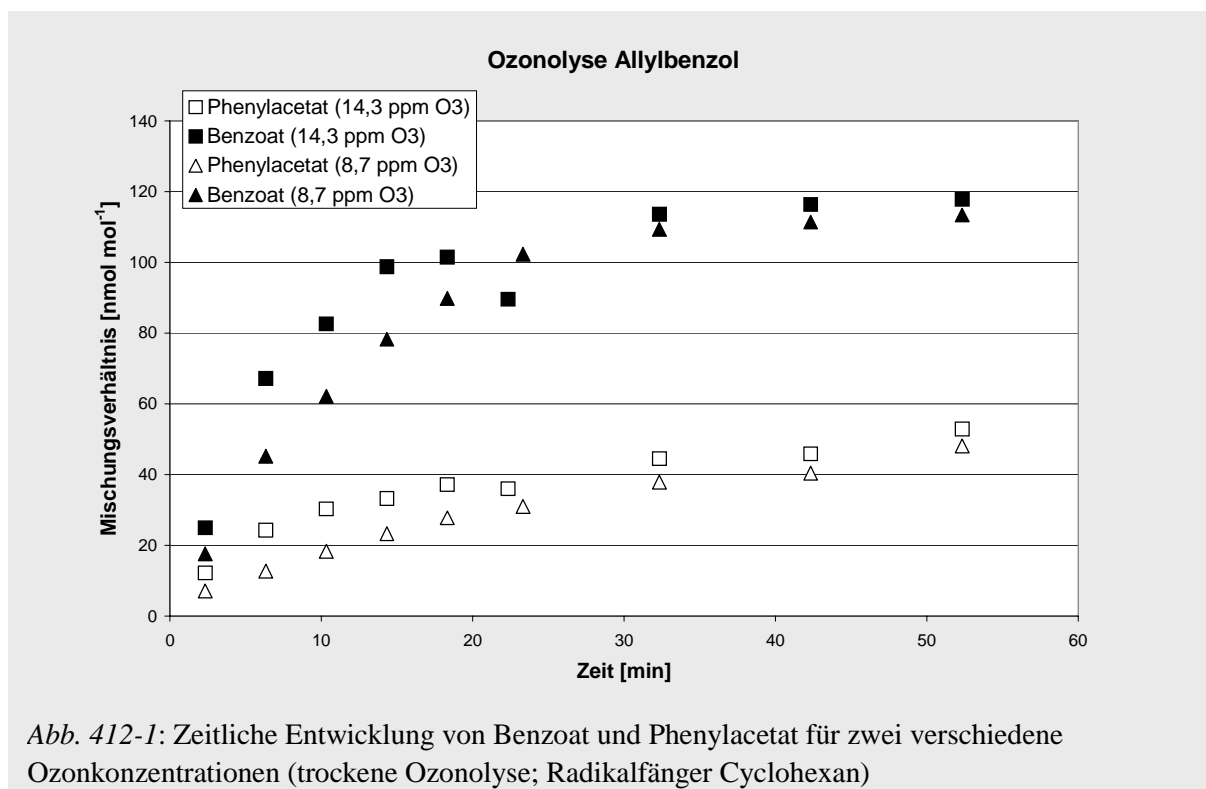


Abb. 412-1: Zeitliche Entwicklung von Benzoat und Phenylacetat für zwei verschiedene Ozonkonzentrationen (trockene Ozonolyse; Radikalfänger Cyclohexan)

Ein an Allylbenzol erstmals gemessenes und bei den in der Folge vermessenen Substanzen immer wieder festgestelltes Muster ist, dass die $C_{(n-1)}$ -Säure in der Regel in höherer Konzentration auftritt als die C_n -Säure. Als grober Richtwert kann ein Faktor von zwei dienen. Tabelle 412-1 zeigt die gemessenen Konzentrationen an Formiat, Benzoat und Phenylacetat.

Tabelle 412-1: Säureausbeuten – Ozonolyse von Allylbenzol bei zwei verschiedenen Ozonkonzentrationen, Ausbeuten sind bezogen auf vollständigen Alkenumsatz.

Messung 1: μ (Ozon) = 8,7 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, Messung 2: μ (Ozon) = 14,3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$

Säure	absolut Messung 1 [nmol mol ⁻¹]	Prozent Messung 1 [%]	absolut Messung 2 [nmol mol ⁻¹]	Prozent Messung 2 [%]
Formiat	600	15	560	14
Benzoat	112	2,8	117	2,9
Phenylacetat	>48	>1,2	>46	>1,2
Δ Alken	4000		4000	

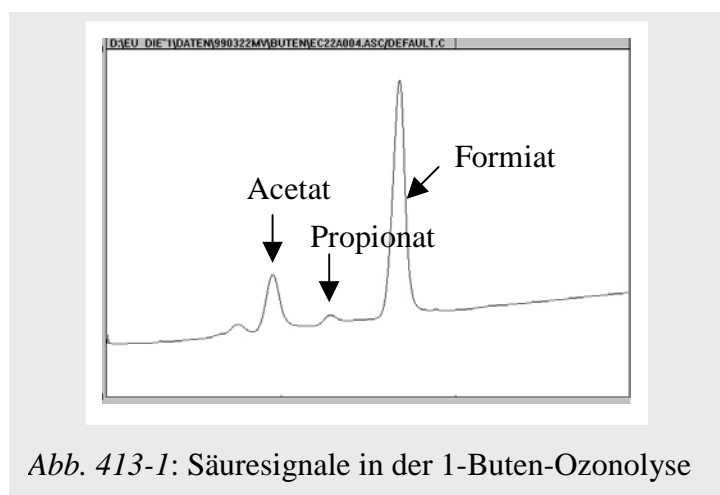
4.1.3 Ozonolyse von 1-Buten

Die Ozonolyse von 1-Buten wurde nicht im Rahmen einer zeitaufgelösten Messung untersucht. Vielmehr wurde nur eine Probe am Ende einer Ozonolyse vermessen, die die Daten einer Hydroxihydroperoxidmessung ergänzen sollte (Grossmann, 2000). Es wurden bei feuchten und trockenen Bedingungen die folgenden Ausbeuten ermittelt:

C_(n-1)-Säure: Essigsäure trocken: 3,4% feucht: 8,1%

C_n-Säure Propionsäure trocken: 0,7% feucht: 1,6%

Die Ausbeute für Essigsäure im Feuchten könnte zu hoch geschätzt sein, da die Säure oft hohe Hintergrundwerte zeigt, die in diesem Fall nicht bestimmt wurden. Zuverlässiger sind die Werte im trockenen, bei denen keine Ablösung von Säuren von der Reaktorwand erfolgt. Auch in diesem Fall konnte wieder bestätigt werden, dass die C_(n-1)-Säure in höherer Ausbeute auftritt als die C_n-Säure. Abb. 413-1 zeigt den entsprechenden Chromatogrammausschnitt.



4.1.4 Ozonolyse von 1-Penten und Einfluß von OH auf die Säurebildung.

Versuchsbedingungen:

Der 1-Penten-Versuch wurde im Trockenem, μ (H₂O) < 3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, bei einem 1-Penten Überschuss, μ (1-Penten) = 10 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Ozon) = 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ durchgeführt. Es wurde kein weiterer Radikalfänger zugegeben.

In einem zweiten Versuch wurde der mögliche Einfluss der Radikalchemie auf die Oxidation von Propionaldehyd überprüft. Zu diesem Zweck wurde derselbe Reaktionsansatz gewählt. Allerdings wurden zusätzlich 10 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ Propionaldehyd vorgelegt. Somit konkurrieren 1-Penten und Propionaldehyd um die entstehenden OH-Radikale. Eine Oxidation von C_(n-1)-Aldehyden durch OH kann nicht maßgeblich sein für die Bildung von C_(n-1)-Säuren. Denn da die C_n-Aldehyde als Primärprodukte der Ozonolyse in weit höherer Ausbeute entstehen, müsste aus ihnen erheblich mehr C_n-Säure gebildet werden als C_(n-1)-Säure aus C_(n-1)-Aldehyden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vielmehr soll hier überprüft werden, ob eine mögliche Aldehydoxidation durch OH-Radikale sich überhaupt auf die Säurebildung auswirkt. Die jeweiligen Reaktionskonstanten für die OH-Reaktion stellt Tabelle 414-1 zusammen. Die OH-Ausbeute für 1-Penten wird abgeschätzt zu 0,37 (Atkinson *et al.*, 1995).

Tabelle 414-1: Reaktionskonstanten für die Reaktion von OH mit reaktiven Substanzen der Penten-Ozonolyse.

Substanz	Reaktionskonstante mit OH [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	Referenz
Formaldehyd	9,19 E-12	Atkinson et al., 1997
Propionaldehyd	2 E-11	Atkinson et al., 1997
1-Penten	3,5 E-11	Grosjean u. Williams, 1992

Gemäß einem Geschwindigkeitsverhältnis von 2 : 3,5 sollten von 2 μmol mol⁻¹ umgesetzten Alkens der folgende Anteil des Propionaldehydes durch OH oxidiert werden.

$$2 \frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}} \cdot 0,37 \cdot \frac{2}{5,5} = 0,27 \frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}}$$

Wären die Reaktionskonstanten und OH-Ausbeuten hinreichend genau und würde die Oxidation quantitativ zur Säure erfolgen, so wäre eine Mehrbildung von Propionsäure von bis zu 270 nmol mol⁻¹ möglich.

Für die Ozonolyse von 1-Penten kann die Ausbeute an Buttersäure nicht quantifiziert werden, da das Butyrat mit dem Formiat koeluiert. In den Ionenchromatogrammen sitzt ein kleines Butyratsignal auf der Flanke der großen Formiatbande, wie Abb. 414-1 zeigt. Es kann nur grob geschätzt werden, dass mehr Propionsäure gebildet wird als Buttersäure.

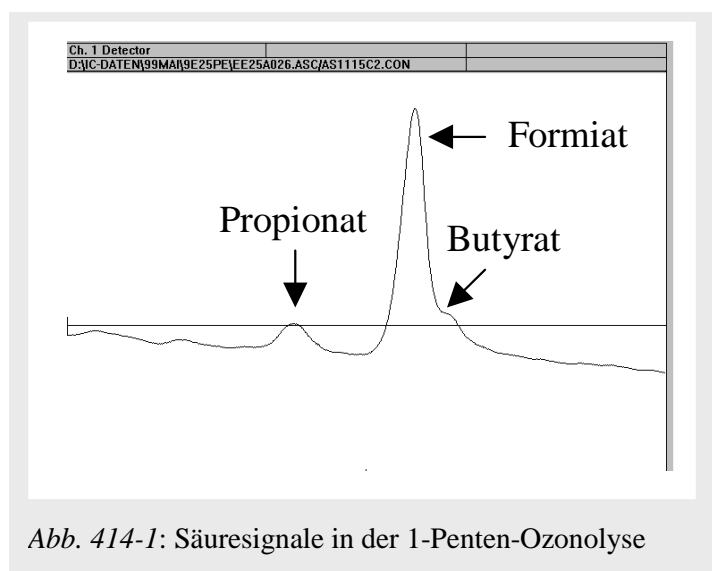


Abb. 414-1: Säuresignale in der 1-Penten-Ozonolyse

Da in beiden Versuchen das Ozon quantitativ umgesetzt wurde, wurden die Säureausbeuten aus den Endkonzentrationen der jeweiligen Messung bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 414-2.

Tabelle 414-2: Säureausbeuten und Ozonumsatz – Ozonolyse 1-Penten ohne und mit Zusatz von Propionaldehyd

Säure	absolut ohne Aldehyd. [nmol mol ⁻¹]	Prozent ohne Aldehyd. [%]	absolut mit Aldehyd. [nmol mol ⁻¹]	Prozent mit Aldehyd. [%]
Formiat	>400	>24	250	13
Propionat	60	3,5	110	5,6
Δ Ozon	1700		1950	

Es wird ersichtlich, dass die Zugabe von Propionaldehyd mit einer geringeren Bildung von Formiat verbunden ist. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Zum eine wird das C₁-CI, welches möglicherweise sonst zu Verbindungen reagiert, die im Anschluss wieder zu Ameisensäure hydrolysierbar sind, direkt als sekundäres Ozonid abgefangen. Nicht nur die Hydrolysierbarkeit des Ozonides ist nicht bekannt, auch dessen Henrykonstante läßt möglicherweise eine effiziente Sammlung nicht zu. Weiterhin könnte eine durch Propionaldehyd unterbundene Formaldehydoxidation eine Rolle spielen.

Wichtig für die weiteren Untersuchungen ist die relativ geringe Oxidation zur Propionsäure. Mit einer Mehrbildung von ca. 50 nmol mol⁻¹ entstehen nur ca. 20% der errechneten Menge. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die meisten OH-Radikale zu Reaktionsbeginn gebildet werden, wenn noch kein Aldehyd vorhanden ist, ist bei Vorliegen eines Radikalfängers bzw. Alkenüberschusses in grober Näherung auch für die C_n-Säuren nicht mit einer Erhöhung der Säureausbeuten von mehr als 10% durch OH-Oxidation der jeweiligen Aldehyde zu rechnen.

4.2. Qualitative Untersuchung symmetrischer nicht-terminaler Alkene

4.2.1 Übersicht

Die Untersuchung terminaler Alkene belegt, dass mit der Bildung von C_(n-1)-Säuren eine Klasse gebildet wird, bei der in allen untersuchten Verbindungen systematisch eine Kohlenstoffeinheit abgespalten wird. Zunächst naheliegend ist eine Formaldehydabspaltung. Da sich aber allein mittels Ionenchromatographie und FTIR-Spektroskopie die Kohlenstoffbilanz der Reaktionen nicht schließen läßt, sind terminale Alkene mit ihrer ohnehin hohen Ausbeute an C₁-Produkten (CO, CO₂, HCHO, HCOOH) nicht geeignet, weitere Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Säurebildung zu ziehen.

Im folgenden wurde daher symmetrische Alkene des Typs R-CH₂-CH=CH-CH₂-R mit nicht terminaler Doppelbindung ozonolysiert. Sie setzen keine C₁-Moleküle als Primärprodukte frei und führen aufgrund ihrer Symmetrie zudem zur Bildung von nur einem Criegee-Intermediat. Eine quantitative Untersuchung dieser Verbindungen schließt sich für lineare Verbindungen in Kapitel 6 und für Zyklen in Kapitel 7 an.

Untersucht wurden:

a) lineare Alkene:	C_(n-1)-Säure	C_n-Säure
<i>trans</i> -3-Hexen	Essigsäure (C2)	Propionsäure (C3)
<i>trans</i> -4-Octen	Propionsäure (C3)	Buttersäure (C4)
<i>trans</i> -5-Decen	Buttersäure (C4)	Valeriansäure (C5)
b) cyclische Alkene		
Cyclopenten	Bernsteinsäure (C4)	Glutarsäure (C5)
Cyclohexen	Glutarsäure (C5)	Adipinsäure (C6)
Cyclohepten	Adipinsäure (C6)	Pimelinsäure (C7)
Cycloocten	Pimelinsäure (C7)	Suberinsäure (C8)

Die in Kapitel 4.2 festgestellte Systematik konnte auch anhand dieser Verbindungen bestätigt werden. Neben Ameisensäure wurden jeweils die C_(n-1)- und C_n-Säuren detektiert.

4.2.2 Qualitative Untersuchungen linearer symmetrischer Alkene

Bei der qualitativen Untersuchung wurden allgemein folgende Feststellungen gemacht:

- Obwohl kein C₁-CI vorhanden ist, wird Ameisensäure in relativ hoher Ausbeute zwischen 5 und 10% detektiert. Die Säure wurde jedoch nur ionenchromatographisch gemessen, während sie nicht mittels FTIR-Spektroskopie zu sehen war.
- Insbesondere für höhere Konzentrationen von *trans*-5-Decen wurde eine Varianz im Verhältnis der beiden Säuren je nach Sammlungsmethode festgestellt. Das Verhältnis Valeriansäure (C5) zu Buttersäure (C4) ist in der Sammelspirale geringer als wenn die Gasphase durch eine Flüssigkeit geleitet wird. Dies deutet darauf hin, dass Valeriansäure nicht allein in der Gasphase präsent ist.
- Der Anschluss eines Partikelmessgerätes ergab, dass bei *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen bei den verwandten Mischungsverhältnissen von μ (Alken), μ (Ozon) $\geq 0,5 \mu\text{mol mol}^{-1}$ eine Nukleation erfolgt, obgleich keine Dicarbonsäuren gebildet werden können. Bereits bei *trans*-3-Hexen wurde die Nukleationsschwelle innerhalb des Bereichs der üblicherweise verwandten Mischungsverhältnisse unter $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ erreicht.

4.2.3 Qualitative Untersuchungen zyklischer symmetrischer Alkene

Bei der qualitativen Untersuchung wurden allgemein folgende Feststellungen gemacht:

- Ameisensäure wird auch bei den zyklischen Verbindungen in relativ hoher Ausbeute detektiert. Die Säure wurde wiederum ionenchromatographisch gemessen, war jedoch in verminderter Ausbeute auch mittels FTIR-Spektroskopie zu sehen.
- Für alle untersuchten Verbindungen wurde bei einem Mischungsverhältnis von μ (Alken), μ (Ozon) $\geq 0,5 \mu\text{mol mol}^{-1}$ eine Nukleation beobachtet. Erste Vorproben mit dem neu

entwickelten Partikelsammler belegen, dass erhebliche Anteile der Säureausbeute in der Aerosolphase zu finden sind.

Für lineare wie für zyklische Verbindungen sind genauere Untersuchungen des Nukleationsverhaltens in Kapitel 5 beschrieben. Die Säurebildung inklusive der Ameisensäure war Gegenstand systematischer Versuchsreihen, wie in Kapitel 6 und 7 dargelegt.

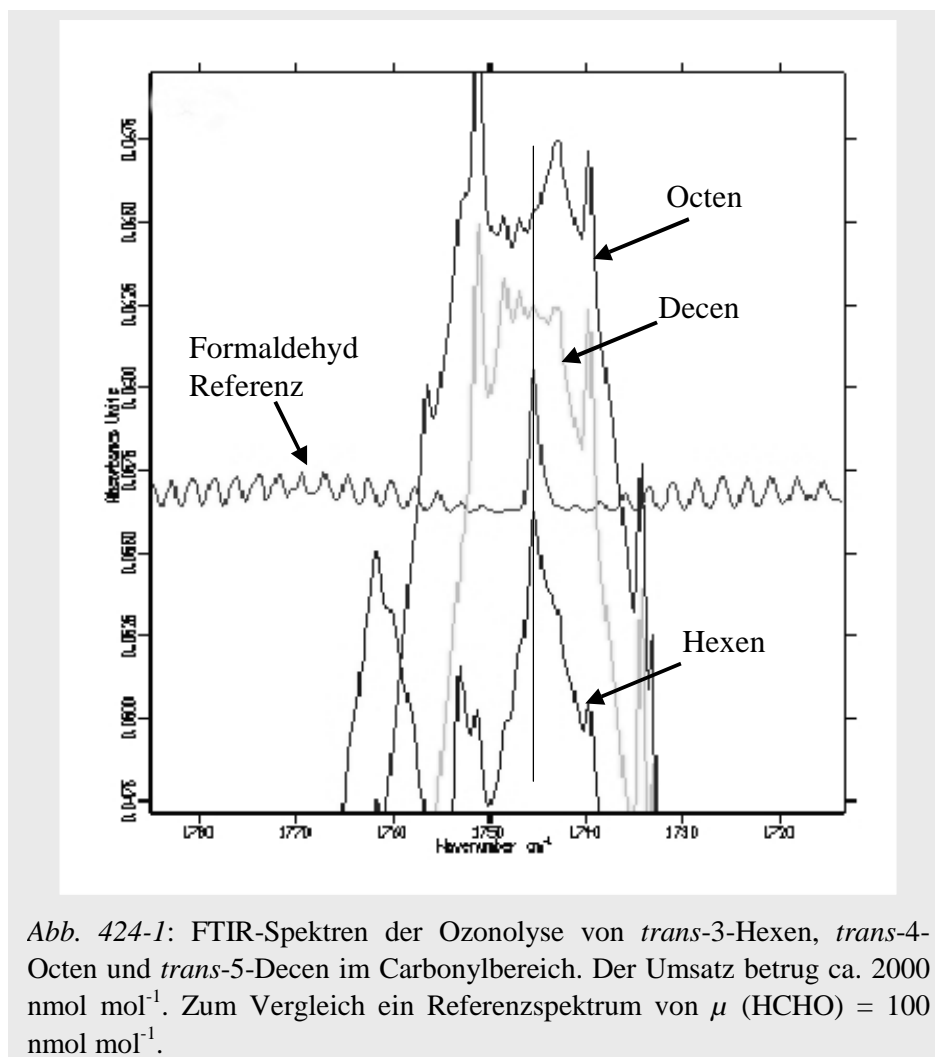
4.2.4 Bildung von Formaldehyd

Die Bildung von Formaldehyd läßt sich FTIR-spektroskopisch verfolgen.

Versuchsbedingungen: *trans*-3-Hexen, *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen wurden in einem Mischungsverhältnis von μ (Alken) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ (Alkenüberschuß) mit μ (Ozon) = 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ umgesetzt. Die Versuche fanden unter trockenen Bedingungen ohne Zugabe eines Radikalfängers statt.

Die in Abbildung 424-1 zusammen mit einem Formaldehyd-Referenzspektrum dargestellten Spektrenausschnitte im Bereich der Carbonylbande zeigen für jedes der Alkene die Absorption nach 17,5 min Reaktionszeit und nahezu vollständigem Ozonumsatz.

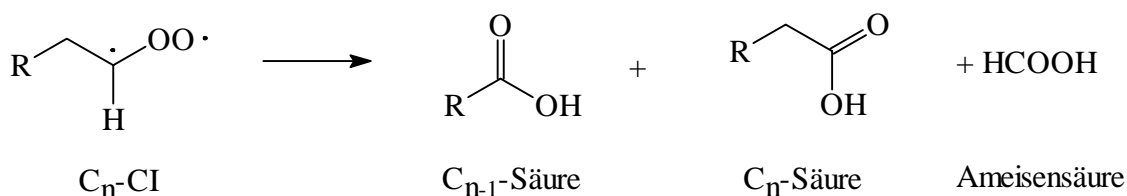
Das Formaldehydspektrum weist ein markantes Signal bei 1745,5 cm^{-1} auf. Dieses erlaubt es, auch noch relativ geringe Mengen des Aldehydes bei hohen Hintergrundwerten anderer Carbonyle zu identifizieren. Das dargestellte Referenzspektrum entspricht einer Ausbeute von



5% Formaldehyd. Während ein Erreichen dieses Wertes in der Ozonolyse von *trans*-3-Hexen nicht ausgeschlossen werden kann, ist bei den anderen beiden Alkenen ein Formaldehydsignal nicht erkennbar. Die Ausbeute kann zu unter 1% angenommen werden. Demgegenüber stehen aber Ausbeuten an C_(n-1)-Säuren von 5-8% (vgl. Kap. 6). Aufgrund des hohen Überschusses anderer Carbonyle ist auch nicht anzunehmen, dass Formaldehyd vollständig durch Reaktion mit dem CI abgefangen wird. Somit kann geschlossen werden, dass die Bildung der C_(n-1)-Säuren nicht primär unter Abspaltung einer C₁-Einheit als Formaldehyd erfolgt. Es sind andere Mechanismen in Betracht zu ziehen.

4.3 Zusammenfassung

Alle untersuchten Verbindungen mit einem der Doppelbindung benachbarten β-H-Atom führen zu einer Bildung von C_(n-1)-Säuren, C_n-Säuren und Ameisensäure aus einem Criegee Intermediat mit n C-Atomen.



Die Ausbeute an C_(n-1)-Säure ist in der Regel höher als die an C_n-Säure. Der Mechanismus der Kohlenstoffkettenverkürzung ist nicht allein über eine Abspaltung von Formaldehyd zu erklären. Auch die Bildung von Ameisensäure für symmetrische Alkene erfolgt nicht nach den gängigen Mechanismen. Die Oxidation von Aldehyden durch OH-Radikale spielt nur eine geringe Rolle bei der Bildung beider Säureklassen.

Die Bildung von Dicarbonsäuren ist nicht notwendige Voraussetzung für eine Nukleation. Die Säurebildung kann nur vollständig untersucht werden, wenn sowohl die Gasphase als auch die Aerosolphase untersucht werden.

Als Konsequenz aus der qualitativen Untersuchung ergeben sich folgende Fragen:

- Wenn die Reaktionsprodukte aus der Ozonolyse symmetrischer linearer Alkene nukleieren, welche Substanzen könnten dann Initiator der Nukleation sein?
- Wenn Ameisensäure in relativ hohen Ausbeuten auch ohne Anwesenheit eines C₁-CI ionenchromatographisch detektiert wird, gibt es hierfür eine mechanistische Erklärung, die von den bislang diskutierten abweicht?
- Wenn C_(n-1)-Säuren in gegenüber den C_n-Säuren unerwartet hohen Ausbeuten detektiert werden, welche Faktoren beeinflussen die Ausbeuten und welcher Mechanismus erklärt die Bildung plausibel.

Die Resultate von Nukleationsuntersuchungen (Kapitel 5) und systematischen Untersuchungen symmetrischer Alkene unter verschiedenen Bedingungen (Kapitel 6 und 7) soll im folgenden zur Aufklärung dieser Fragen beitragen.

**5 Partikelmessung und
Thermodesorptions-Massenspektrometrie**

5.1 Partikelmessung

In Ozonolyseexperimenten wird eine Partikelbildung beobachtet. Dicarbonsäuren werden als eine mögliche Substanzklasse angesehen, die die Nukleation auslösen kann. Vor diesem Hintergrund wurden in Kooperation mit Herrn Dr. Boris Bonn parallel zur ionenchromatographischen Analyse auch Partikelmessungen mit dem Mobilitätsdifferenzanalysator (DMA) durchgeführt.

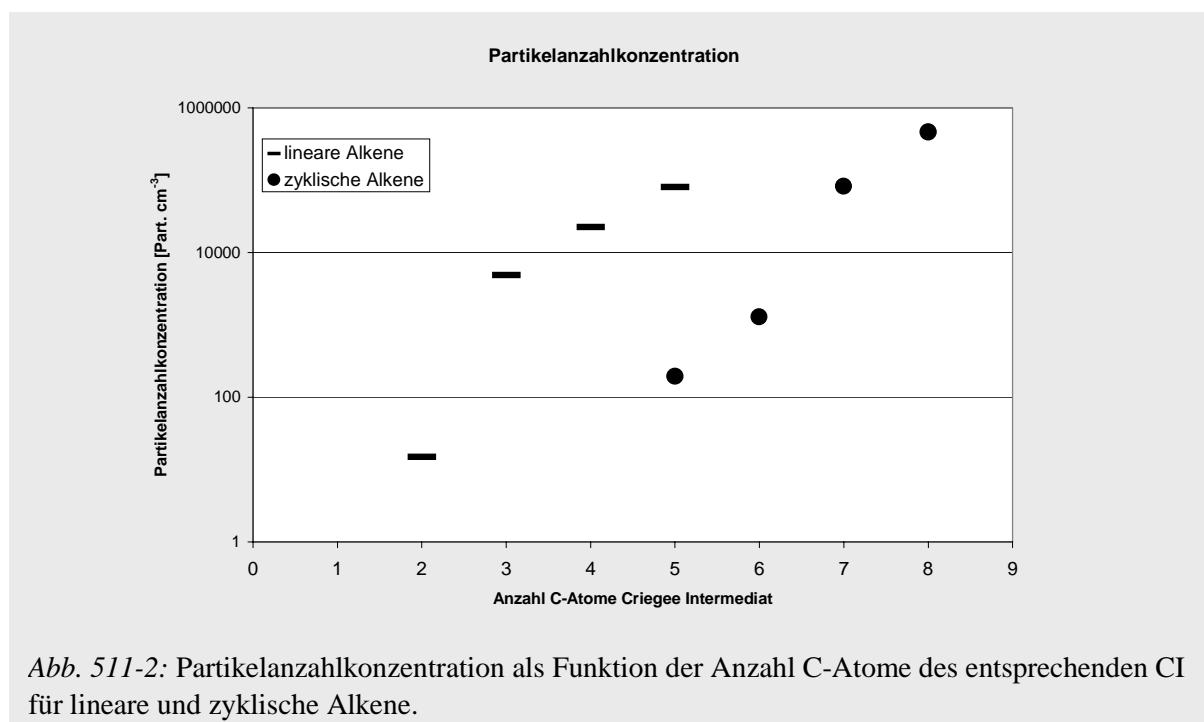
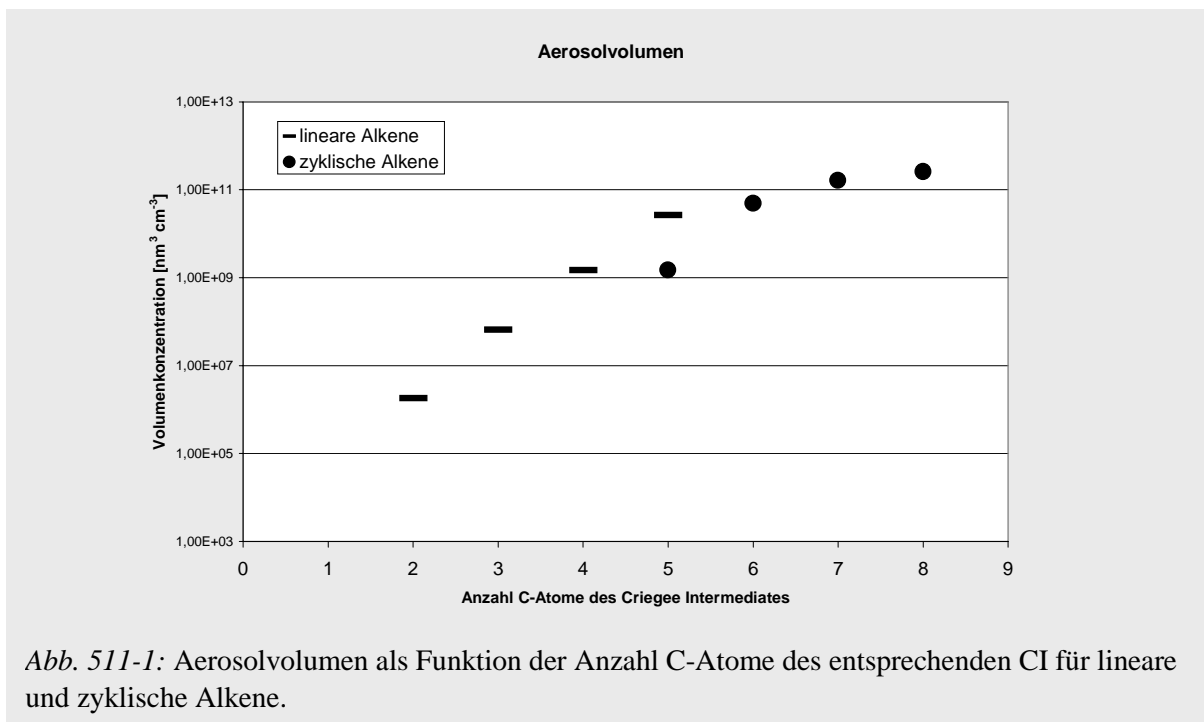
5.1.1 Vergleich der Nukleation bei symmetrischen linearen und zyklischen Alkenen

Versuchsbedingungen: In der systematischen Untersuchung der Alkene wurden Versuche mit μ (Alken) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ und μ (Ozon) = 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ durchgeführt. Die Versuche erfolgten bei einem Taupunkt von $-6^\circ\text{C} \equiv \mu$ (H_2O) = 4,0 mmol mol^{-1} ohne Zugabe eines Radikalfängers. Tabelle 511-1 gibt die Maxima für Partikelanzahl und Aerosolvolumina an. In Abb. 511-1 ist das Volumen logarithmisch als Funktion der C-Atom Anzahl des Criegee Intermediates aufgetragen. Abb. 511-2 zeigt die gleiche Auftragung für die Partikelanzahl (vgl. Bonn, 2002). Die Partikelanzahl ist als Maß für das Nukleationspotential der keimbildenden Verbindung zu sehen, das Partikelvolumen als Maß für die Gesamtmenge schwerflüchtiger Substanzen.

Tabelle 511-1: Gemessene Maxima von Partikelanzahl und Aerosolvolumen

Alken	Volumen [$\text{nm}^3 \text{cm}^{-3}$]	Anzahl [Part. cm^{-3}]
<i>trans</i> -2-Buten	1,82 E06	15
<i>trans</i> -3-Hexen	6,58 E07	4915
<i>trans</i> -4-Octen	1,49 E09	22471
<i>trans</i> -5-Decen	2,70 E10	80623
Cyclopenten	1,5 E09	194
Cyclohexen	4,9 E10	1286
Cyclohepten	1,65 E11	82457
Cycloocten	2,6 E11	464439

Lineare Alkene vermögen keine Dicarbonsäuren zu bilden. Von den entstehenden Monocarbonsäure ist Valeriansäure die größte, und auch sie hat einen Dampfdruck von 0,2 mbar bei 20 °C, würde also erst bei Mischungsverhältnissen um 200 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ in den Bereich einer möglichen Nukleation kommen. Die in den Versuchen gebildeten maximalen Mischungsverhältnisse liegen aber um 3 Größenordnungen niedriger. Dennoch wird schon beim *trans*-3-Hexen eine Nukleation weit über möglichen Hintergrundwerten beobachtet. Die Werte beim *trans*-5-Decen übersteigen sowohl in Partikelanzahl als auch im Volumen den Wert des Cyclopentens, obwohl bei beiden Verbindungen ein C₅-Criegee-Intermediat gebildet wird und Cyclopenten Dicarbonsäuren bildet.



Hieraus kann zweierlei geschlossen werden:

- Die Nukleation initiiierenden Verbindungsklassen unterscheiden sich für lineare und zyklische Alkene.
- Zumindest unter Laborbedingungen gibt es außer den Dicarbonsäuren andere Verbindungen, die eine Nukleation auslösen.

5.1.2. Nukleationsschwellen

Aus Tabelle 511-1 kann geschlossen werden, dass die Ozonolyse von *trans*-3-Hexen bei Mischungsverhältnissen von μ (Alken) = 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ zu μ (Ozon) = 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ zu einer Nukleation führt. Für das *trans*-2-Buten dagegen ist der Wert von 15 Partikeln cm^{-3} zu niedrig gegenüber einem möglichen Hintergrundwert, um sicher auf eine Nukleation zu schließen. Es wurde daher eine Meßreihe für verschiedene Mischungsverhältnisse von Hexen zu Ozon durchgeführt. Dies führte zu den in Tabelle 512-1 angegebenen Größenordnungen für die Partikelanzahlkonzentration.

Tabelle 512-1: Gemessene Maxima der Partikelanzahl in der Ozonolyse von *trans*-3-Hexen als Funktion des Mischungsverhältnisses Alken : Ozon. Die Versuche wurden bei einer relativen Feuchte von μ (H_2O) = 4 mmol mol^{-1} durchgeführt.

Alken : Ozon [$\mu\text{mol mol}^{-1}$]	Anzahl [Part. cm^{-3}]
1 : 0,5	0
2 : 1	2×10^2
4 : 2	2×10^3
8 : 4	$2,2 \times 10^4$

Es kann somit geschlossen werden, dass die Ozonolyse von ca. 1-2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ *trans*-3-Hexen ausreicht, um eine Nukleation zu initiieren.

5.2. Thermodesorptions-Massenspektrometrie und Nukleationsinitiatoren

5.2.1 FTIR-Spektroskopie an symmetrischen linearen Alkenen

Die Partikelmessung läßt schließen, dass Carbonsäuren, sofern überhaupt die keimbildende Substanz, unter Laborbedingungen nicht die einzig aktiven Keimbildner sind. Im Folgenden wurde versucht, nähere Informationen über mögliche Keimbildner zu gewinnen, die ionenchromatographisch nicht zu identifizieren sind.

Eine mögliche Substanzklasse sind sekundäre Ozonide, die in trockenen Versuchen als Hauptprodukte aus der Reaktion des Criegee-Intermediates mit Carbonylen zu erwarten sind. *Trans*-3-Hexen wurde im Trockenen, ansonsten unter den in Abschnitt 5.1.1. angegebenen Bedingungen, ozonolysiert und der Reaktionsverlauf FTIR-spektroskopisch ausgewertet.

Die Analyse nach vollständigem Reaktionsumsatz führte zu den folgenden Ausbeuten bei einem Ozonumsatz von 2000 nmol mol^{-1} :

Propionaldehyd:	2030 nmol mol ⁻¹
Formaldehyd:	≤ 150 nmol mol ⁻¹
Restcarbonyl	ca. 1000 nmol mol ⁻¹ (hiervon geschätzt: 500 nmol mol ⁻¹ Acetaldehyd)
CO ₂	500 nmol mol ⁻¹
CO	420 nmol mol ⁻¹

Das verbleibende Restproduktspektrum zeigt Abb. 521-2 neben einem Referenzspektrum von 100 nmol mol⁻¹ Essigsäure. Dies würde 5% Ausbeute ergeben. Für die Essigsäure jedoch läßt sich anhand eines charakteristischen Peaks bei ca. 1180 cm⁻¹ eine Ausbeute > 1% ausschließen. Ionenchromatographisch wurden 8,2% bestimmt (vgl. Kapitel 6). Aber auch andere Säuren, die wie Essigsäure generell eine Carbonylbande im Bereich von 1780 – 1800 cm⁻¹ aufweisen, sind nicht erkennbar vertreten.

Dagegen wird das Restproduktspektrum neben verbliebenen Carbonylen (ca. 1750 cm⁻¹) von einer Bande bei 970 cm⁻¹ dominiert. Diese nimmt mit der Reaktionszeit ab, und ist dem nicht vollständig umgesetzten Edukt *trans*-3-Hexen zuzuordnen. Eine weitere Bande bei 1118 cm⁻¹ nimmt mit der Reaktionszeit zu. Absorptionsbanden im Bereich 1000 – 1100 cm⁻¹ wurden in der Monoterpenozonolyse den sekundären Ozoniden zugeordnet (Winterhalter, 2002). Ähnliche Banden finden sich, aufgrund der variierenden Größe des Alkylrestes leicht verschoben, auch bei *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen. Sie sind mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch hier den als Hauptprodukt zu erwartenden Ozoniden zuzuordnen.

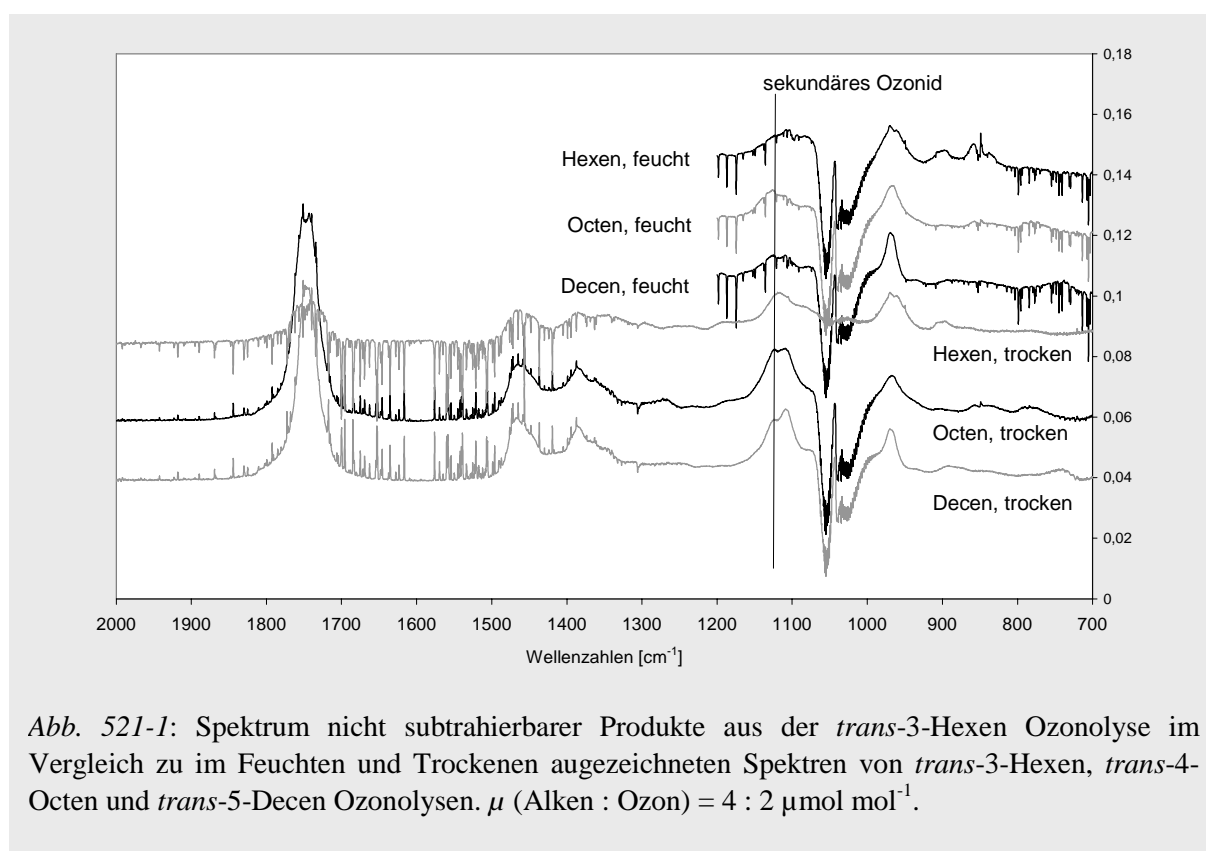
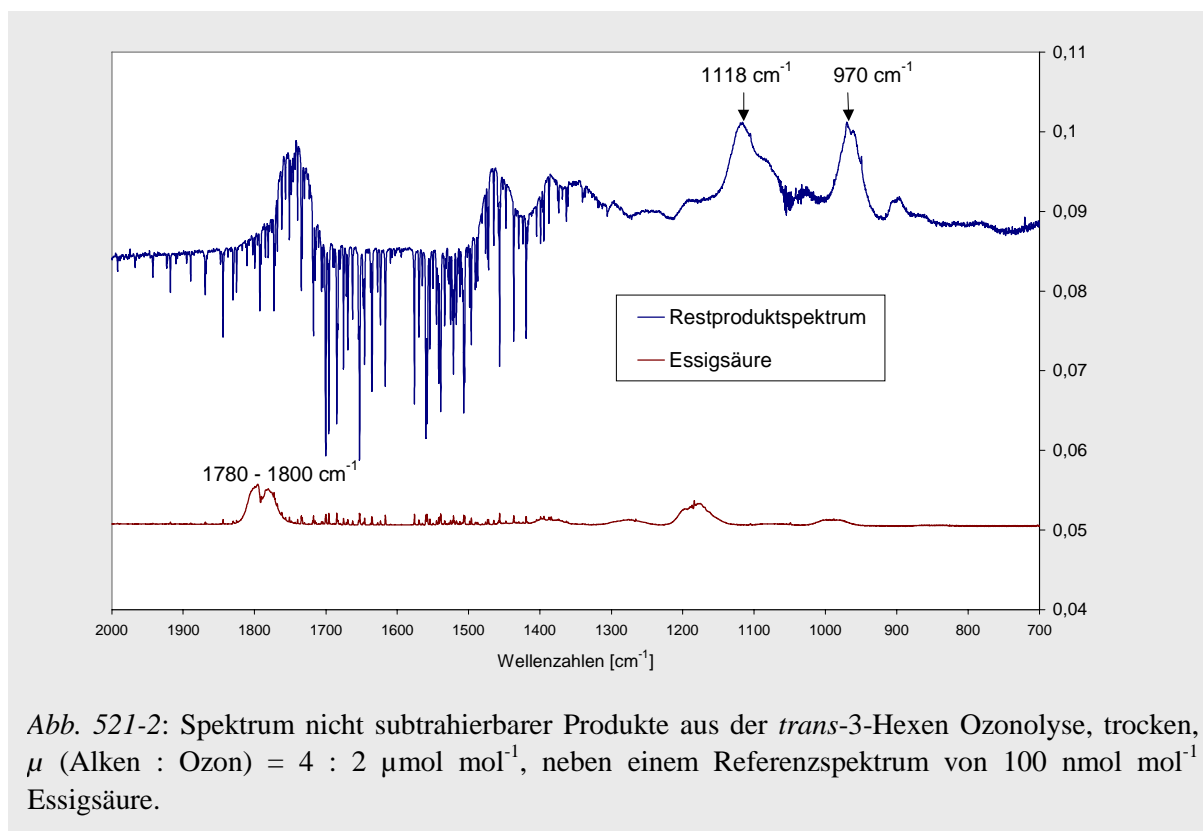


Abb. 521-1: Spektrum nicht subtrahierbarer Produkte aus der *trans*-3-Hexen Ozonolyse im Vergleich zu im Feuchten und Trockenen aufgezeichneten Spektren von *trans*-3-Hexen, *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen Ozonolysen. μ (Alken : Ozon) = 4 : 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$.



In feuchten Versuchen kann die vermutete Ozonidbande aufgrund des starken Hintergrundrauschens nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Dadurch dass Wasser in hohem Überschuß um die Criegee-Radikale konkurriert, ist eine Bildung der Ozonide nicht gesichert. Abb. 521-1 zeigt das Restproduktspektrum des *trans*-3-Hexens im trockenen zusammen mit Originalspektren von *trans*-3-Hexen, *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen im Feuchten (Taupunkt $1^\circ\text{C} \equiv \mu(\text{H}_2\text{O}) = 6,7 \text{ mmol mol}^{-1}$) wie im Trockenen. In den trockenen Spektren sind analog Signale im Bereich von 1100 cm^{-1} zu sehen. Die im Feuchten verbliebenen Banden sind vermutlich anderen oxidierten Substanzen zuzuordnen, für die keine Referenzspektren vorliegen. Der Bereich von $1200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ läßt durch die Wasserabsorption keine weiteren Banden mehr erkennen und ist daher nicht dargestellt.

5.2.2 Thermodesorptions Massenspektrometrie an *trans*-4-Octen im Trockenen

Ziel der Thermodesorptions-Massenspektrometrie, wie in Kap. 2.5 beschrieben, war es, metastabile Intermediate, die während einer Aufarbeitung und Messung der Proben, sei es mittels Ionenchromatographie oder Gaschromatographie, leicht zersetzt werden können, auszufrieren und durch Direkteintrag in ein Massenspektrometer möglicherweise einer Detektion zugänglich zu machen.

Da bei einer allmählichen Desorption unter Erhöhung der Temperatur die Banden verschiedener Substanzen überlappen, ist das Spektrum möglicher Störsignale so klein zu halten, wie möglich. Da vorwiegend nach größeren, nukleationsfähigen Molekülen gesucht wurde, wurde versucht, unerwünschte Reaktionsprodukte im Bereich kleinerer Moleküle zu

halten. Hierzu wurde zum einen das Edukt-Alken vollständig ozonolytisch, d.h. mit einem Ozonüberschuss gearbeitet. Die hierdurch freigesetzten OH-Radikale wiederum wurden mit einem Radikalfänger abgefangen. Das üblicherweise benutzte Cyclohexan war in diesem Fall ungeeignet, da die Oxidationsprodukte im selben Massenzahlbereich liegen wie die gesuchten Reaktionsprodukte. Aus diesem Grund wurde Ethan als Radikalfänger eingesetzt. Das aufgrund der niedrigen Reaktionskonstante von OH mit Ethan notwendige hohe Mischungsverhältnis von μ (Ethan) = 34 mmol mol⁻¹ erlaubte zwar keine Aufnahme sauberer FTIR-Spektren, störte aber die Massenspektrometrie nicht.

Versuchsbedingungen: Jeweils μ (*trans*-4-Octen) = 5 μ mol mol⁻¹ wurden umgesetzt mit μ (Ozon) = 6,7 – 7,5 μ mol mol⁻¹ in Gegenwart von 34 mmol mol⁻¹ Ethan. Die weiteren Reaktionsbedingungen wurden variiert, um den Einfluß z.B. der Feuchte auf die gebildeten Produkte zu untersuchen.

Abb. 522-1 zeigt den Totalionenstrom, den die Desorption der Produkte einer trockenen Ozonolyse über die Zeit ergab. Die hierin auftretenden Banden weisen breite Überlappungsbereiche auf und oft sind sie aus mehreren Substanzen zusammengesetzt. Da die Massenspektren mit einem ganzzahlig auflösenden Spektrometer aufgenommen wurden, lassen sich massenzahlidentische Verbindungen nicht unterscheiden. Dementsprechend sind die Möglichkeiten zu sicheren Zuordnungen stark beschränkt.

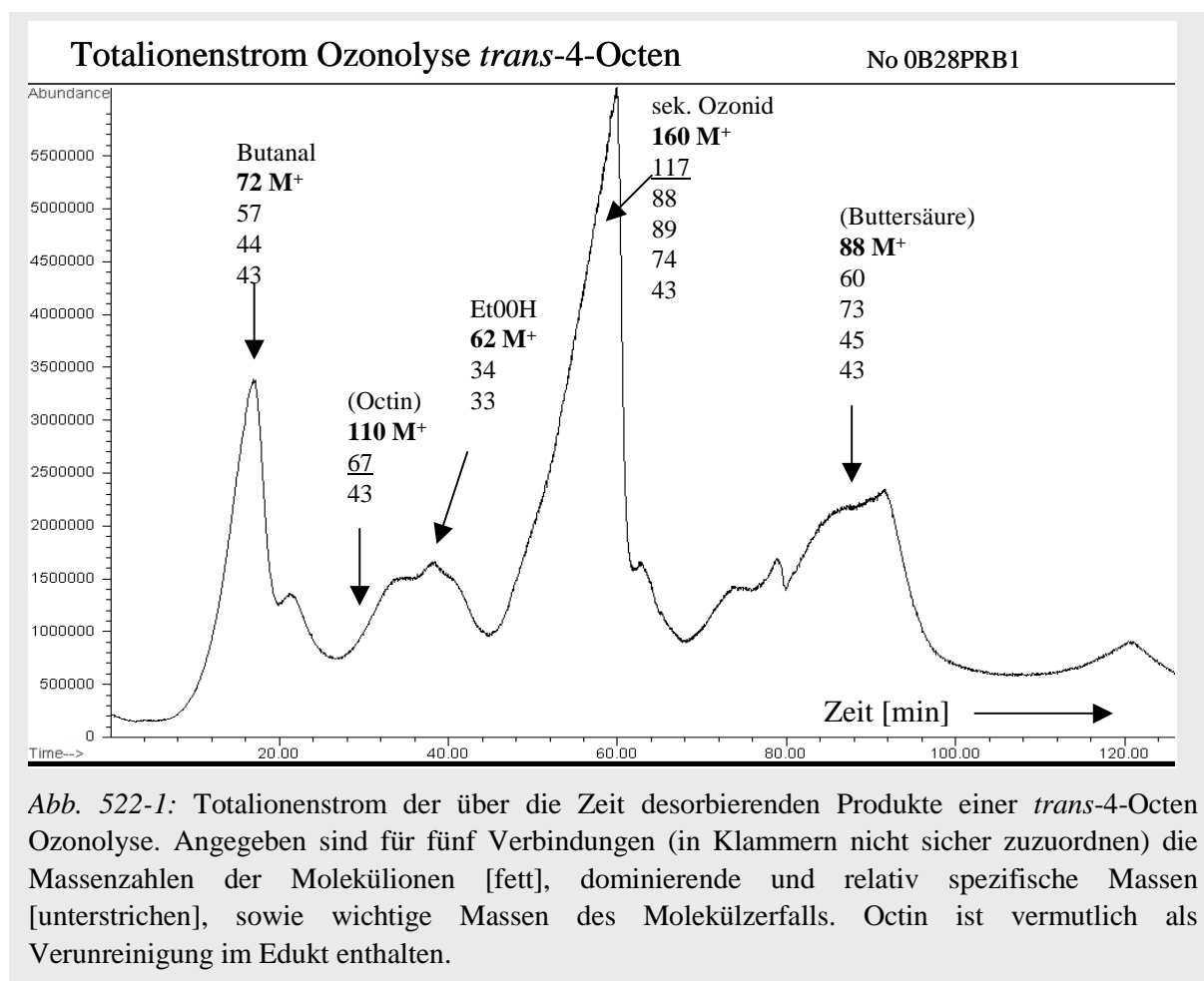


Abb. 522-1: Totalionenstrom der über die Zeit desorbierenden Produkte einer *trans*-4-Octen Ozonolyse. Angegeben sind für fünf Verbindungen (in Klammern nicht sicher zuzuordnen) die Massenzahlen der Molekülionen [fett], dominierende und relativ spezifische Massen [unterstrichen], sowie wichtige Massen des Molekülzerfalls. Octin ist vermutlich als Verunreinigung im Edukt enthalten.

Das gezeigte Spektrum steht als Repräsentant für mehrere Spektren, die bei identischen Versuchsbedingungen mit leichten Variationen in der Desorptionssteuerung durchgeführt wurden. Sie alle weisen Butanal und das sekundäre Ozonid als dominante Produktbanden auf.

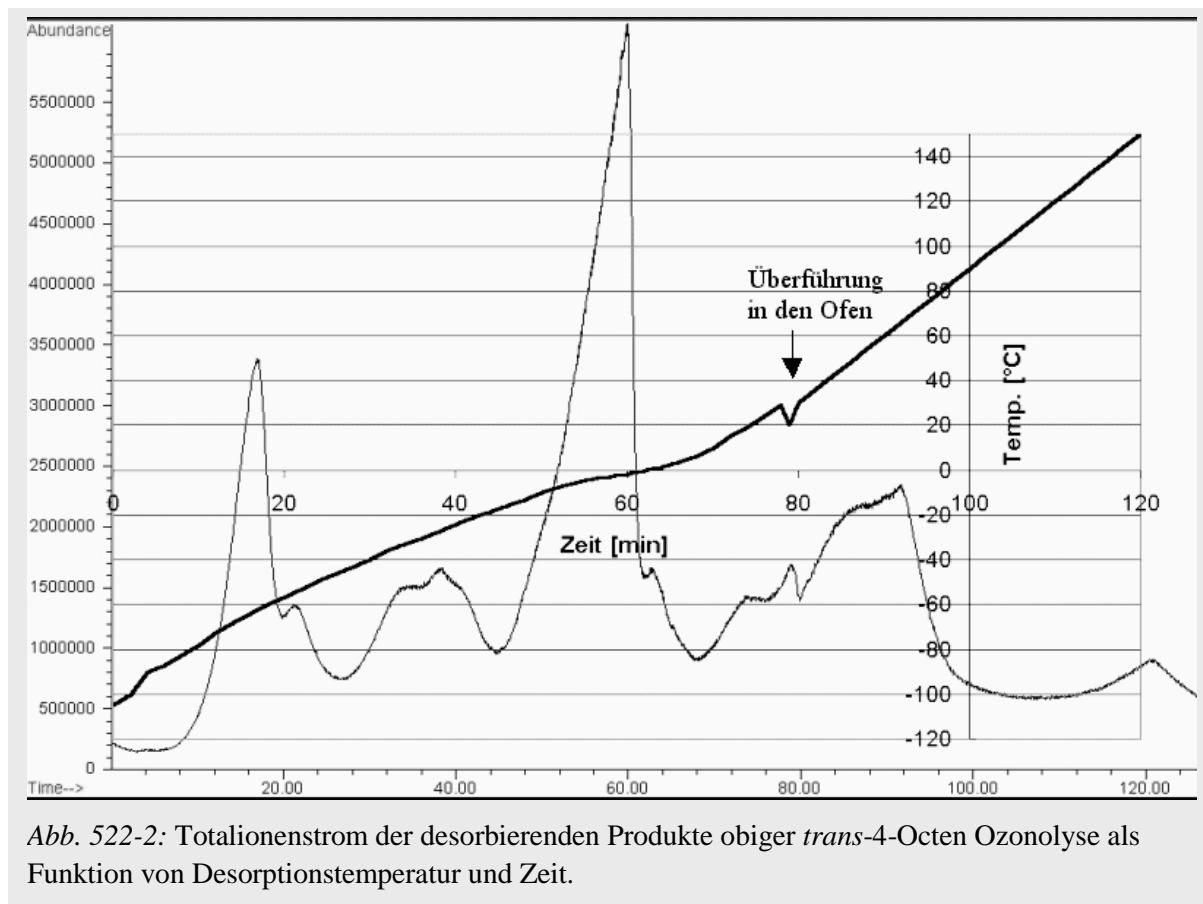


Abb. 522-2: Totalionenstrom der desorbierenden Produkte obiger *trans*-4-Octen Ozonolyse als Funktion von Desorptionstemperatur und Zeit.

Der überwiegende Anteil der Produkte desorbiert bei den gegebenen Bedingungen unter 0°C, wie Abb. 522-2 zeigt. Allerdings kann der direkt im Desorptionsrohr anliegende Unterdruck nicht gemessen werden, so dass keine Aussage über den Dampfdruck der Verbindungen möglich ist.

Identifizierung der einzelnen Verbindungen

In folgenden wird die massenspektroskopische Identifizierung der einzelnen Verbindungen und die Aussagekraft der Methode diskutiert. Grundsätzlich müssen alle Verbindungen durch das Zusammenfallen der Maxima der wahrscheinlichsten Massenzahlen ihrer Fragmente vor einem hohen Hintergrund identifiziert werden.

Butanal

Abb. 522-4 zeigt das Referenzspektrum von Butanal.

Im Spektrum dominieren die Massen $m/z = 43$ und 44 neben dem Moleküllion ($m/z = 72$) und dem Fragment nach Methylabspaltung ($m/z = 57$). Die Masse 43 lässt sich durch eine McLafferty Umlagerung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand erklären. Diese Umlagerung ist auch für die Abschätzung des Auftretens anderer Verbindungen von Bedeutung, da sie immer zu dominanten Massenzahlen führt.

Butanal M = 72

Mc Lafferty Umlagerung

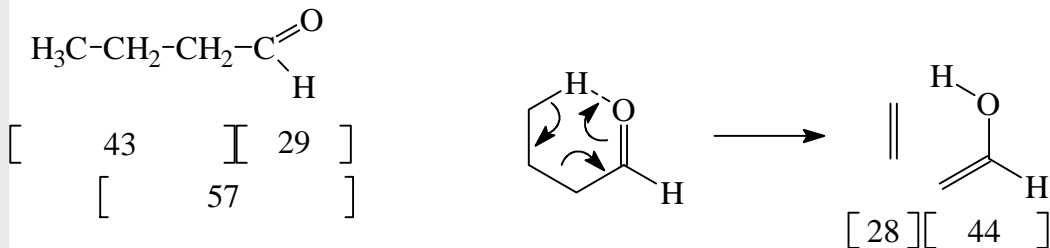


Abb. 522-3: Fragmentationen im Zerfall von Butanal

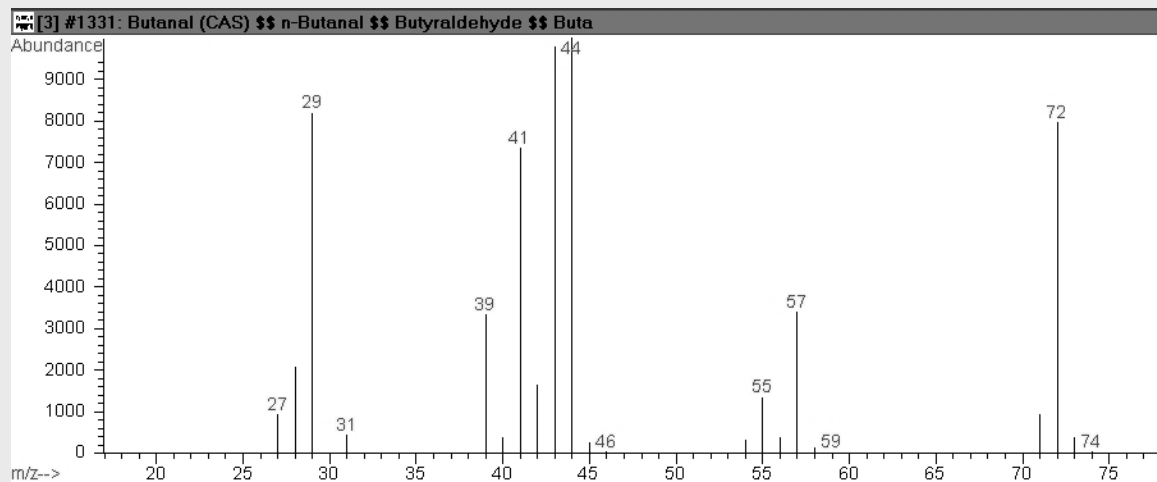


Abb. 522-4: Referenzspektrum von Butanal [Wiley-Spektrendatenbank]

Buttersäure und Propionsäure

In der ionenchromatographischen Analyse werden sowohl Butter- als auch Propionsäure detektiert, wobei letztere in etwa in doppelter Ausbeute auftritt. Die Referenzspektren beider Verbindungen zeigt Abb. 522-5. Analog dem Butanal kann bei der Buttersäure ($m/z = 88$) eine Mc Lafferty Umlagerung erfolgen, wobei das dominierende Fragment der Masse $m/z = 60$ entsteht. Eine analoge Umlagerung ist für die Propionsäure nicht möglich, da die Kohlenstoffkette zu kurz ist. Daher resultieren für die Propionsäure dominante Massen, die in allen Verbindungen auftreten, und eine Identifizierung der Säure ist anhand der gegebenen Spektren nicht möglich.

Die Ionenspur mit $m/z = 88$ zeigt zwei Maxima, bei 38-40 min und bei 90 min. Bei 90 min ist auch die Masse $m/z = 60$ dominant und alle weiteren Massenzahlen der Buttersäure sind vorhanden, so dass die Verbindung vermutlich hier zu lokalisieren ist. Allerdings ist die Buttersäure noch von weiteren Substanzen überlagert, wie der Ausschnitt aus dem Totalionenstrom in Abb. 522-5 zeigt.

Propylformiat

Der Ester, der aus der Bisoxiverbindung durch Umlagerung des Alkylrestes entsteht, hat dieselbe Molekülmasse wie die Buttersäure und ist ebenso wie diese ein Produkt des

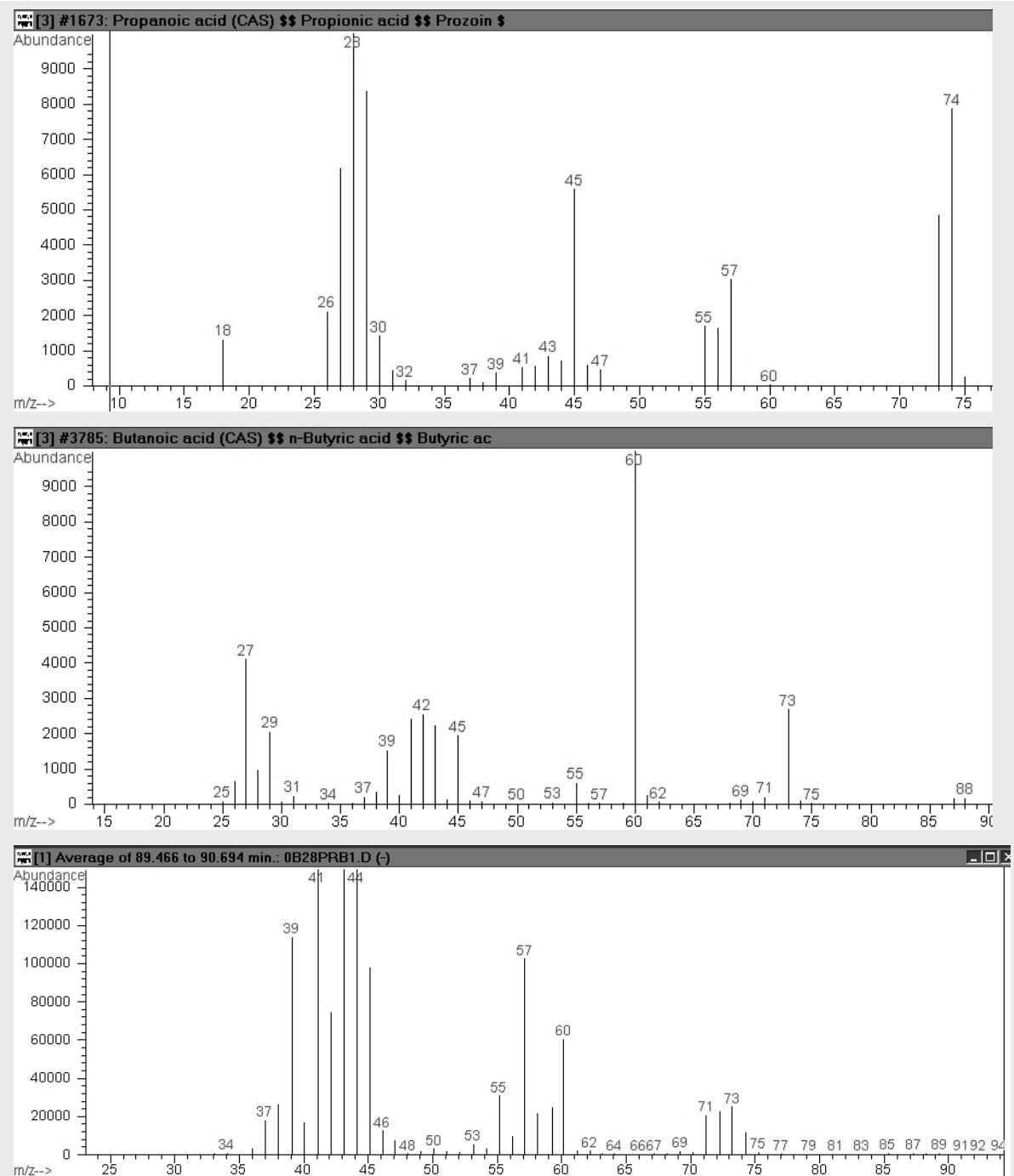


Abb. 522-5: Referenzspektrum von Propionsäure (oben) und Buttersäure (Mitte) [Wiley-Spektrendatenbank]. Im Vergleich hierzu ein Massenspektrum als Ausschnitt aus dem Totalionenstrom bei 90 min (unten). Signale werden erst ab $m/z = 33$ angezeigt.

Esterkanals. Auch der Ester hat die Möglichkeit zu einer McLafferty Umlagerung (Abb. 522-6), welche zu zwei Fragmenten mit den Massenzahlen $m/z = 32$ und 46 führt. Wären größere Mengen des Esters vorhanden, so könnte man u.U. aus dem gemeinsamen Auftreten von $m/z = 46$ und 88 auf sein Vorhandensein schließen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Umgekehrt kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Verbindung trotzdem gebildet wird, da kein Referenzspektrum gegeben ist und $m/z = 46$ (z.B. M^+ von Ameisensäure und Ethanol) nicht spezifisch ist.

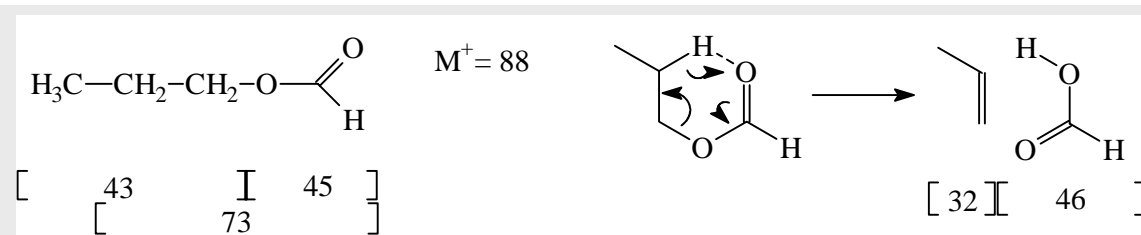


Abb. 522-6: Wahrscheinliche Fragmente von Propylformiat (Propylmethylester).

Peroxiverbindungen

Peroxiverbindungen sind potentielle Vorläufer für die Carbonsäuren, möglicherweise auch nukleationsfähige Intermediate. Von Interesse ist die Frage, ob solche Verbindungen über das TDMS Verfahren identifiziert werden können. Als Bezugssubstanz kann Ethylhydroperoxid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ ($M^+ = 62$) dienen. Das Peroxid entsteht aus der OH-Oxidation des Radikalfängers Ethan. Es ist im Massenspektrum zu erwarten und kann Auskunft darüber geben, ob Peroxide generell unzerstört nachgewiesen werden können. Abb. 522-7 zeigt die Ionenspuren der Massen $m/z = 62$ (M^+), 33 (OOH^+) und 34 (H_2O_2^+). Hieraus geht hervor, dass das Ethylhydroperoxid eindeutig zu lokalisieren ist und damit auch Peroxide prinzipiell nachzuweisen sein sollten. Die Signale der Peroxigruppen auf 33 und 34 sind aber zu schwach und unscharf, um mögliche Banden weiterer Peroxidverbindungen eindeutig zu lokalisieren.

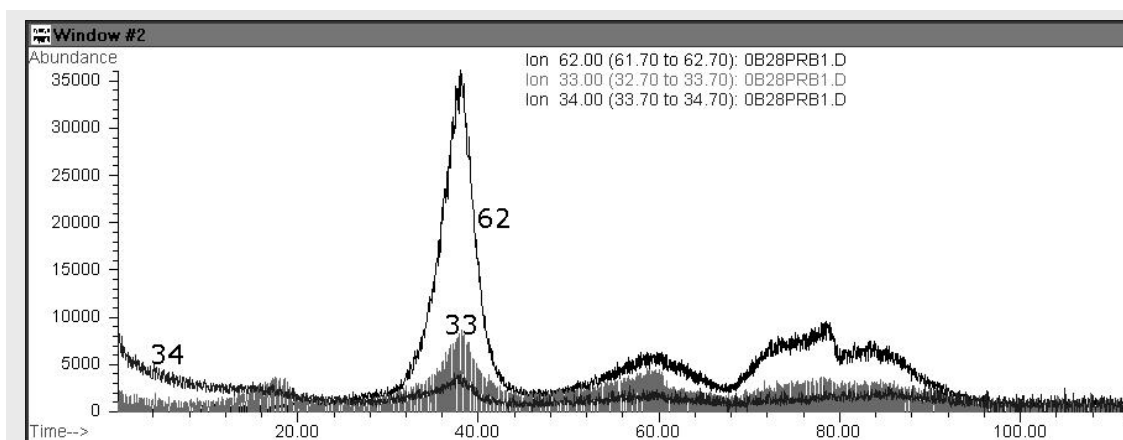


Abb. 522-7: Ionenspuren der Massenzahlen $m/z = 33$, 34 und 62 in der trockenen *trans*-4-Octen Ozonolyse.

Sekundäre Ozonide

Sekundäre Ozonide sind in den FTIR-Spektren durch Vergleich mit der Bandenlage nicht käuflicher Referenzverbindungen identifizierbar, denen nur der Ozonidring gemein ist. Als absolut sicherer Nachweis gelten kann dies Verfahren nicht, auch wenn die Verbindungen bei trockenen Versuchsbedingungen als Hauptprodukte zu erwarten sind.

In der Ozonolyse von *trans*-4-Octen wird nur ein Criegee Intermediat $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHOO}$ gebildet. Dieses kann mit den vorhandenen Aldehyden zum Ozonid reagieren. Hierzu steht primär Butanal als Hauptprodukt der Ozonolyse zur Verfügung. In kleineren Mengen entsteht Acetaldehyd aus der Reaktion von OH mit dem Radikalfänger Ethan.

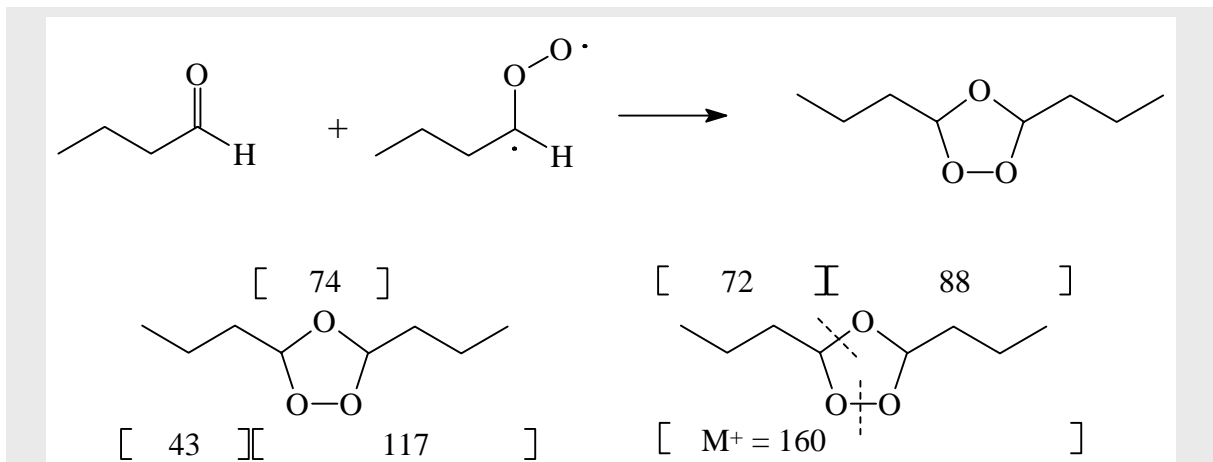


Abb. 522-8 Bildung und Fragmentierung von C₄,C₄-Sekundärozoniden

Abbildung 522-8 zeigt die Bildung des C₄,C₄-Sekundärozonids und wahrscheinliche Produkte der Fragmentierung. Im Massenspektrum bei 60 min (Abb. 522-8) tauchen alle Fragmente auf, bevorzugt allerdings die kleinen, weniger spezifischen, die großen dagegen in sehr geringen Anteilen. Relativ eindeutig ist das Signal $m/z = 117$ ($M^+ - \text{Propyl}$).

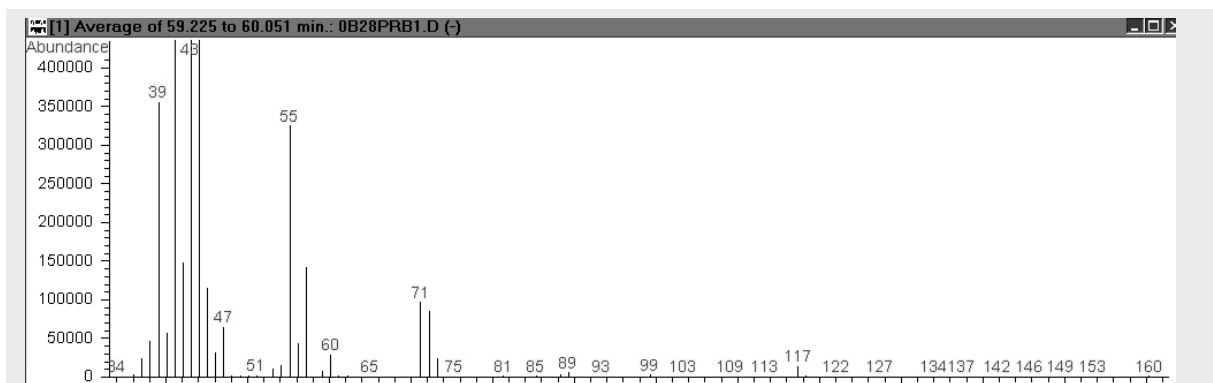


Abb. 522-9: Totalionenstrom der Bande des C₄-Sekundärozonides bei 60 min.

Signifikante Hinweise geben jedoch erst die Ionenspuren in Abb. 522-10. Nur im Bereich von 58-60 min sind alle vier spezifischen Fragmente gleichzeitig vorhanden. Das Molekülion taucht ausschließlich hier auf und die Masse $m/z = 117$ hat hier ihr Maximum. Somit kann die das Gesamtdesorptionsdiagramm dominierende Bande eindeutig dem sekundären Ozonid zugeordnet werden. Selbiges läßt sich durch Ausfrieren sammeln und bei den gegebenen Bedingungen bei einer Temperatur von ca. -10 bis 0°C desorbieren.

Die relativ spezifische Masse $m/z = 117$ taucht noch an einer zweiten Stelle bei 41 min auf. Wenngleich ein Nachweis hier nicht mehr so eindeutig ist, da das Molekülion nicht detektiert wird, weisen mehrere erwartete Massen darauf hin, dass es sich auch hierbei um ein Ozonid handelt, und zwar das C₂,C₄-Mischozonid aus C₄-CI und Acetaldehyd. Abb. 522-11 zeigt die Bildung und Fragmentierung, sowie die Spuren relevanter Ionen. Alle Ionen weisen auch noch Maxima an anderen Stellen auf, fallen aber bei 41 min zusammen.

Von Interesse ist die Frage, ob sich das sekundäre Ozonid, das im Trockenem ein Hauptprodukt darstellt, im Feuchten auch noch gebildet wird.

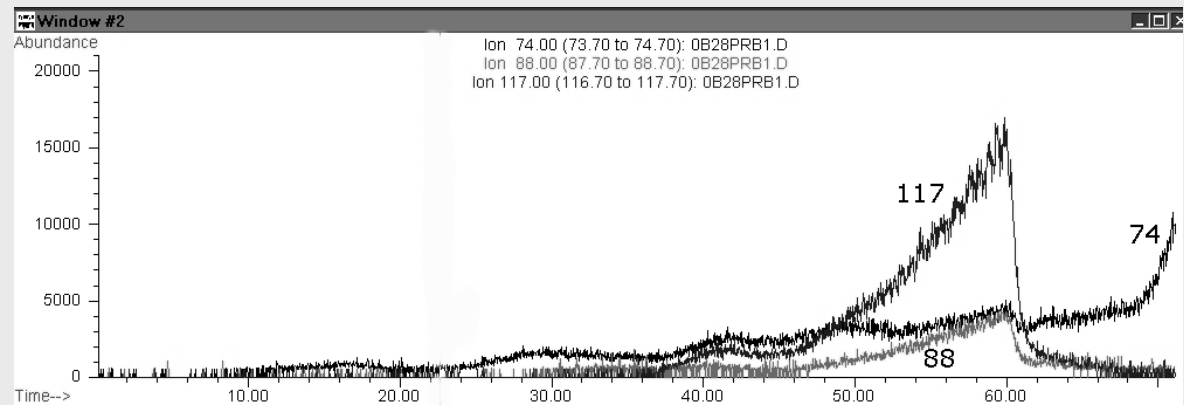
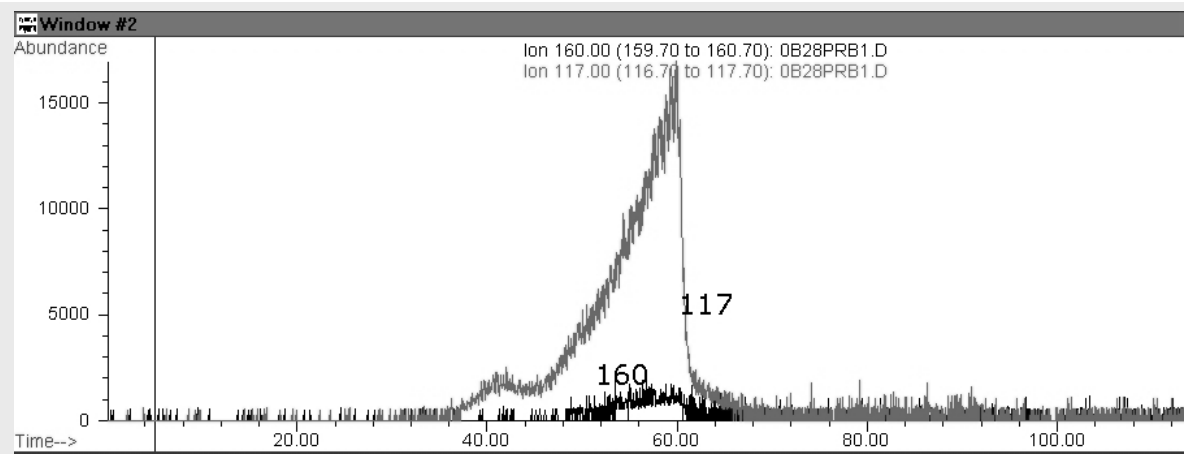


Abb. 522-10: Ionenspuren der Massen $m/z = 160, 117$ (oben) und $m/z = 74, 88, 117$ (unten) in der trockenen *trans*-4-Octen Ozonolyse.

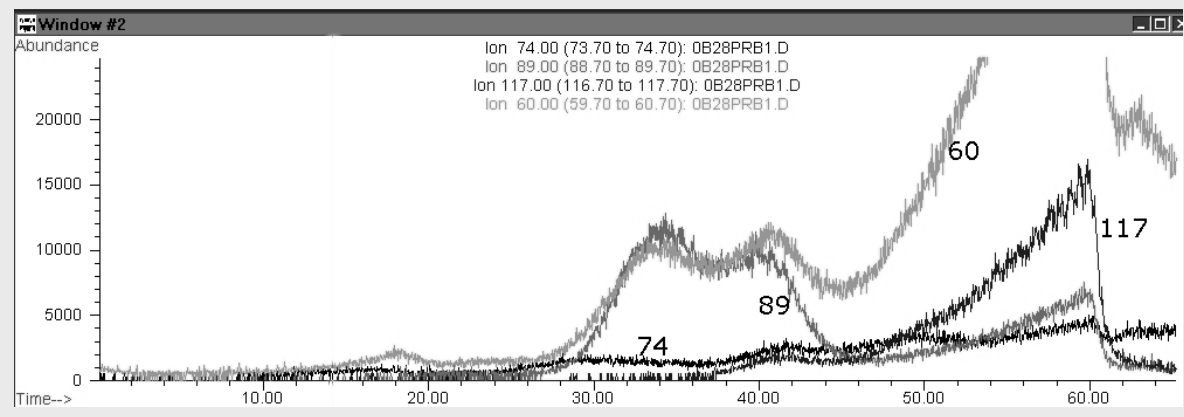
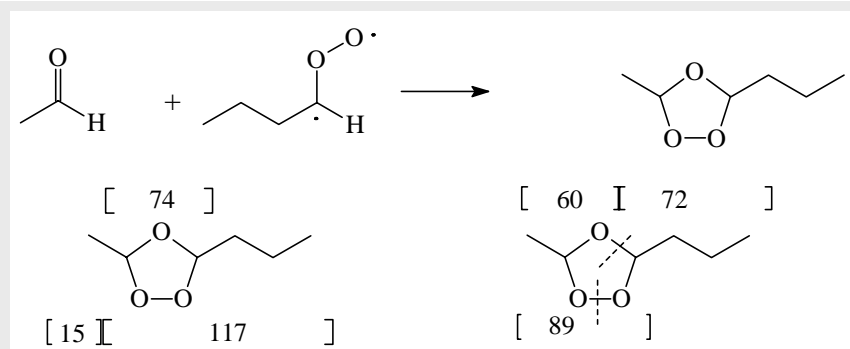


Abb. 522-11: Fragmentierung und Spuren relevanter Ionen des gemischten Ozonides aus C_4 -CI und Acetaldehyd.

5.2.3 Thermodesorptions Massenspektrometrie an trans-4-Octen im Feuchten

In Hinblick auf die Frage, ob sekundäre Ozonide Auslöser einer Nukleation sein können, ist es von Interesse, ob nicht nur in der Atmosphäre sondern auch unter Laborbedingungen deren Bildung durch die Einstellung einer hohen Feuchte so stark unterdrückt werden kann, dass sie nicht mehr nachweisbar sind. Hierzu wurde der folgende Versuch durchgeführt:

Versuchsbedingungen: Bei identischen Bedingungen wie im Trockenen, d.h. μ (*trans*-4-Octene) = 5 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ wurden umgesetzt mit μ (Ozon) = 7,3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ in Gegenwart von 34 mmol mol^{-1} Ethan, wurde ein Taupunkt von 18°C eingestellt. Dies bedeutet μ (H_2O) = 21 mmol mol^{-1} , bzw. eine relative Feuchte von ca. 78%.

Da unter diesen Bedingungen eine sehr hohe Kondensation von Wasser im Probenahmerohr erfolgte, durch die das Massenspektrometer nicht zu stark belastet werden sollte, wurde die Messung nach Durchlaufen des für das sekundäre Ozonid relevanten Desorptionsbereiches abgebrochen. Den Totalionenstrom des Desorptionsdiagramms zeigt Abb. 523-1 in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

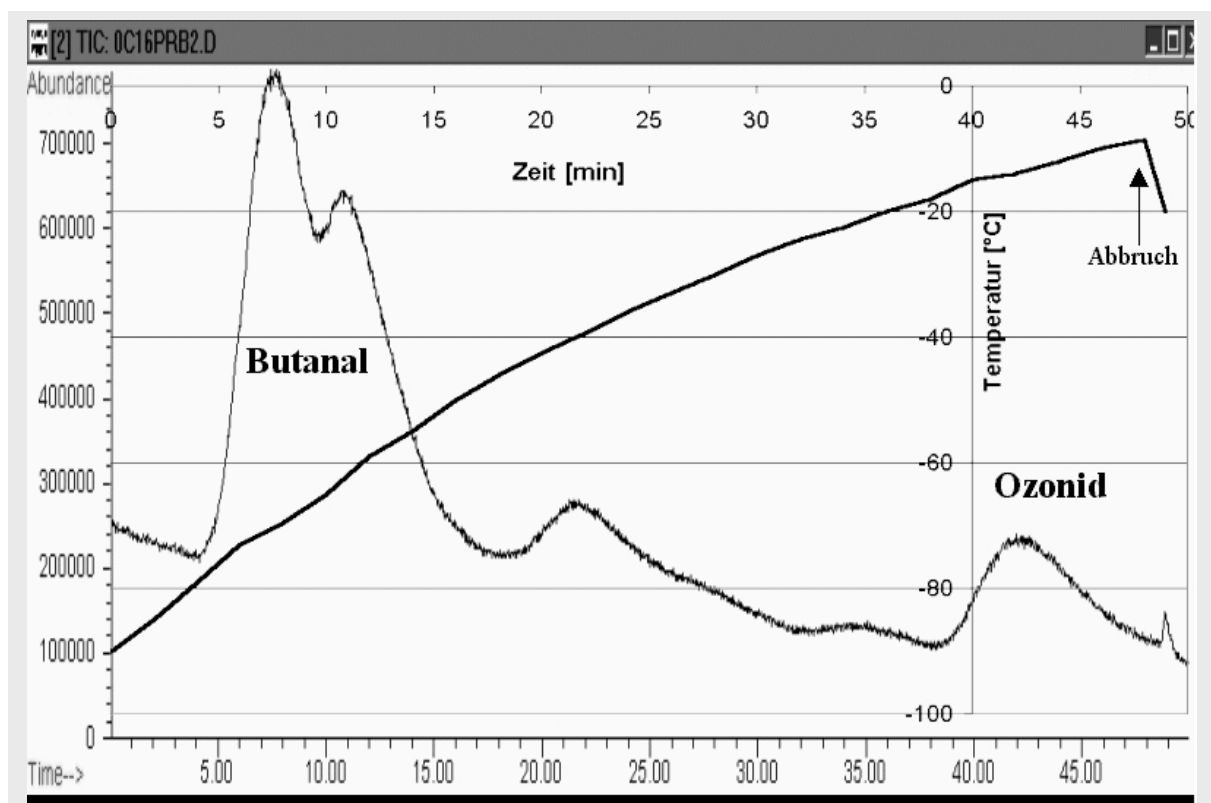
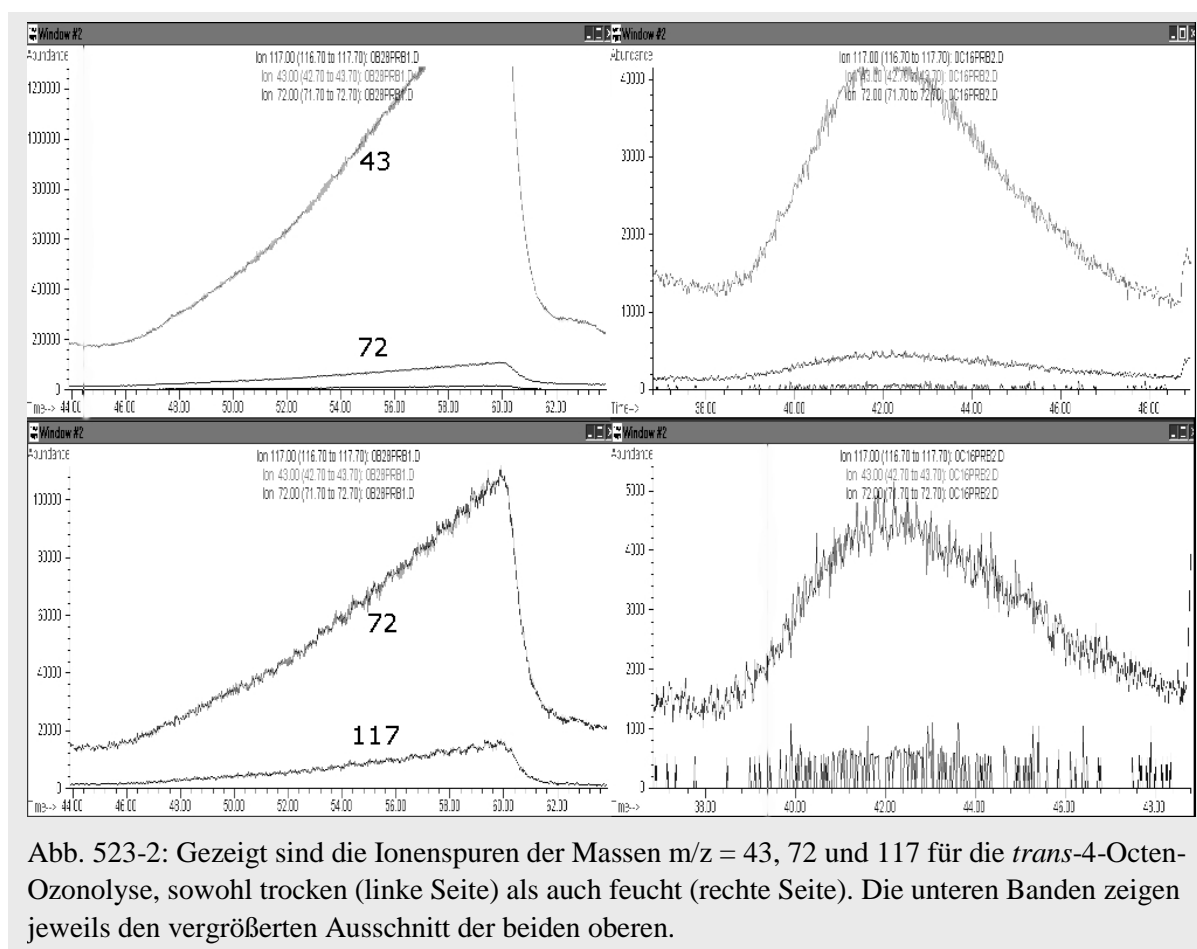


Abb. 523-1: Totalionenstrom der Desorption in der feuchten Ozonolyse von *trans*-4-Octen als Funktion der Zeit und Desorptionstemperatur.

Im Bereiche von 39 bis 45 min erscheint eine Bande, die dem sekundären Ozonid zugeordnet werden kann. Der Nachweis ist jedoch nur im Vergleich mit den Ionenspuren des trockenen Versuches möglich, da die Intensität der Signale um Faktor 25 bis 30 niedriger liegt. Die Massen, die zuvor schwach ausgeprägt waren (74, 88, 160) treten hier gar nicht mehr auf.

Dass es sich um dieselbe Verbindung handelt, geht aber aus dem Vergleich der intensiveren Massen $m/z = 43, 72$ und 117 hervor, wie in Abb. 523-2 dargestellt.



Insbesondere die spezifische Masse $m/z = 117$ ist im gesamten Desorptionsdiagramm nur noch an dieser Stelle vertreten.

Folglich ist die Bildung des sekundären Ozonids bei hoher Feuchte durch die Reaktion des CI mit Wasser erwartungsgemäß stark unterdrückt. Es wird jedoch immer noch Ozonid gebildet, auch wenn dies aus den FTIR-Spektren nicht mehr direkt ersichtlich wird. Sollten sekundäre Ozonide also Initiatoren der Bildung von Kondensationskeimen sein, so können sie diese Funktion auch noch in feuchten Versuchen haben.

5.2.4 Ozonidbildung bei *trans*-5-Decen

Um die Ozonidbildung zu bestätigen, wurde ein vergleichbarer Versuch im Trockenem auch mit *trans*-5-Decen durchgeführt.

Versuchsbedingungen: μ (*trans*-5-Decen) = $4,1 \mu\text{mol mol}^{-1}$ wurden umgesetzt mit μ (Ozon) = $5 \mu\text{mol mol}^{-1}$ in Gegenwart von 34 mmol mol^{-1} Ethan. Der Ozonüberschuß war nicht so hoch, daß das Decen vollständig umgesetzt wurde.

In Abb. 524-1 ist der Totalionenstrom des Desorptionsdiagramms mit wichtigen Signalen angegeben.

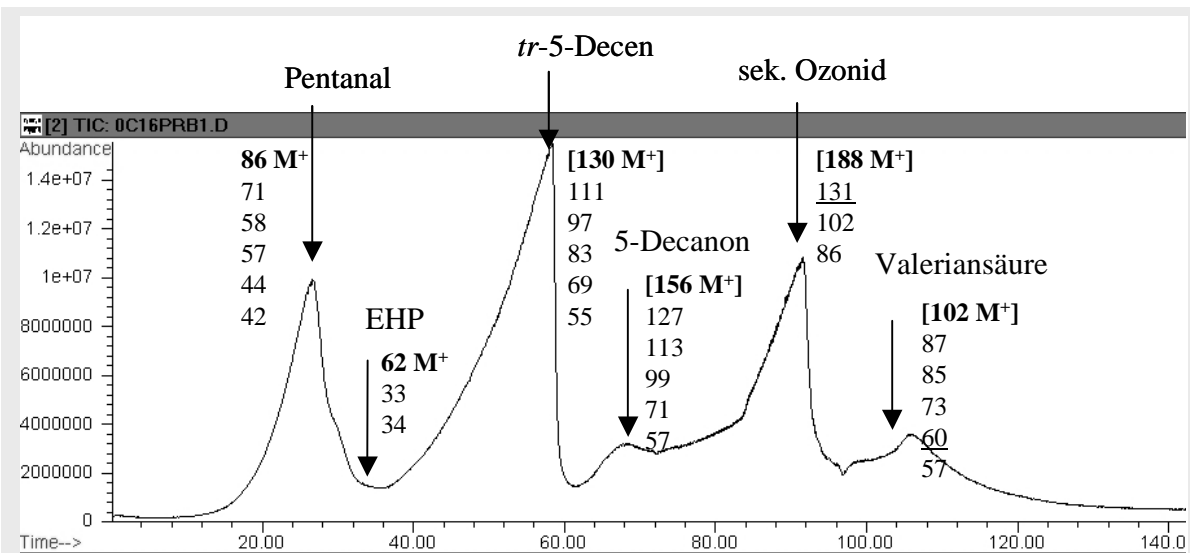


Abb. 524-1: Totalionenstrom im Desorptionsdiagramm der trockenen *trans*-5-Decen Ozonolyse. Identifizierte Verbindungen und wichtige Massen m/z sind angezeigt. In Klammern stehende Molekülonen M^+ wurden nicht detektiert.

Die identifizierten Verbindungen entsprechen im wesentlichen den in der Ozonolyse von *trans*-4-Octen detektierten Signalen. Ein Unterschied liegt in dem veränderten Reaktionsansatz, der zu einem nicht vollständigen Umsatz von *trans*-5-Decen führt. Hierdurch bleibt nicht nur ein sehr hohes Signal der Ausgangsverbindung, offenbar konkurriert das Alken auch mit Ethan um die gebildeten OH-Radikale. Anders ist die Bildung von 5-Decanon schwer zu erklären. Ansonsten entsteht Pentanal als ein Hauptprodukt. Die Untersuchung der Peroxispur und der Masse $m/z = 62$ zeigt (Abb. 524-2) zeigt ein ähnliches Bild wie bei Octen (Abb. 522-6). Auch hier wird Ethylhydroperoxid gebildet.

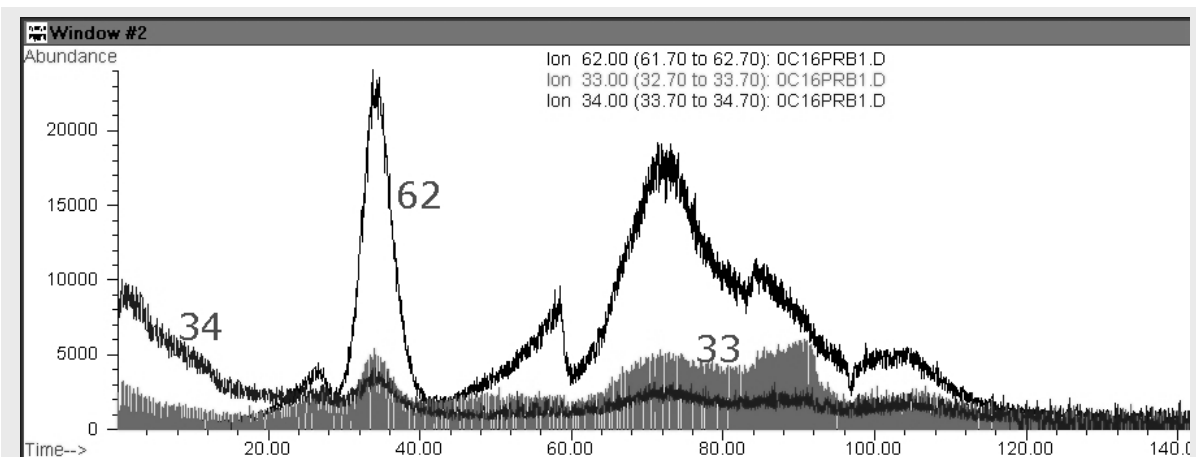


Abb. 524-2: Peroxispuren in der Ozonolyse von *trans*-5-Decen. Als einziges Peroxid eindeutig identifizierbar ist das Ethylhydroperoxid EHP mit der Molekülonenmasse $m/z = 62$.

Das Signal des sekundären Ozonids ist etwas schwächer ausgeprägt als bei der trockenen Ozonolyse des *trans*-4-Octens. Daher wird das Molekülion selbst bei $M^+ = 188$ nicht detektiert. Abb. 524-3 zeigt jedoch anhand der signifikanten Kombination der größeren Fragmentionen (insbesondere $m/z = 131$), dass es sich um das Ozonid handelt.

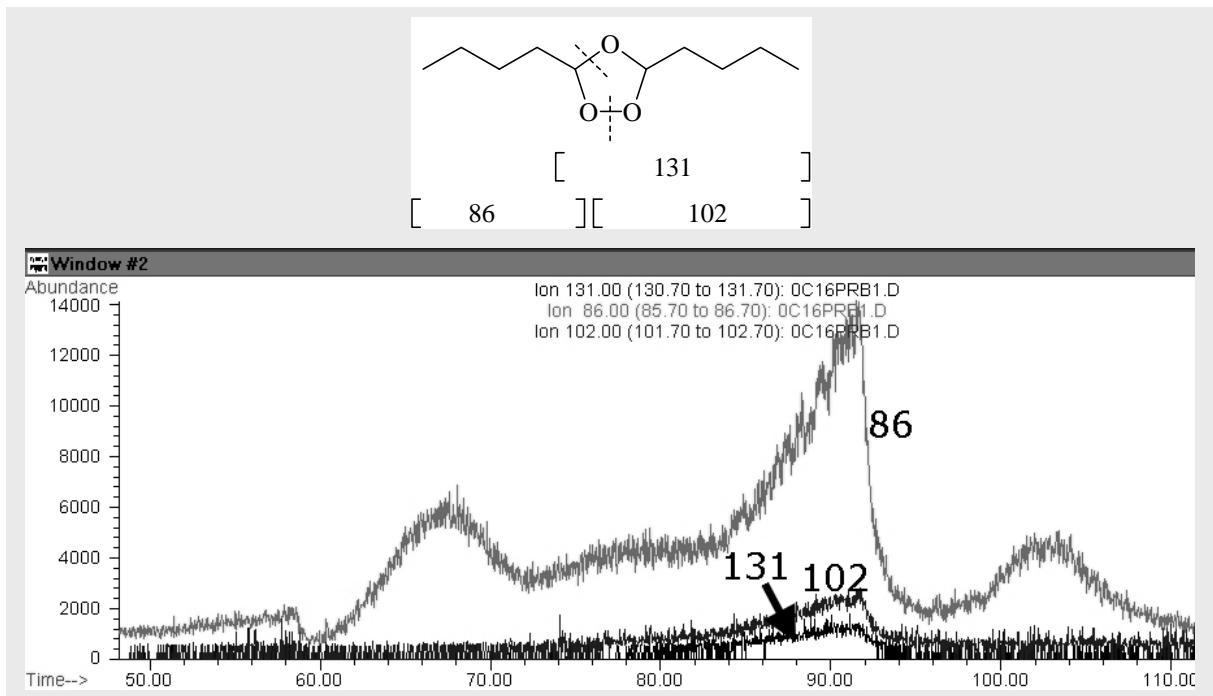


Abb. 524-3: Fragmentierung des C₅-Sekundärozonides und Ionenspur im Desorptionsdiagramm.

Valeriansäure, die C₅ Monocarbonsäure, lässt sich im letzten Abschnitt des Spektrums identifizieren. Abb. 524-4 zeigt die zu erwartenden Fragmente und das Massenspektrum bei 104 min. Analoge Hinweise auf Buttersäure gibt es nicht. Allerdings sind die Massen weniger eindeutig und das Signal könnte vom sekundären Ozonid überdeckt sein, unter welchem auch ein relativ hohes Signal der Masse m/z = 60 liegt.

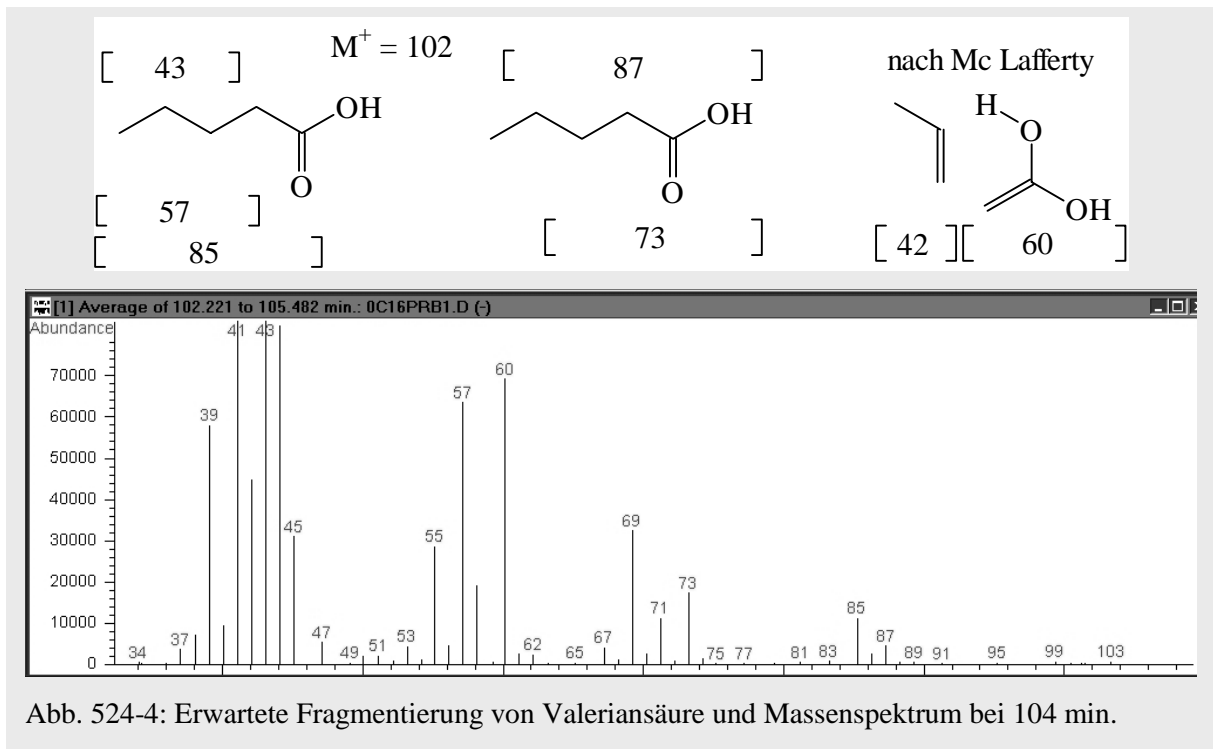


Abb. 524-4: Erwartete Fragmentierung von Valeriansäure und Massenspektrum bei 104 min.

5.3 Zusammenfassung

Die Ozonolyse linearer Alkene führt zur Nukleation. Ein Monocarbonsäure bildendes C₅-CI aus der Ozonolyse des linearen *trans*-5-Decens bildet unter gleichen Bedingungen mehr Nukleationskeime und ein höheres Aerosolvolumen als das Disäure bildende C₅-CI aus der Cyclopentenozoneolyse. Zudem reicht bereits ein Umsatz von ca. 1 μmol mol⁻¹ des kleinen *trans*-3-Hexen aus, um erste Partikel zu bilden. Unter der Annahme, dass Dicarbonsäuren die Initiatoren der Nukleation sind, ist dies nicht erklärbar.

Nach *Bonn* (Dissertation in diesem Labor, 2002) kommen sekundäre Ozonide als Keimbildner in Betracht. Sekundäre Ozonide wurden bei der trockenen Ozonolyse in FTIR-Spektren wie durch Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TDMS) als Hauptprodukte detektiert. Mittels TDMS konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Ozonide in stark verminderter Menge auch in einem Versuch mit 80% relativer Feuchte noch gebildet werden. Die angewandte TDMS Methode mit einem niedrig auflösenden MS erlaubt keine sicheren Rückschlüsse auf Peroxiverbindungen, obwohl diese prinzipiell nachzuweisen sind. C_(n-1)-Säuren konnten nicht identifiziert aber auch nicht ausgeschlossen werden. C_n-Säuren wurden identifiziert. Die Nachweise von primärem Aldehyd, sekundärem Ozonid und C_n-Säure an *trans*-4-Octen konnten in der Ozonolyse von *trans*-5-Decen durch analoge Befunde bestätigt werden. Eine mögliche Rolle sekundärer Ozonide bei der Nukleation ist somit in allen Laborversuchen, trocken wie feucht, in der Diskussion in Betracht zu ziehen. Eine Weiterentwicklung des Thermodesorptionsverfahrens unter Einsatz eines hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometers kann möglicherweise Rückschlüsse auf Peroxiverbindungen erlauben.

6 Quantitative Untersuchung
linearer symmetrischer Alkene

6.1 Diskussion der OH Reaktionen

6.1.1 Wahl des OH Radikalfängers

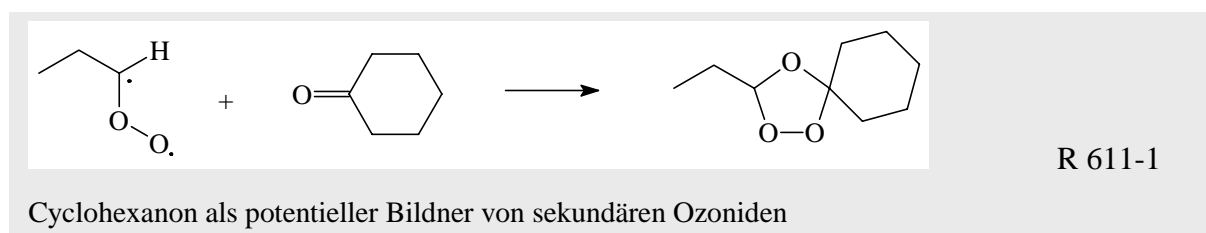
Das Kapitel widmet sich der quantitativen Untersuchung linearer symmetrischer Alkene, bei denen nur ein jeweils ein Criegee Intermediat entsteht. Es wurden die Verbindungen *trans*-3-Hexen, *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen untersucht. Wie in Kapitel 7 beschrieben, wurden analog auch Cyclohexen und Cyclohepten untersucht. Die Ozonolyse dieser Verbindungen führt generell zu einer Freisetzung von OH-Radikalen, die weit schneller weiter reagieren als das Ozon selbst. Nicht für alle diese Verbindungen sind die OH-Ausbeuten untersucht worden. Gemäß dem in Kapitel 1.2.4 erläuterten Trend für die Strukturabhängigkeit der OH-Ausbeute, kann jedoch angenommen werden, dass *trans*-Isomere generell zu einer höheren OH-Ausbeute führen als *cis*-Isomere und die Ausbeute mit zunehmender Molekülgröße abnimmt. Für das *trans*-3-Hexen wird ein Wert von 50-60% angenommen. Für die anderen beiden Verbindungen dürfte der Wert folglich darunter liegen, aber so hoch sein, dass die Produkte der OH-Reaktion diskutiert werden müssen, bzw. OH-Radikale in geeigneter Weise abgefangen werden müssen, wenn quantitative Aussagen getroffen werden sollen.

Als OH-Radikalfänger stehen verschiedene Verbindungen zur Verfügung, die in diesem Labor verschiedentlich angewandt wurden: Cyclohexan, Kohlenmonoxid, Ethan oder ein Überschuß des Alkens. In Hinblick auf die Zielsetzungen der Untersuchungen, die Säureausbeuten in Gasphase und Partikelphase zu untersuchen und zusätzliche Informationen aus den Infrarotspektren zu gewinnen, wurden OH-Radikale durch einen Alkenüberschuß abgefangen.

Zu dieser Wahl führten die folgenden Überlegungen:

Die Ozonabnahme und auch die Produktentwicklung wurde in allen Experimenten durch FTIR-Spektroskopie verfolgt. Radikalfänger, die relativ zur Reaktion des Alkens mit OH so langsam reagieren, dass sie in großen Mengen zugegeben werden müssen, z.T. bis zu Stoffmengenanteilen von über einem Prozent, bilden in den FTIR-Spektren in der Regel einen sehr hohen Hintergrund und verursachen nicht nur nach dessen Abzug noch ein hohes Rauschen, sondern führen zu drastischen negativen Signalen infolge der Probeentnahme während der Sammlung. Infolgedessen schied Ethan als Radikalfänger aus. CO bietet den Vorteil, dass es in einem engeren Bereich absorbiert, der die eigentliche Messung weniger stört, und auch in höherer Reinheit erhältlich ist. Wie in Kapitel 3.4.2 dargelegt, führt die Reaktion von CO und OH aber zu einer Bildung von Hydroperoxi-Radikalen HO₂ (R 342-1). Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist die Bildung von C_(n-1)-Säuren. Wie am Beispiel der Acrylsäure in Abb. 342-2 gezeigt, kann die Peroxichemie aber in unterschiedlicher Weise auf die Bildung der Säuren Einfluß nehmen. Hierdurch muß mit erheblichen Artefakten im Verhältnis der Bildung von C_n und C_(n-1)-Säure gerechnet werden. In umgekehrter Weise wirkt Cyclohexan auf die Säurebildung ein, wengleich hier die Reaktionsrate am schnellsten, die Ausbeuteminderung am gleichmäßigsten und die Korrektur der FTIR-Spektren am

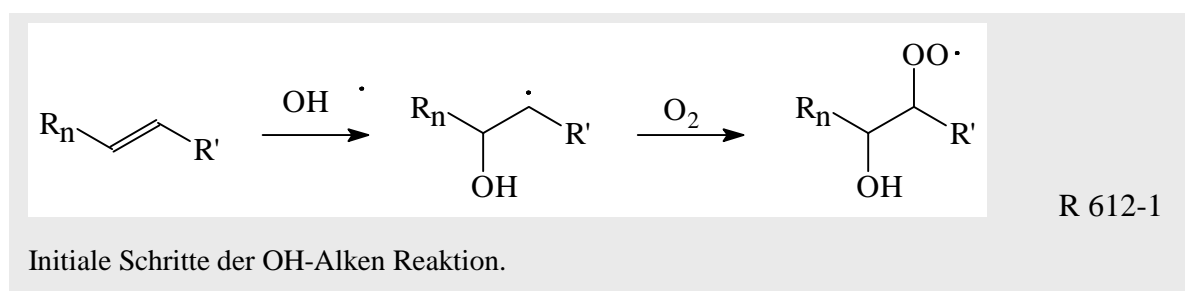
einfachsten ist. Dass trotz langjähriger Erfahrung mit Cyclohexan auf diesen Radikalfänger verzichtet wurde, hat jedoch noch einen zweiten Grund. In den folgenden Untersuchungen wurde erstmals systematisch die Aufteilung der Säuren auf beide Phasen untersucht. In Hinblick auf die Bildung von sekundären Ozoniden ist hier gerade in trockenen Versuchen der Einsatz von Cyclohexan kritisch. Das bei der OH-Oxidation gebildete Cyclohexanon ist mit sechs C-Atomen die größte Carbonylverbindung, die im Reaktionssystem gebildet wird. Hierdurch kann es zu einer Bildung von gemischten sekundären Ozoniden kommen, die Folge eines künstlich in das System eingebrachten Reaktionspartners ist.



Wenngleich die OH-Reaktion der Alkene selbst im Folgenden zu diskutieren ist, ist aus Laboruntersuchungen bekannt, dass das Nulkeationspotential in der Alken-OH Reaktion deutlich geringer ist als in der Alken-Ozon Reaktion. Es ist also davon auszugehen, dass keine schwerflüchtigen Ozonide entstehen, die eine Nukleation aus der OH-Reaktion stärker begünstigen als in der Ozon-Reaktion.

6.1.2 Die OH-Alken Reaktion

Grundsätzlich ist die Addition eines OH-Moleküls an die Doppelbindung gegenüber der Abstraktion eines Wasserstoffatoms bevorzugt. Nur bei Molekülen mit längeren Alkylketten steigt die Wahrscheinlichkeit der H-Abstraktion. Für kleine verzweigte Alkene beträgt sie <5% für 1-Buten <10%, für 1-Hepten 17% [Kwok und Atkinson, 1995]. Der Addition folgt unmittelbar die Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül.



Das Hydroxialkylperoxy-Radikal reagiert in der Atmosphäre bevorzugt mit NO_x . In den gegebenen Laborversuchen wurde jedoch ausschließlich unter NO_x -freien Bedingungen gearbeitet. Hier ist nur eine Reaktion mit HO_2 oder RO_2 möglich. Aus der Reaktion mit HO_2 geht als Produkt $\text{R}_n\text{-CH(OH)-CH(OOH)-R}'$ hervor. Die Reaktion mit HO_2 stellt jedoch nur einen weniger bedeutenden Reaktionsweg dar.

Die Selbstreaktion der Peroxiradikale führt entweder zu Alkoxiradikalen RO oder direkt zu einer Disproportionierung in eine Dihydroxiverbindung und ein Hydroxiketon.

Letztere führt zu relativ niederflüchtigen trifunktionalen Verbindungen, erfordert aber eine lange Kohlenstoffkette. Bei 1-Hexen und 1-Octen verlaufen bis zu 65% der Reaktion über die Isomerisierung, bei 1-Buten nur ca. 4% [Kwok *et al.*, 1996]. Auch die Reaktion mit O₂ ist beungünstigt. So führt die OH-Reaktion mit Ethen zu 78% zu Formaldehyd (Zerfall), während nur 22% mit Sauerstoff zu Glycolaldehyd reagieren (H-Abstraktion durch O₂) [Atkinson, 1997].

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass unter der Fülle der Produkte, die aus der OH-Reaktion mit den Alkenen hervorgehen, keine Beeinflussung der Carbonsäuremessung zu erwarten ist, da Säuren allenfalls in vernachlässigbaren Ausbeuten gebildet werden. Anders als bei der Ozonolyse können jedoch z.B. im Falle einer Isomerisierung bi- oder trifunktionale Oxidationsprodukte gebildet werden, bei denen das Kohlenstoffskelett ohne Bindungsbruch erhalten bleibt. Die Molekülgröße entspricht den sekundären Ozoniden und auch wenn sie nicht als explizite Säurevorläufer in der Partikelphase zu vermuten sind, können sie doch zu einer Zunahme des Aerosolvolumens führen, sobald eine Nukleation initiiert ist. Dies gilt jedoch für die zyklischen Alkene in derselben Weise wie für die linearen symmetrischen Alkene, so dass die in Kapitel 5 aufgeführte unerwartet frühe Nukleation der symmetrischen Alkene gegenüber den Zyklen nicht einfach als Artefakt der OH-Chemie zu interpretieren ist. Vor allem bei der Nukleation des *trans*-3-Hexens, welches für eine Isomerisierung zu klein ist, kann die Nukleation nicht über Produkte der OH-Oxidation des Alkens erklärt werden. Ein gänzlich artefaktfreies Ausblenden der OH-Chemie ist jedoch in keinem Reaktionssystem möglich.

6.2. C_n-Säuren, C_[n-1] Säuren und Ameisensäure

6.2.1 Reaktionsbedingungen der Alkenozonolyse

Die vorausgegangenen Untersuchungen führen zu der Vermutung, dass durch verschiedene Konzentrationen und Feuchte, sowie durch Strukturunterschiede die Säureausbeuten der Ozonolyse und die Aufteilung der Säuren auf die Gas- und die Partikelphase schwanken werden. Im folgenden wurden die drei linearen symmetrischen Alkene *trans*-3-Hexen, *trans*-4-Octen und *trans*-5-Decen ozonolysiert. Die hierbei als Primärprodukte entstehenden Aldehyde und Criegee Intermediate bilden eine homologe Reihe der Form CH₃-(CH₂)_n-CHO bzw. CH₃-(CH₂)_n-CHOO*. Hierdurch ist ein Untersuchung der Abhängigkeit der Säurebildung von der Molekülgröße möglich. Die Verbindungen wurden jeweils bei einem Alken zu Ozon Verhältnis von 2:1 untersucht. Die eingesetzten Mischungsverhältnisse wurden jedoch von 1:0,5 μmol mol⁻¹ über 2:1, 4:2 bis zu 8:4 μmol mol⁻¹ variiert. Dieser Analysensatz von 3 x 4 = 12 Ozonolysen wurde jeweils im Trockenen wie im Feuchten bei einem Taupunkt von D.P. = 1°C durchgeführt, d.h. einem Mischungsverhältnis von μ (H₂O) = 6,7 mmol mol⁻¹ (relative Feuchte: 25%). Bei *trans*-5-Decen wurde der höchstkonzentrierte Versuch bei einem Mischungsverhältnis von 4,7 : 3,7 durchgeführt, da der Dampfdruck des Alkens für eine Zugabe von 8 μmol mol⁻¹ nicht hinreichend war.

6.2.2 Ausbeute an C_n-Säuren

Es wurden die in Tabelle 622-1 aufgeführten C_n-Säuren gemessen.

Tab. 622-1: Übersicht über die C_n-Säuren

Verbindung	Säure	Formel
<i>trans</i> -3-Hexen	Propionsäure	CH ₃ -CH ₂ -COOH
<i>trans</i> -4-Octen	Buttersäure	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH
<i>trans</i> -5-Decen	Valeriansäure	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH

Tabelle 622-2 (trocken) und 622-3 (feucht) zeigen die erhaltenen Ausbeuten in Prozent jeweils für die Gasphase und die Partikelphase (kursiv). Für die Daten wurden in den meisten Fällen die am Ende der Ozonolyse erhaltenen Konzentrationen auf den absoluten Ozonumsatz bezogen. Für Versuche bei niedrigeren Konzentrationen war es teilweise möglich, mit hinreichender Zeitauflösung zu messen, um die Säurezunahme als Funktion des Ozonverbrauches aufzutragen. Führt diese Auftragung zu einer Geraden, so besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Ozonabnahme und Säurezunahme. Aus der Steigung der Geraden läßt sich in diesem Fall die Säureausbeute ermitteln. Sollte die Ausbeute zusätzlich oder alternativ auf diese Weise ermittelt worden sein, so ist der entsprechende Wert in eckigen Klammer angegeben. Es hat sich jedoch bei den C_n-Säuren gezeigt, dass in nahezu allen Versuchen eine solche Linearität nicht abzulesen war. Der einzige Versuch (*trans*-Hexen 2:1), in dem eine Geradensteigung ermittelt werden konnte, zeigt eine sehr hohe Abweichung von der Endwertauswertung. Vielmehr vollzieht sich die Bildung der C_n-Säuren zeitverzögert und noch weiterhin ansteigend, nachdem Ozon bereits umgesetzt ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die C_n-Säuren sekundäre Produkte sind, die sich aus einem temporär stabilen Zwischenprodukt entwickeln. Bei den Versuchen mit μ (Alken:Ozon) = 1:0,5 kommt die Säurebildung während der Versuchsdauer nicht zu einem stabilen Endwert.

Tabelle 622-2: Übersicht der C_n-Säureausbeuten bei trockener Ozonolyse

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	<i>trans</i> -3-Hexen [Propionsäure] Ausbeute [%]	<i>trans</i> -4-Octen [Buttersäure] Ausbeute [%]	<i>trans</i> -5-Decen [Valeriansäure] Ausbeute [%]
Alken : Ozon 1 : 0,5	> 3,5%	4,0%	> 4,0%
Alken : Ozon 2 : 1	3,7 % [5,4%]	3,0% <i>Part. 0,36%</i>	2,8% <i>Part. 0,46%</i>
Alken : Ozon 4 : 2	4,9%	3,9% <i>Part. 0,5%</i>	2,9% <i>Part. > 0,65%</i>
Alken : Ozon 8 : 4	4,3% <i>Part. 0,16%</i>	4,1% <i>Part. 0,85%</i>	2,3% <i>Part. 0,57%</i>

Table 622-3: Overview of C_n-acid yields in wet ozonolysis. One experiment was conducted for the purpose of checking the reproducibility (Wh).

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	<i>trans</i> -3-Hexen [Propionsäure] Ausbeute [%]		<i>trans</i> -4-Octen [Buttersäure] Ausbeute [%]	<i>trans</i> -5-Decen [Valeriansäure] Ausbeute [%]
Alken : Ozon 1 : 0,5	> 3,9%	(5,5%)	>4,9%	> 2,2% <i>Part. 0,18%</i>
Alken : Ozon 2 : 1	5,2 %		>3,9%	3,3% <i>Part. 0,3%</i>
Alken : Ozon 4 : 2	4,2%		3,1%	2,4% [Wh: 2,3%] <i>Part. 0,31%</i>
Alken : Ozon 8 : 4	3,5% <i>Part. 0,13%</i>		3,5% <i>Part. 0,24%</i>	1,9% <i>Part. 0,83%</i>

From the tables it is evident that the total yields of C_n-carboxylic acids in both phases typically range between 2.5% and 5%. The acid yields in the particle phase are given for all experiments. However, values below 0.5% are near the detection limit of the method and are not significant. A minor breakthrough from the bypassed gas phase cannot be ruled out. In dry experiments, the tendency for acids to remain in the particle phase is slightly higher.

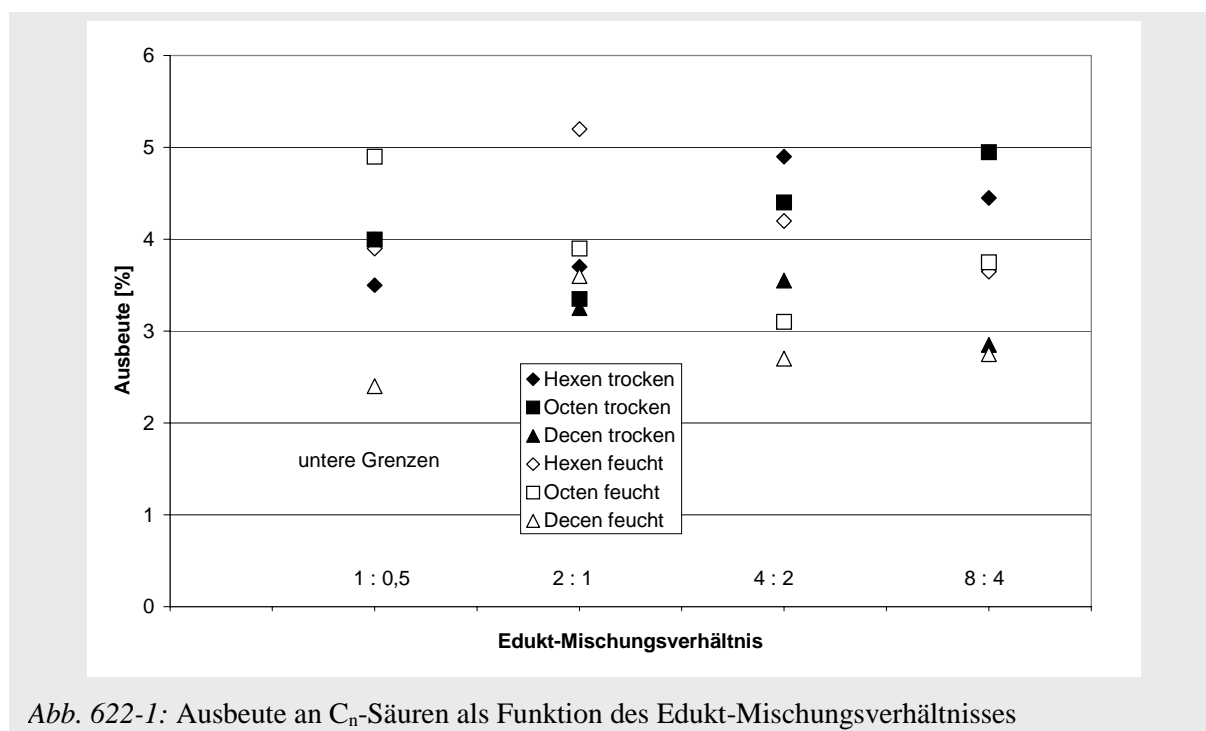
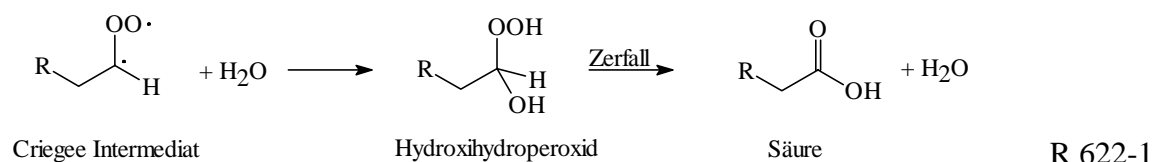


Abb. 622-1: Yield of C_n-acids as a function of the feed mixture ratio

Abb. 622-1 zeigt die Säureausbeute als Funktion des Mischungsverhältnisses, wobei die trockenen Versuche mit ausgefüllten Symbolen und die feuchten Versuche mit nicht ausgefüllten Symbolen gemeinsam in einem Diagramm dargestellt wurden. Aus den Meßdaten läßt sich kein Trend entnehmen, der eine Abhängigkeit vom Edukt-Mischungsverhältnis nahelegen würde.

Unter mechanistischem Standpunkt von Interesse ist, dass es offenbar auch keinerlei Abhängigkeit von der Feuchte gibt. Unter der Annahme, dass in Gegenwart von Wasser Säuren primär über das Hydroxihydroperoxid gebildet werden (R 622-1), wäre bei feuchten Reaktionsbedingungen eine deutlich höhere Ausbeute der C_n-Säuren zu erwarten als in trockenen Experimenten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass eine Vorläuferverbindung während der Sammlung zur Säure hydrolysiert, die bei Abwesenheit von Wasser in ähnlichen Mengen gebildet wird, wie bei Anwesenheit von Wasser das Hydroxihydroperoxid. Hierauf ist in der Diskussion näher einzugehen.

Der angenommene Weg zur Bildung von C_n-Carbonsäuren unter feuchten Bedingungen:



Wie Abb. 622-2 zeigt, ist ein Trend allerdings in der Abhängigkeit der Säureausbildung von der Größe des Criegee Intermediates erkennbar.

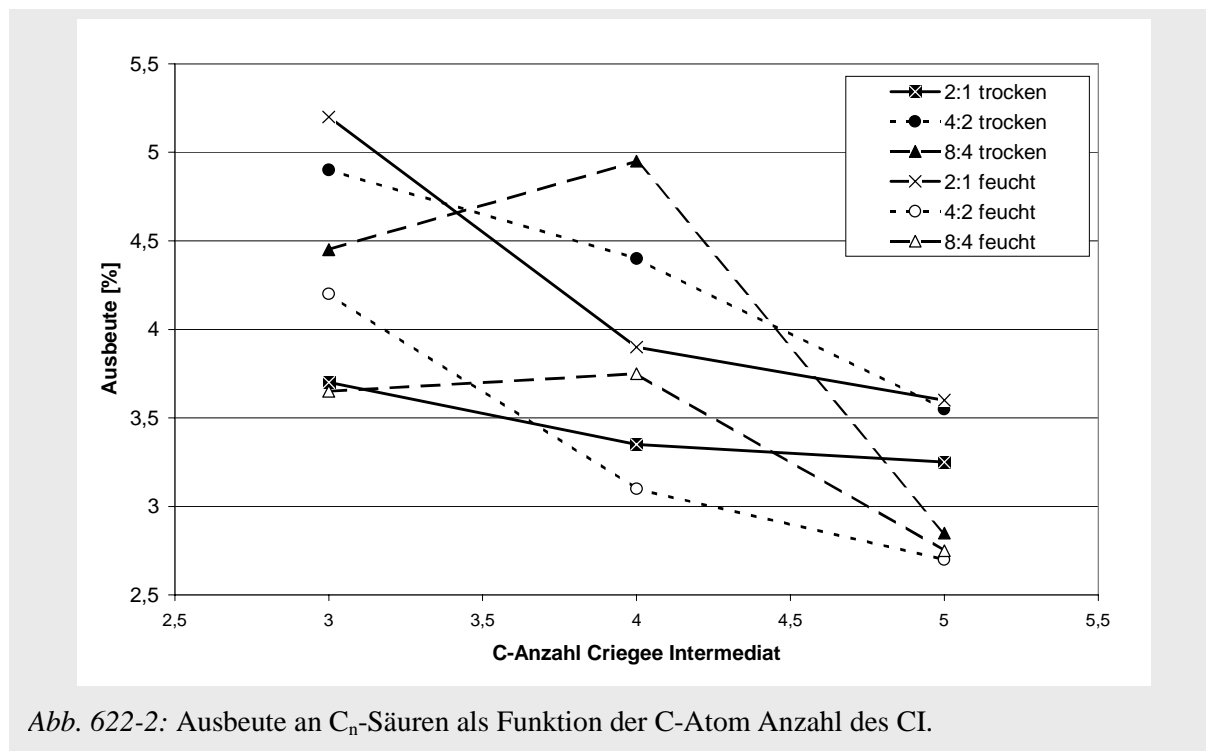


Abb. 622-2: Ausbeute an C_n-Säuren als Funktion der C-Atom Anzahl des CI.

Mit zunehmender Größe des CI nimmt die Säureausbeute ab. Dass die 8:4 Versuche nicht exakt diesem Trend folgen, kann eine Ursache in der hohen Unsicherheit bei der Bestimmung der Buttersäure haben.

Folgt die Säurebildung primär dem in Reaktion R 622-1 beschriebenen Mechanismus, so wäre sie dadurch begünstigt, dass der Anteil an stabilisiertem Criegee Intermediat zunimmt. Dem einfachen mechanistischen Muster vieler bisheriger Publikationen folgend, nahm man für einfache Alkene an: Die Stabilisierung nimmt mit der Größe des Alkens zu, die Bedeutung des Hydroxihydroperoxidkanals und damit der OH-Bildung ab (siehe Kap. 1.2.4). Der Ester-Kanal ist von geringerer Bedeutung. Die beobachtete Säurebildung hingegen folgt genau dem entgegengesetzten Muster. Obwohl die Stabilisierung mit zunehmender Größe des CI ebenfalls zunehmen müßte, nimmt die Ausbeute an C_n-Säuren ab. Es muss also gefragt werden, ob die Säuren tatsächlich vorzugsweise über das stabilisierte CI gebildet werden, ob mögliche Intermediate eventuell in Abhängigkeit von der Kettenlänge in unterschiedlichem Maß zur Säure zerfallen, oder ob die C_n-Säuren auf einem anderen Weg gebildet werden als bislang vermutet oder aber ob die Rolle des Ester-Kanals unterschätzt wurde und hier eine wichtige Säurequelle liegt. Auch hierauf ist in der Diskussion einzugehen.

6.2.3 Ausbeute an C_(n-1)-Säuren

Es wurden die in Tabelle 623-1 aufgeführten C_(n-1)-Säuren gemessen.

Tab. 623-1: Übersicht über die C_(n-1)-Säuren

Verbindung	Säure	Formel
<i>trans</i> -3-Hexen	Essigsäure	CH ₃ -COOH
<i>trans</i> -4-Octen	Propionsäure	CH ₃ -CH ₂ -COOH
<i>trans</i> -5-Decen	Buttersäure	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH

Tabelle 623-2 (trocken) und 623-3 (feucht) zeigen die erhaltenen Ausbeuten in Prozent jeweils für die Gasphase und die Partikelphase (kursiv). Im Gegensatz zu den C_n-Säuren ergab sich für die Bildung der C_(n-1)-Säuren eine direkte Proportionalität zwischen Säurebildung und Ozonabnahme. In vielen Versuchen bei niedrigeren Mischungsverhältnissen ließ sich eine hinreichend hohe Zeitauflösung erreichen, so daß sowohl eine Auswertung aus den Endwerten wie auch über die Steigung der Auftragung

$$\Delta (\text{Säure}) = f [\Delta (\text{Ozon})]$$

möglich war. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 623-2 und 623-3 in eckigen Klammern angegeben. Bereits hieraus läßt sich schließen, dass die Säuren oder ihre hydrolysierbaren Vorläufer auf einem direkteren Reaktionsweg ohne metastabile Zwischenprodukte entstehen.

Die Ausbeuten liegen mit Werten zwischen typischerweise 5 und 10% in etwa doppelt so hoch wie die für die C_n-Säuren. Auch hier ist die Tendenz zur Anwesenheit in der Partikelphase bei den trockenen Versuchen etwas höher als bei den feuchten. Da diese Säuren jedoch um jeweils ein C-Atom kleiner sind, d.h. einen höheren Dampfdruck haben, nimmt der Anteil in der Partikelphase nochmals etwas ab.

Tabelle 623-2: Übersicht der C_(n-1)-Säureausbeuten bei trockener Ozonolyse

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	trans-3-Hexen [Essigsäure] Ausbeute [%]		trans-4-Octen [Propionsäure] Ausbeute [%]		trans-5-Decen [Buttersäure] Ausbeute [%]	
Alken : Ozon 1 : 0,5	9,9%	[11,7%]	6,7%	[7,6%]	4,4%	[4,2%]
Alken : Ozon 2 : 1	8,4 %	[9,1%]	5,9% <i>Part. 0,18%</i>		5,2% <i>Part. 0,5%</i>	
Alken : Ozon 4 : 2	8,2%		5,6% <i>Part. 0,5%</i>	[6.1%]	5,1% <i>Part. 0,37%</i>	
Alken : Ozon 8 : 4	5,9% <i>Part. 0,23%</i>		5,2% <i>Part. 0,5%</i>		4,0% <i>Part. 0,54%</i>	

Tabelle 623-3: Übersicht der C_(n-1)-Säureausbeuten bei feuchter Ozonolyse. Ein Versuch wurde zwecks Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholt (Wh). Essigsäure wurde zwar in Spuren auch im Eluat der Partikelphase gefunden, allerdings ist hier anzunehmen, dass es sich um einen Blindwert handelt, der aus der Raumluft nahezu immer aufgenommen wird.

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	trans-3-Hexen [Essigsäure] Ausbeute [%]		trans-4-Octen [Propionsäure] Ausbeute [%]		trans-5-Decen [Buttersäure] Ausbeute [%]	
Alken : Ozon 1 : 0,5	9,3%	[9,3%]	6,2%	[6,9%]	4,6%	[4,5%]
Alken : Ozon 2 : 1	7,2 %	[9,9%]	6,25%	[6,1%]	5,7%	
Alken : Ozon 4 : 2	7,6%	[9,0%]	5,2%		5,6% [Wh: 5,5%]	
Alken : Ozon 8 : 4	6,0%		5,3% <i>Part. 0,31%</i>		3,3% <i>Part. 1,1%</i>	

Abb. 623-1 stellt die Säureausbeute als Funktion des Mischungsverhältnisses dar, wobei auch hier die trockenen Versuche mit ausgefüllten Symbolen und die feuchten Versuche mit nicht ausgefüllten Symbolen gemeinsam in einem Diagramm dargestellt wurden. Die in dieser Grafik verwandten Werte wurden aus dem Mittel von Endwertauswertung und Gradensteigungs-Auswertung unter Addition des Säureanteils in den Partikeln errechnet, also

die gemittelte Summe aus beiden Phasen. Aus den Meßdaten läßt sich kein gesicherter Trend entnehmen, da nur drei Substanzen untersucht wurden. Jedoch liegen bei fast allen Messungen die Ausbeuten für die trockene und die feuchte Messung zusammen. Angesichts einer relativ hohen zu erwartenden Meßunsicherheit (vgl. Kap. 6.2.6) und des nicht kontinuierlichen Betriebes von Sammelsystem und Ionenchromatographie ist dies ein überraschendes Ergebnis. Die $C_{(n-1)}$ -Säuren werden nicht nur völlig unabhängig von der Umgebungsfeuchte gebildet, sondern auch mit relativ hoher Reproduzierbarkeit.

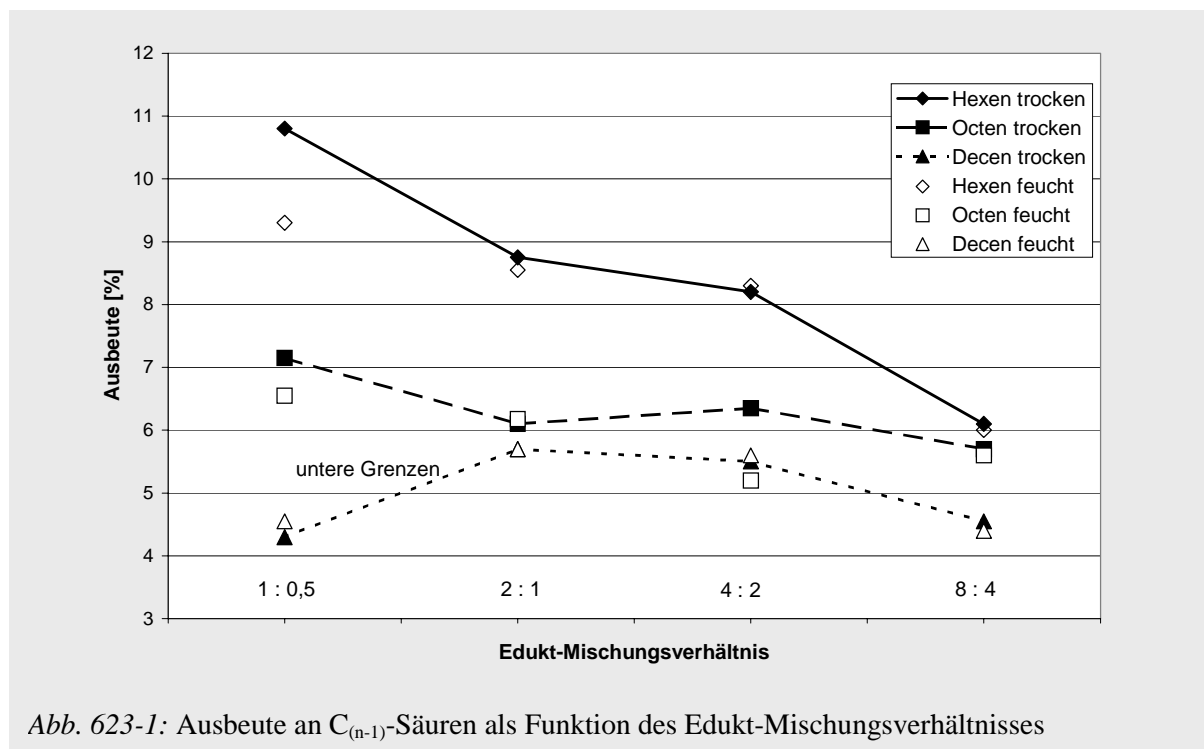


Abb. 623-1: Ausbeute an $C_{(n-1)}$ -Säuren als Funktion des Edukt-Mischungsverhältnisses

Diese Reproduzierbarkeit verleiht wiederum den ablesbaren Trends ein höheres Gewicht. Bei *trans*-3-Hexen sinkt die Ausbeute mit höheren Mischungsverhältnissen kontinuierlich. Bei *trans*-4-Octen ist dieser Trend nur noch sehr schwach ausgebildet, bei *trans*-5-Decen liegt die Ausbeute bei dem kleinsten Mischungsverhältnis sogar niedriger als bei mittleren. Allerdings ist die Auswertung der Buttersäurekonzentrationen (*trans*-5-Decen) auch mit Abstand am unsichersten. Diese Trends könnten so interpretiert werden, dass die Bildung der $C_{(n-1)}$ -Säuren oder deren Vorläufer durch Stoßprozesse unterbunden werden, die bei zunehmender Konzentration wahrscheinlicher werden. Bei größeren Molekülen mit geringerer Diffusion würde dieser Prozess weniger relevant.

Andererseits nun, und dies belegt auch Abbildung 623-2, in der die Säureausbeute als Funktion der Molekülgröße aufgetragen ist, bilden größere CI einen im geringeren Maße $C_{(n-1)}$ -Säuren. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass der notwendige Reaktionskanal in geringem Maße eingeschlagen wird. Größere Moleküle bilden bevorzugt stabilisierte CI, was die Säurebildung erniedrigen würde, wenn sie aus direkten Zerfallswegen erfolgt. Diesen Effekt kann man am deutlichsten dann beobachten, wenn der zusätzliche Faktor reaktiver Stöße von geringer Bedeutung ist d.h. bei einem Mischungsverhältnis von 1:0,5.

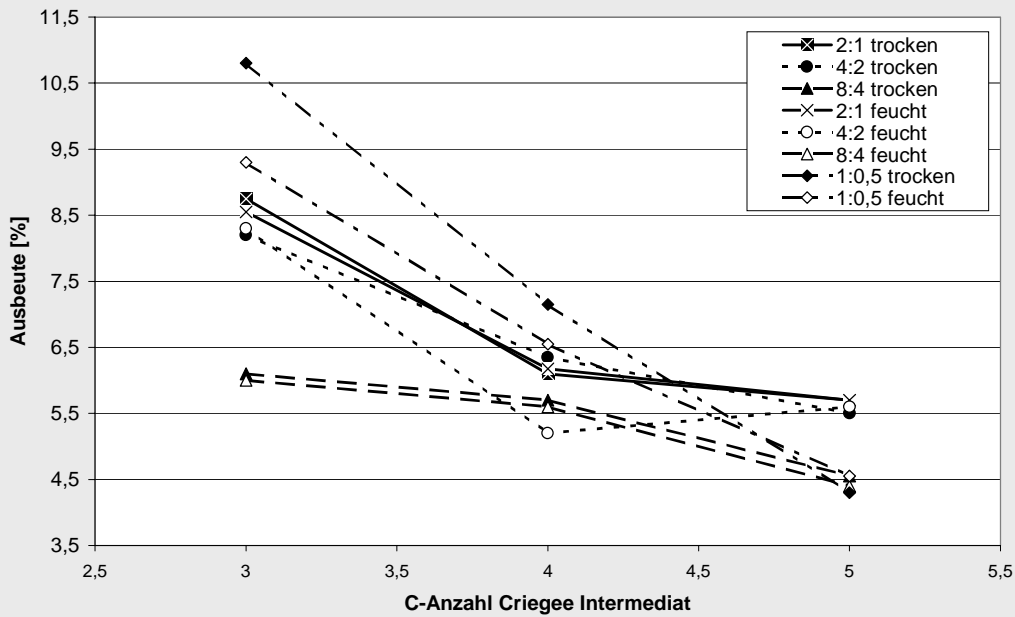


Abb. 623-2: Ausbeute an $C_{(n-1)}$ -Säuren als Funktion der C-Atom Anzahl des CI.

6.2.4 Bildung der Säuren relativ zum Ozonverbrauch

Aus der Bildung der Säuren relativ zum Verbrauch an Ozon können Rückschlüsse gezogen werden auf den Charakter der Reaktion. Geht die Bildung der Säure mit der Abnahme des Ozons parallel, d.h. gilt die Gleichung $\Delta(\text{Säure}) = m \times \Delta(\text{Ozon})$ mit $m = \text{Geradensteigung}$, so erfolgt die Bildung der Säure unmittelbar über sehr schnelle Reaktionen aus der Ozonreaktion. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass durch die Sammlung im leicht alkalischen wäßrigen Milieu ein zur Säure hydrolysierender Vorläufer ionenchromatographisch das gleiche Ergebnis liefert, wie die Säure selbst. Dieses Verhalten zeigt Abb. 624-1 schematisch.

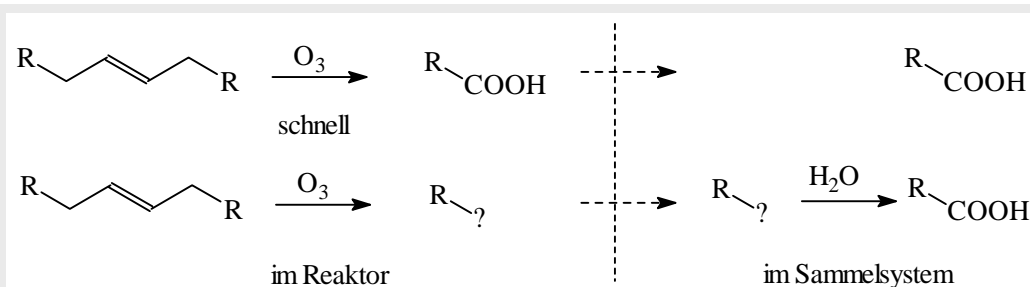


Abb 624-1: Die ionenchromatographische Detektion kann nicht zwischen einer unmittelbaren Bildung der Säure und der unmittelbaren Bildung eines Vorläufers R-? im Reaktor (links) unterscheiden, wenn dieser Vorläufer im Sammelsystem (rechts) zur Säure hydrolysiert.

Erfolgt umgekehrt die Säurebildung gegenüber der Abnahme des Ozons verzögert, so kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass ein Intermediat gebildet wird, aus dem die Säure erst langsam durch weitere Reaktionen entsteht.

Eine Bildung der Säure / des Vorläufers proportional zum Ozonumsatz wurde für die $C_{(n-1)}$ -Säuren beobachtet, eine verzögerte Bildung für die C_n -Säuren. Die Relation gibt Abb. 624-2 wieder.

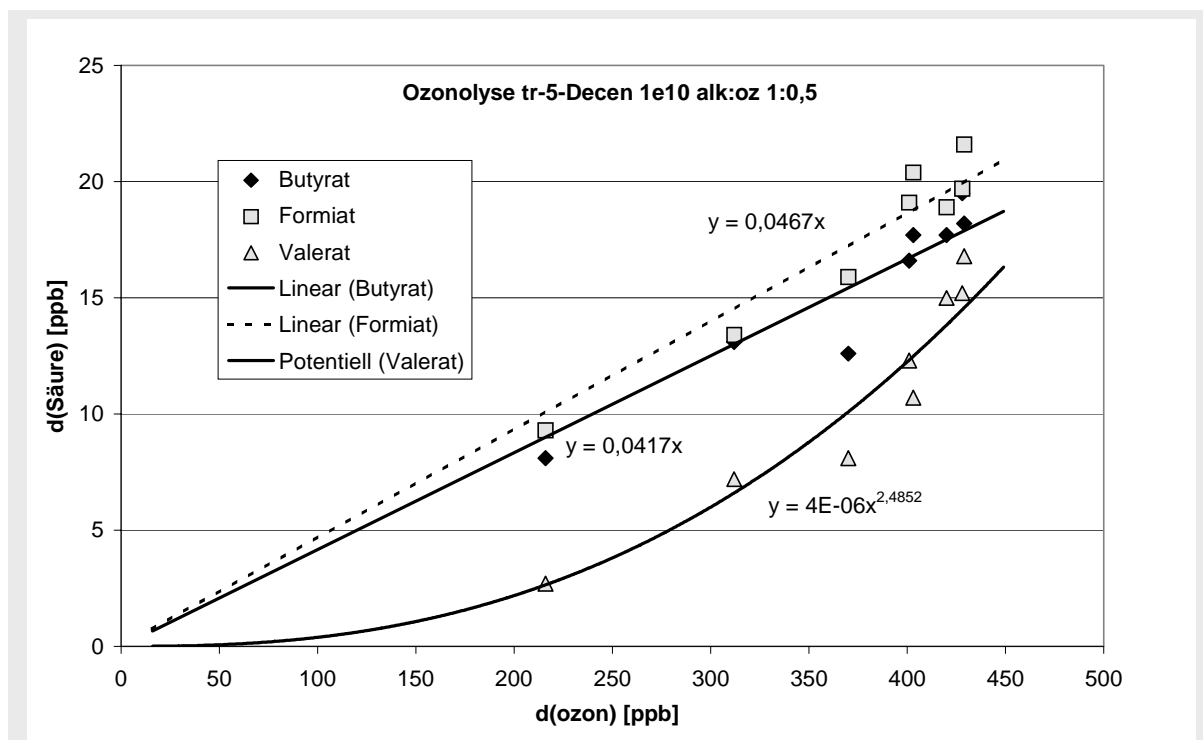


Abb. 624-2: Auftragung der Säurebildung als Funktion der Ozonabnahme bei einer 5-Decen Ozonolyse. Während die $C_{(n-1)}$ -Säuren bei hinreichender zeitlicher Auflösung eine erkennbare lineare Abhängigkeit zeigen, ist dies für die C_n -Säuren nicht der Fall. Der hier angelegte potentielle Fit bricht bei höheren Konzentrationen (Alken:Ozon = 8:4, 4:2) ab und führt zu einem relativ stabilen Endwert. Bei kleineren Konzentrationen läßt sich kein durchgehender mathematischer Zusammenhang erkennen und demzufolge auch die Ausbeute nur als untere Grenze bestimmen.

Die Auftragung zeigt, dass C_n -Säuren metastabile Quellen haben, aus denen sie entstehen. Ihr möglicher Charakter und die von der Feuchte unabhängige Bildung sind zu diskutieren.

6.2.5 Ausbeute an Ameisensäure

In den durchgeführten Ozonolysen der linearen Alkene wurde ionenchromatographisch Ameisensäure in relativ hohen Konzentrationen detektiert. Der Datensatz ist nicht vollständig, da Ameisensäure teilweise das eingestellte Detektionslimit des Leitfähigkeitsdetektors überschritt. Dessen Empfindlichkeit wurde dennoch nicht erniedrigt, um eine optimale Quantifizierung der anderen Säuren zu gewährleisten.

In der Partikelphase wurde Ameisensäure immer mit einem geringen Hintergrundwert gefunden, dessen Ursache primär die Aufnahme der Sammellösung aus der Luft ist, eventuell eine geringe Oberflächenadsorption der Partikel aus der Gasphase. Es gab jedoch keinerlei

Indizien, dass Ameisensäure aus der Reaktion selbst über diesen Hintergrundwert hinaus in die Aerosolphase übergang oder in den Partikeln entstand und festgehalten wurde.

In der Gasphase jedoch lagen die Ameisensäurekonzentrationen vergleichsweise hoch. Mit Ausbeuten zwischen 5% und 11% lagen die Werte ähnlich wie die der C_(n-1)-Säuren. Tabelle 625-1 und 625-2 geben einen Überblick.

Tabelle 625-1: Ameisensäureausbeuten aus der trockenen Ozonolyse. Werte in Klammern wurden über die Geradensteigung der Auftragung $\Delta(\text{Säure})$ gegen $\Delta(\text{Ozon})$ ermittelt. Bei den 8:4 Versuchen wurde zweimal das Detektionslimit erheblich überschritten.

Ameisensäure aus: Mischungsverhältnis [$\mu\text{mol mol}^{-1}$]	<i>trans</i> -3-Hexen		<i>trans</i> -4-Octen		<i>trans</i> -5-Decen
	Ausbeute [%]		Ausbeute [%]		Ausbeute [%]
Alken : Ozon 1 : 0,5	10,0%	[12,0%]	6,3%	[7,2%]	4,9%
Alken : Ozon 2 : 1	9,5 %	[9,8%]	6,3%		6,5%
Alken : Ozon 4 : 2	11,0%		7,1%		6,8%
Alken : Ozon 8 : 4	Limit überschritten		Limit überschritten		6,6%

Tabelle 625-2: Ameisensäureausbeuten aus der feuchten Ozonolyse [relative Feuchte 25%]. Werte in Klammern wurden über die Geradensteigung der Auftragung $\Delta(\text{Säure})$ gegen $\Delta(\text{Ozon})$ ermittelt. Ein Versuch wurde wiederholt (Wh).

Ameisensäure aus: Mischungsverhältnis [$\mu\text{mol mol}^{-1}$]	<i>trans</i> -3-Hexen		<i>trans</i> -4-Octen		<i>trans</i> -5-Decen
	Ausbeute [%]		Ausbeute [%]		Ausbeute [%]
Alken : Ozon 1 : 0,5	11,2%	[10,7%]	7,4%		> 6,3% [9,2%]
Alken : Ozon 2 : 1	11,2 %	[12,2%]	6,0%		5,6%
Alken : Ozon 4 : 2	9,8%		7,3%		7,3% Wh: 6,3%
Alken : Ozon 8 : 4	9,0%		>>5,8%		5,2%

Aus den Werten eine Systematik abzulesen ist aufgrund der Lücken und Unsicherheiten im Datensatz nicht sinnvoll. Allerdings fällt auf, dass in der *trans*-3-Hexen Ozonolyse signifikant mehr Ameisensäure entsteht als bei den anderen beiden Alkenen. Insofern nimmt auch hier die Ausbeute mit der C-Atom Anzahl des CI ab.

Nur in wenigen Fällen ließ sich aus einem annähernd linearen Verhalten gegenüber Ozon eine Ausbeute aus der Geradensteigung ablesen. Hieraus ist kein Schluß auf den Mechanismus

möglich, denn viele andere Versuche zeigen, dass Ameisensäure oft nach vollständigem Verbrauch des Ozons und bei stabilen Werten der C_(n-1)-Säuren noch freigesetzt wird. In Gegenwart von Wasserdampf kommt erschwerend hinzu, dass sich an der Reaktorwand haftende Ameisensäure, die durch das Evakuieren des Reaktors nie ganz entfernt werden kann, während des ca. zweistündigen Befüllens ablöst. Der hieraus resultierende Hintergrundwert wurde zwar vor Versuchsbeginn ermittelt und bei der Auswertung abgezogen, er ist jedoch nur mäßig stabil. Bei der Sammlung ergeben sich negative Signale im FTIR-Spektrum. Wenngleich aus den genannten Gründen eine detaillierte Diskussion der Ausbeuten nicht sinnvoll ist, so überrascht jedoch die Anwesenheit von Ameisensäure in den gemessenen Konzentrationen an sich. In Laborozonolysen gilt als eine Ameisensäurequelle die Reaktion des C₁-CI mit Wasser zum Hydroximethylhydroperoxid (HMHP), während ein kleinerer Anteil durch direkte Umlagerung entsteht.

Bildung aus dem C₁-CI über HMHP als Intermediat:

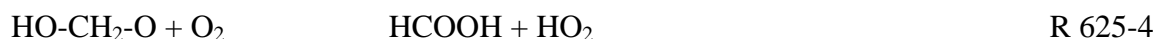
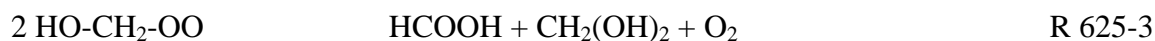


Bei den untersuchten Verbindungen kann jedoch kein C₁-CI gebildet werden, so dass sie für die mechanistische Betrachtung der Ameisensäurebildung jenseits der klassischen CI Chemie ideal geeignet sind.

In der Literatur wird die Ameisensäureentstehung aus der Formaldehydoxidation diskutiert. Gesicherte Erkenntnisse hierüber gibt es bislang nicht. Eine mögliche Oxidation wird weniger für die H-Abstraktion durch OH angenommen, welcher eine Reaktion des HCO Radikals mit Sauerstoff zu CO und HO₂ folgt ❶, sondern vor allem für die Addition von HO₂ ❷❸❹. Während frühere Studien von einem Intermediat HOO-CH₂-O ausgingen ❺❻, errechneten *Evleth et al.* ❽, dass in einer konzertierten Reaktion das H an Carbonyl-O addiert und das O an das Carbonyl-C, so dass OO-CH₂-OH als erstes Intermediat auftritt. Es wird über mehrere Möglichkeiten spekuliert, gemäß denen dieses Intermediat zu Ameisensäure weiterreagieren kann. Hierfür werden zwei Reaktionen vorgeschlagen. Zum einen eine Wandreaktion des intermediär gebildeten Hydroperoximethylhydroperoxides ❷:



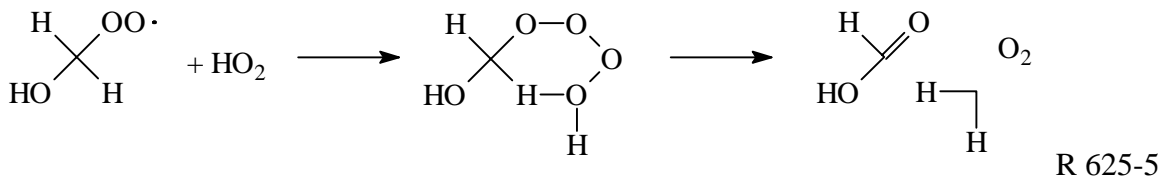
Zum anderen die direkte Bildung aus der Radikalchemie ❸❹:



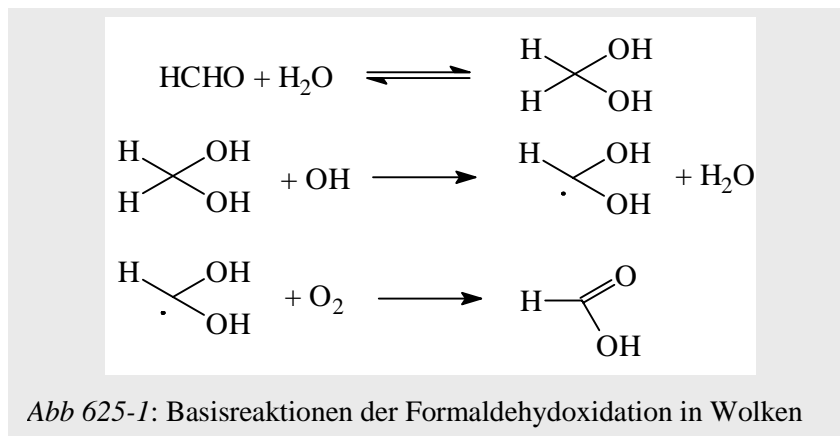
Eine direkte Bildung aus der Reaktion mit HO₂ wird gemäß Reaktion R 625-5 vorgeschlagen.

Dem entgegen steht allerdings, dass der Zerfall des Intermediates aus HO₂ und HCHO zu den Edukten sehr rasch erfolgt ❽.

- ❶ Atkinson, 1990c
- ❷ Su et al., 1979
- ❸ Veyret et al., 1989
- ❹ Burrows et al., 1989
- ❺ Evleth et al., 1993



Die Ameisensäurebildung aus der OH-Oxidation von Formaldehyd ist vor allem in der flüssigen Phase der Wolkenchemie ein wichtiger Prozess, der möglicherweise die Bedeutung der Ozonolyse und der HO₂-Oxidation übersteigt (*Chameides*, 1984). Mechanistische Studien belegen, dass die OH-Oxidation von Formaldehyd gemäß Abb. 625-1 in wässriger Phase nahezu ausschliesslich zu Ameisensäure führt und nicht zu CO (*Mc Elroy und Waygood*, 1991).



Eine solche Reaktion in der Sammellösung kann aber nicht Ursache der in den Experimenten dieser Arbeit gefundenen Ameisensäureausbeuten sein. Denn:

- in den FTIR-Spektren läßt sich kein Formaldehyd in der Gasphase nachweisen, bzw. nicht in hinreichenden Mengen, wie in Kapitel 4.2.4 belegt wurde
- OH-Radikale werden noch während der Gasphasenreaktion abgefangen
- Die Ameisensäureausbeute fällt nicht nach vollständigem Verbrauch des Ozons.

Genausowenig ist eine Formaldehydoxidation durch HO₂ zu erwarten. Sollte diese stattfinden, so handelt es sich um einen Gasphasenprozess und Ameisensäure müsste als Produkt in der Gasphase auftreten. Genau dies ist aber nicht der Fall. Wenngleich sie ionenchromatographisch in Ausbeuten von 5-11% detektiert wird, wird Ameisensäure in den FTIR-Spektren nicht beobachtet, obwohl sich aufgrund des markanten Signals bei 1105 cm⁻¹ auch kleine Mengen noch nachweisen lassen.

Ihre ionenchromatographische Detektion ist demnach nur dadurch zu erklären, dass Ameisensäure aus einer metastabilen Verbindung freigesetzt wird, die in der Gasphase unverändert bleibt, während der Sammlung jedoch im Eluenten zerfällt.

6.2.6 Betrachtung der Meßfehler

Die Bestimmung der Carbonsäuren erfolgte sowohl hinsichtlich der Sammlung [gekoppeltes System aus Gasphasendenuder und Übersättigungsimpaktor + Hexanolextraktion für Partikel] als auch hinsichtlich der Analytik [zweidimensionale Ionenchromatographie] in einem relativ komplexen System.

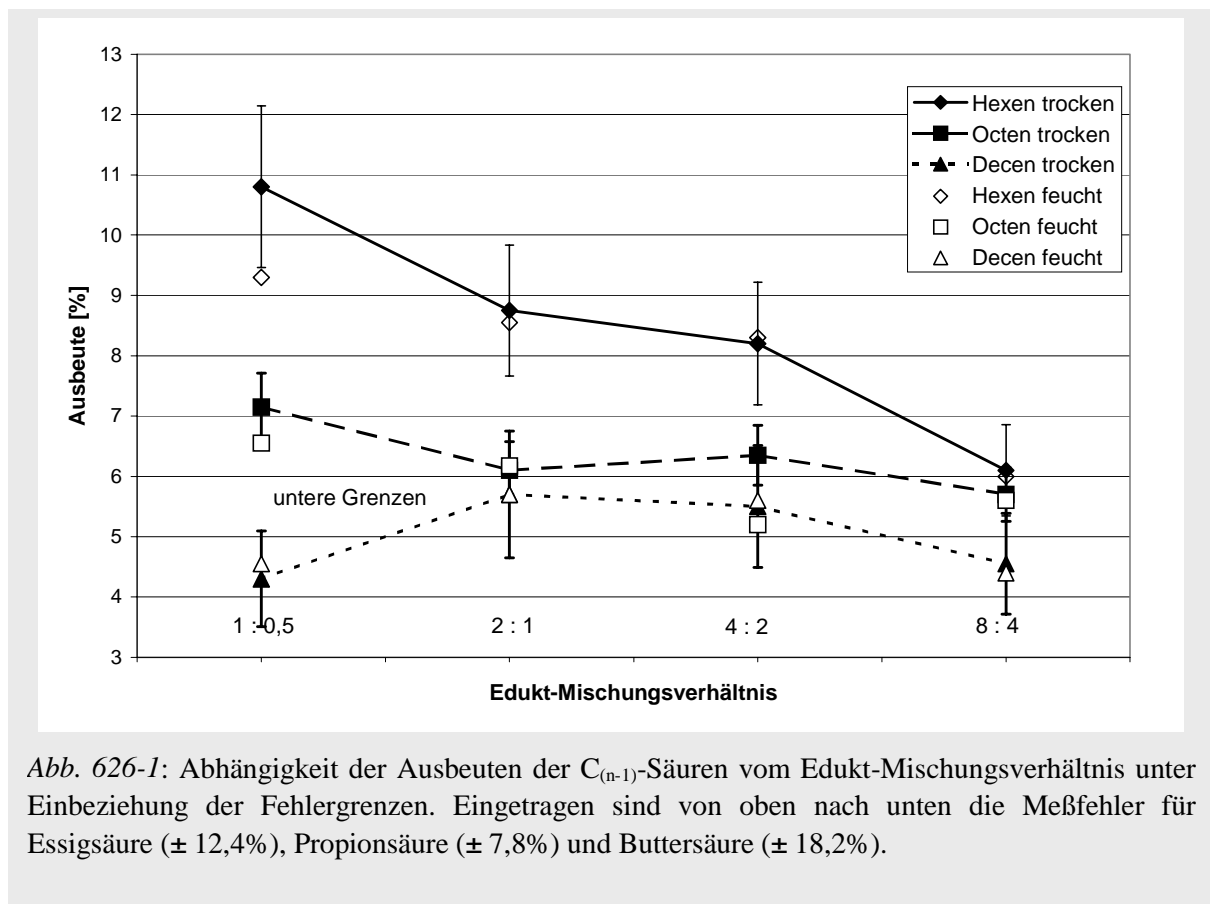
Für die Gasphasensammlung wurde in Kapitel 2.2.2 die Überführung in die schwach alkalische Sammellösung als nahezu quantitativ errechnet, mit Ausnahme von Valeriansäure [90-95%].

In analoger Weise gilt für die Partikelsammlung, dass die Extraktion aus Hexanol in die wäßrige Phase nur für Valeriansäure mit einer Ausbeute unter 95% erfolgt, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben.

Durch das Sammlungsverfahren bedingte Säureverluste sind also abzuschätzen auf:

≤5% für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure

≤10% für Valeriansäure



Für die Analytik wurde das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Verfahren der zweidimensionalen Ionenchromatographie eingesetzt. Der komplexe Trennweg (Abb. 232-4) erfordert eine ständige Kontrolle durch regelmäßige Kalibration des Systems. Die Stabilität der Kalibrierfaktoren ist hierbei geringer als bei der eindimensionalen Chromatographie. Für Buttersäure tritt zusätzlich ein Problem bei der Integration auf. Durch die starke Adsorption, die lange Laufzeit und die partielle Koelution mit einem Hintergrundsignal sind die

Peakflächen nur sehr ungenau auszuwerten (geschätzter Fehler 15%). Ameisensäure und Essigsäure überlappen teilweise und führen daher zu einem etwas höheren Integrationsfehler (geschätzt: 8% Fehler) als die Signale von Propionsäure und Valeriansäure (geschätzt: 4% Fehler), die sehr exakt auszuwerten sind. Die Fehlerabschätzung für die Integration beruht auf Erfahrungswerten bei wiederholter Auswertung eines Versuches.

Insgesamt ergibt sich hieraus der in Tabelle 626-1 über die Summe der Fehlerquadrate ermittelte Gesamtfehler. In vorausgegangenen Darstellungen dieses Kapitels wurde zwecks Wahrung der Übersichtlichkeit auf das Einzeichnen von Fehlerbalken oder Angabe der Fehlergrenzen in den Tabellen verzichtet. Abb. 626-1 veranschaulicht am Beispiel der Auftragung der Abhängigkeit der $C_{(n-1)}$ -Säureausbeuten vom Mischungsverhältnis der Edukte den Fehlerbereich.

Tabelle 626-1: Berechnung des Meßfehlers: Angegeben sind die Flächeneinheiten [FE] pro Konzentration [$\mu\text{mol L}^{-1}$] aus der Auswertung verschiedener Kalibrationen. Als prozentuale Abweichung wurde der Anteil der absoluten Standardabweichung am Mittelwert angegeben. Darunter aufgeführt sind die Sammlungsfehler gemäß Kap. 2.2.2 und die abgeschätzten Integrationsfehler. Der Gesamtfehler wurde über die Summe der Fehlerquadrate aus diesen drei Werten errechnet.

Kalibrationsdatum	Formiat [FE μmol^{-1} L]	Acetat [FE μmol^{-1} L]	Propionat [FE μmol^{-1} L]	Butyrat [FE μmol^{-1} L]	Valerat [FE μmol^{-1} L]
08.05.2001				515	
08.05.2001				486	
08.05.2001	1152	900	674	484	694
08.05.2001	1175	879	678	476	709
02.02.2001				453	
31.01.2001		709		549	
13.12.2000	1235		768	392	
12.12.2000	1094		761	412	
11.11.2000		836			736
09.11.2000			711	500	719
07.11.2000	1261		724		
13.10.2000			713	486	
06.09.2000		867	706	507	
25.08.2000	1196				893
Mittelwert	1186	838	717	478	750
Standardabw.	55	68	32	43	73
Abweichung [%]	4,6	8,1	4,5	9	9,7
Fehler Sammlung [%]	5	5	5	5	10
Integrationsfehler [%]	8	8	4	15	4
Gesamtfehler [%]	10,5	12,4	7,8	18,2	14,5

Der Fehler aus der Sammlung führt in erster Linie zu einer Minderung der Ausbeuten. Die angegebenen Werte sind folglich tendenziell eher zu niedrig als zu hoch. Umgekehrt führt die Einbeziehung der Ausbeuten aus der Auftragung $\Delta(\text{Säure})$ als Funktion von $\Delta(\text{Ozon})$ eher zu einer Überschätzung der Ausbeuten. Hier liegt die Hauptfehlerquelle in der Unschärfe des Reaktionsstartes, bzw. des Zeitpunktes, zu dem die im Moment des Reaktionsstartes gegebene Luft das Sammlungsgefäß erreicht.

Hierin gehen mehrere Faktoren ein: Der Hahn zur Luftentnahme wird ca. 20 sec nach Alkenzugabe geöffnet. Während dieser Zeit muss sich das Alken, begünstigt durch Rührer im Reaktor, vom Ort des Eintrittes aus gleichmäßig verteilen. Hiernach mischt sich die dem Reaktor entnommene Luft mit der in der Sammelspirale noch vorhandenen Nullluft. Diese wiederum stand im Diffusionsgleichgewicht mit dem an der Spiralwand des Gasphasenedendurs entlangleitenden Flüssigkeitsfilm. Dessen Flußzeit durch das System ist nun relativ hoch, so dass nach Öffnen des Hahnes ca. 110 sec Equilibrationszeit angenommen werden, bis die Konzentration im Eluenten tatsächlich die Konzentration in der Probenluft widerspiegelt. Die Unsicherheit dieser Vorlaufzeit und die Unschärfe der während dieser Zeit entnommenen Proben führt dazu, dass sich nur in sehr günstigen Fällen eine Nullpunktsgerade ergibt. Vielmehr ist die Startzeit der realen Sammlung oft so stark gegenüber der theoretischen Startzeit verschoben, dass ein Erzwingen einer Nullpunktsgerechten die Steigung beträchtlich mindert. Hierdurch wird die aus der Geradensteigung ermittelte Ausbeute zwischen 0 und 20% zu hoch ermittelt.

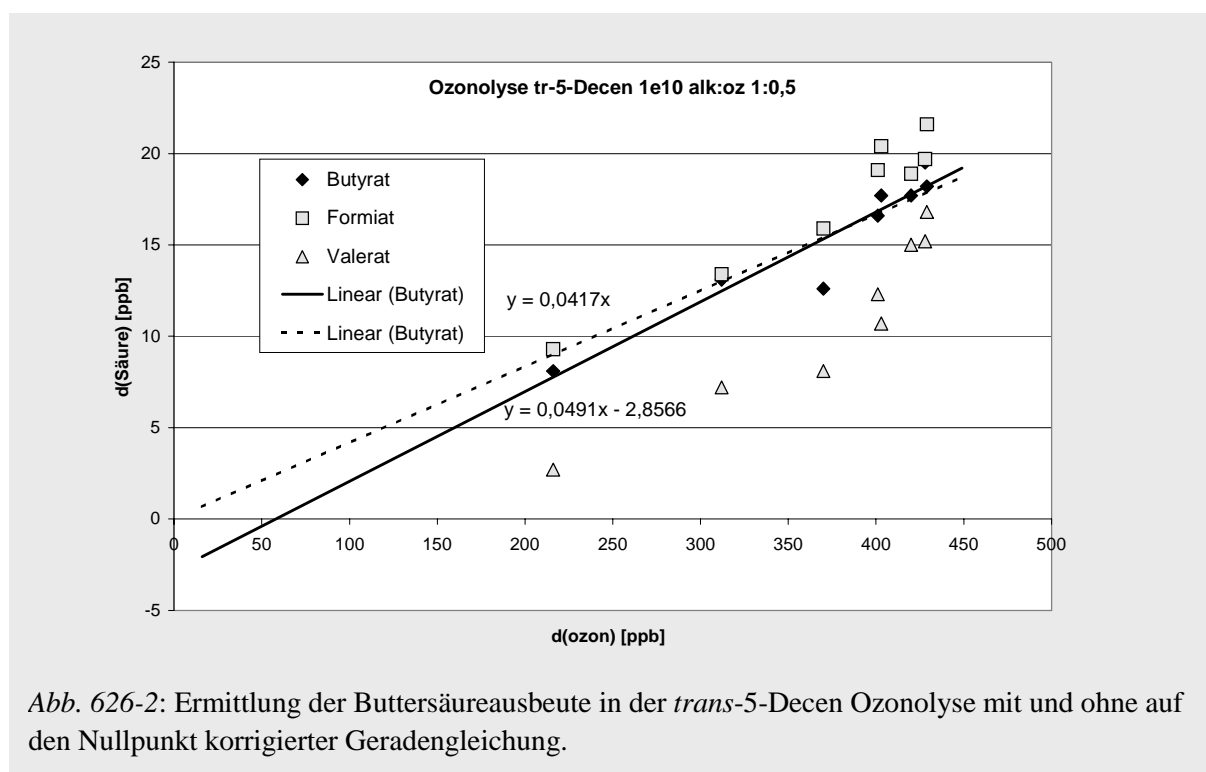


Abb. 626-2: Ermittlung der Buttersäureausbeute in der *trans*-5-Decen Ozonolyse mit und ohne auf den Nullpunkt korrigierter Geradengleichung.

unbestimmt ist, sich aber genau innerhalb dieser Unbestimmtheit die höchste Ozonabnahme ereignet und dieser erste Meßpunkt die Geradensteigung am stärksten definiert.

Ein Ausgleich dieses Fehlers ist dadurch möglich, dass man die angenommene Startzeit der Reaktion iterativ so variiert, dass sich für eine Nullpunktsgerade der beste Korrelationskoeffizient ergibt. Der hiermit verbundene Aufwand steht aber angesichts der ohnehin unvermeidlichen Meßfehler in keinem sinnvollen Verhältnis zum Nutzen für die Aussagekraft der Daten. Es wurde daher hierauf verzichtet.

Zieht man alle benannten Fehlerquellen in Betracht, so können die in diesem Kapitel aufgeführten Säureausbeuten mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ angenommen werden. Durch das systematische Vorgehen ermittelte Trends zeigen im Mittel betrachtet jedoch eine relativ hohe Stabilität.

6.3 Zusammenfassung

In der quantitativen Untersuchung symmetrischer Alkene entstehen OH-Radikale in Ausbeuten von bis zu 60%. Sie wurden durch einen Alkenüberschuss abgefangen. Die hieraus hervorgehenden Produkte tragen vernachlässigbar zur Säurebildung bei, möglicherweise aber zum Partikelvolumen.

In der systematischen Untersuchung der C_n -Säuren konnte keine Abhängigkeit der Ausbeuten vom eingesetzten Mischungsverhältnis oder der relativen Feuchte festgestellt werden, wohl aber eine Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Größe des Criegee Intermediates.

Derselbe Trend wurde auch für die $C_{(n-1)}$ -Säuren beobachtet, wobei hier eine Tendenz zu niedrigeren Ausbeuten bei höheren Mischungsverhältnissen festzustellen ist. Die Ausbeuten waren für trockene wie feuchte Versuche in den meisten Fällen nahezu identisch. $C_{(n-1)}$ Säuren traten mit Ausbeuten von 5-10% auf, C_n Säuren mit Ausbeuten von 2,5-5%. Nur bei sehr hohen Mischungsverhältnissen überschritt der Säureanteil in der Partikelphase den Hintergrundwert. Ameisensäure wurde ionenchromatographisch in Ausbeuten von 5-11% detektiert, in der Gasphase via FTIR jedoch gar nicht. Der maximale Meßfehler für die Säureausbeuten kann zu 20% angenommen werden.

7 Quantitative Untersuchung
zyklischer symmetrischer Alkene

7.1. C_n-Säuren und C_[n-1] Säuren

7.1.1 Untersuchungsbedingungen

Um Unterschiede gegenüber den linearen symmetrischen Alkenen zu untersuchen, wurden die beiden Cycloalkene Cyclohexen und Cyclohepten untersucht. Da die hierbei entstehenden Dicarbonsäuren schwerflüchtige Verbindungen sind, ist zu erwarten, dass sie in höherem Maße in die Partikelphase übergehen als dies bei den Monosäuren der Fall ist.

Durch die Weiterentwicklung des Partikelsammlers (vgl. Kapitel 2.2.3) war es nun möglich, die Übersättigungskammer direkt mit Wasserdampf zu betreiben, so dass der Zwischenschritt einer Hexanolextraktion entfiel. Weiterhin wurde, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, die ionenchromatographische Trennung über eine serielle Schaltung von drei Säulen für Cyclohexen [AS11 – AS11 – AS15] und zwei Säulen für Cyclohepten [AS11 – AS15] vorgenommen. Die Systeme sind in der Reproduzierbarkeit stabiler als die zweidimensionale Ionenchromatographie.

In der Systematik der Versuchsdurchführung wurde nichts verändert. Der Taupunkt wurde mit D.P. = 6°C etwas höher gewählt, so dass die relative Feuchte bei μ (H₂O) = 9,5 mmol mol⁻¹ nun 35% betrug statt 25%. Ansonsten wurden aber auch hier für jede Verbindung jeweils vier Versuche bei Mischungsverhältnissen von 1:0,5, 2:1, 4:2 und 8:4 μ mol mol⁻¹ einmal unter trockenen und einmal unter feuchten Bedingungen durchgeführt. Es wurde also wiederum ein Alkenüberschuß zum Abfangen der OH-Radikale gewählt.

7.1.2 Ausbeute an C_n-Säuren

Es wurden die in Tabelle 712-1 aufgeführten C_n-Säuren gemessen.

Tab. 712-1: Übersicht über die C_n-Disäuren

Verbindung	Säure	Formel
Cyclohexen	Adipinsäure	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH
Cyclohepten	Pimelinsäure	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH

Tabelle 712-2 (trocken) und 712-3 (feucht) zeigen die erhaltenen Ausbeuten in Prozent jeweils für die Gasphase und die Partikelphase. Zusätzlich wurde hier die Summe aus beiden Phasen eingetragen, die für die Darstellung von Trends verwandt wurde.

Die Ausbeuteangaben sind teilweise sehr unsicher, da die Säuren in ihrer Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase keinen stabilen Zustand erreichten. Auch die Summe aus beiden Phasen lief nicht auf einen stabilen Wert zu, sondern nahm oft nach Überschreiten eines Maximalwertes wieder ab. Dies kann zum einen auf Wandverluste der Partikel zurückzuführen sein, aber auch auf den Verbrauch der Säuren in weiteren Reaktionen.

Tabelle 712-2: Übersicht der C_n-Säure Ausbeuten bei trockener Ozonolyse. Ein Versuch wurde wiederholt. Da bei vielen Versuchen die Säurebildung auch nach Abstellen der Sammlung noch fort dauerte konnten nur untere Grenzen in der Form >X% angegeben werden.

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	Cyclohexen [Adipinsäure] Ausbeute [%]		Cyclohepten [Pimelinsäure] Ausbeute [%]	
	Gas <i>Partikel</i>	Summe	Gas <i>Partikel</i>	Summe
Alken : Ozon 1 : 0,5	nicht detektiert (<0,2%)	nicht detektiert (<0,2%)	0,23% 0,80%	1,0%
Alken : Ozon 2 : 1	>0,62% >0,89%	>1,5%	0,22% >1,69%	>1,9%
Alken : Ozon 4 : 2	1,13% 0,59%	1,7%	0,23% 3,14%	3,4%
Alken : Ozon 4 : 2 [Wiederholung]	>1,78% 0,71%	>2,5%		
Alken : Ozon 8 : 4	>1,61% >0,76%	>2,4%	0,22% >4,0%	>4,2%

Tabelle 712-3: Übersicht der C_n-Säureausbeuten bei feuchter Ozonolyse.

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	Cyclohexen [Adipinsäure] Ausbeute [%]		Cyclohepten [Pimelinsäure] Ausbeute [%]	
	Gas <i>Partikel</i>	Summe	Gas <i>Partikel</i>	Summe
Alken : Ozon 1 : 0,5	0,67% 0,84%	1,5%	0,27% 1,12%	1,4%
Alken : Ozon 2 : 1	>1,41% <i>nicht detektiert</i>	>1,4%	0,17% 0,99%	1,2%
Alken : Ozon 4 : 2	>1,96% 0,54%	>2,5%	0,20% 1,83%	2,0%
Alken : Ozon 8 : 4	>1,52% >0,64%	>2,2%	0,27% 3,20%	3,5%

Die Gesamtausbeuten der C_n -Carbonsäuren in beiden Phasen bewegen sich typischerweise zwischen 1% und 4% und liegen damit etwas niedriger als bei den linearen Alkenen (2,5-5%). Der Anteil der Säuren in der Partikelphase ist nun erheblich. Etwa 1/3 bei den Cyclohexen-Ozonolysen (für 1:0,5 ca. die Hälfte), bei den Cyclohepten-Ozonolysen sind es sogar 80-90% und nur noch ein sehr kleiner Anteil findet sich in der Gasphase.

Bevor mögliche Trends diskutiert werden, muss herausgestellt werden, dass die Aussagekraft der Ausbeuten für die C_n -Säuren gering ist. Insbesondere für die Cyclohexen-Ozonolysen wurde in nahezu keinem Versuch innerhalb der Sammlungszeit ein stabiler Endwert erreicht. Vor allem der Säureanteil in der Gasphase stieg kontinuierlich, obwohl längst alles Ozon umgesetzt war. Abbildung 712-1 verdeutlicht dies an einem typischen Beispiel. Es kann folglich immer nur der höchste (d.h. in der Regel der letzte) Wert als untere Grenze der Ausbeute angegeben werden. Bei den Cyclohepten-Ozonolysen wurden in der Mehrzahl der Fälle stabile Endwerte erreicht aber auch nicht immer.

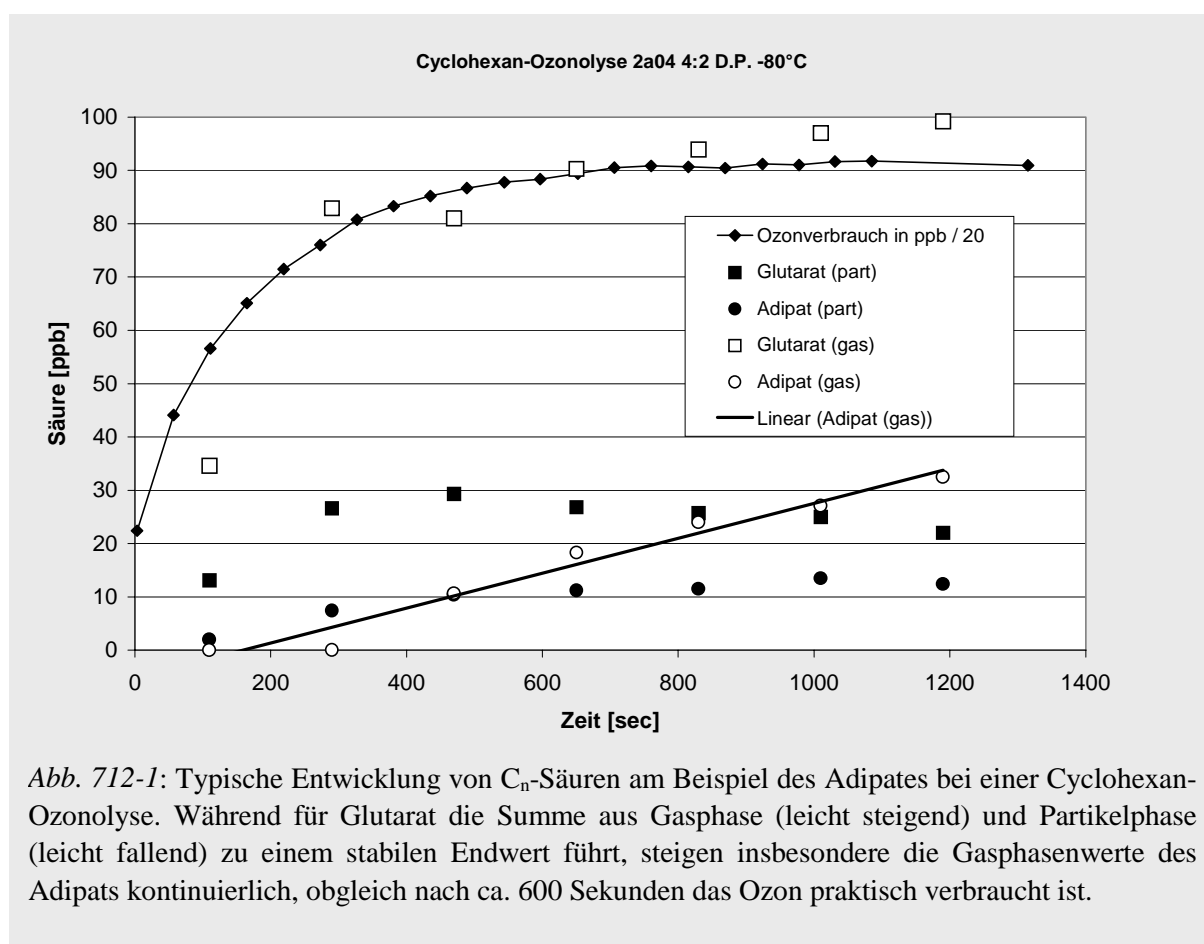
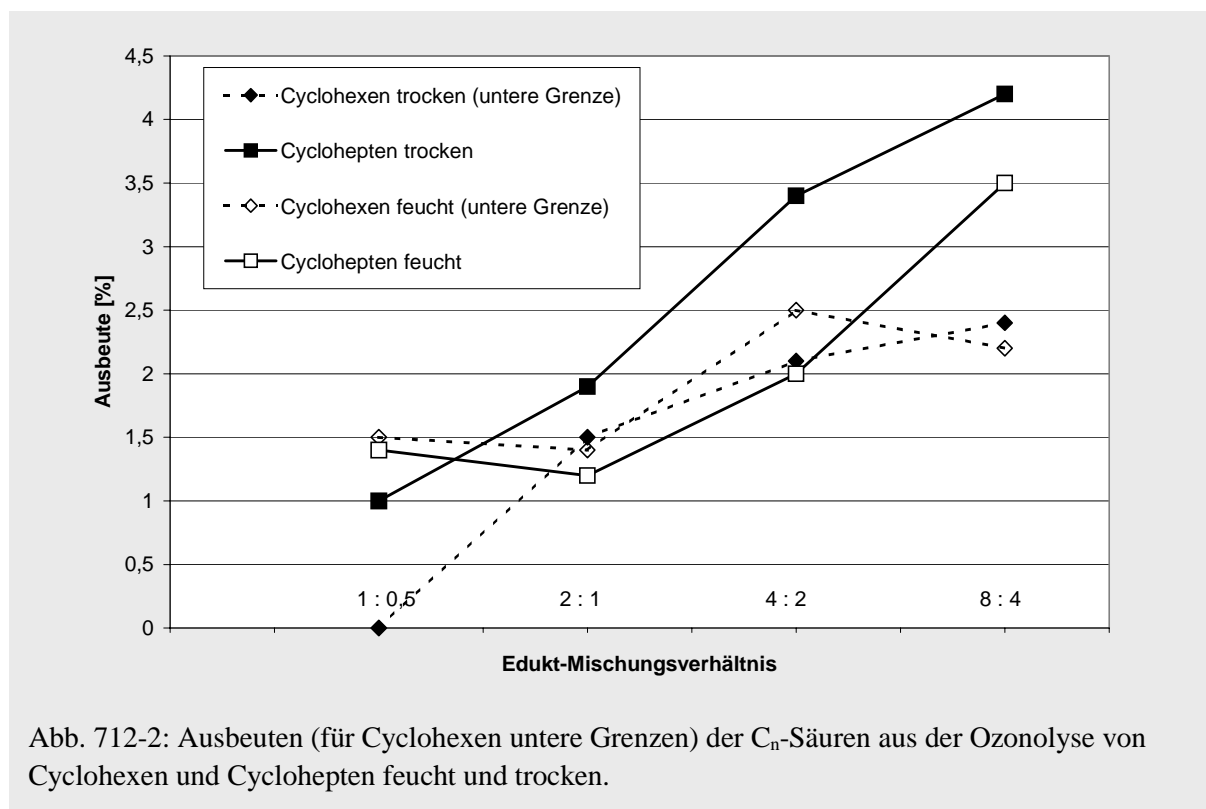


Abb. 712-1: Typische Entwicklung von C_n -Säuren am Beispiel des Adipates bei einer Cyclohexan-Ozonolyse. Während für Glutarat die Summe aus Gasphase (leicht steigend) und Partikelphase (leicht fallend) zu einem stabilen Endwert führt, steigen insbesondere die Gasphasenwerte des Adipats kontinuierlich, obgleich nach ca. 600 Sekunden das Ozon praktisch verbraucht ist.

Aussagen zu Tendenzen sollten sich folglich vor allem auf die Cycloheptenwerte stützen. In jedem Fall werden die C_n -Säuren, wie schon bei den linearen Alkenen festgestellt, aus einem Sekundärprozess heraus gebildet.

Abb. 712-2 zeigt die Säureausbeuten (bzw. deren untere Grenzen) als Funktion des Mischungsverhältnisses. Hieraus geht hervor, dass mit zunehmenden Eduktkonzentrationen die Säureausbeute steigt. Für lineare Alkene (Abb. 622-1) war ein solcher Trend nicht

ablesbar. Zyklische Criegee Intermediate sind anders als lineare zu intramolekularen Reaktionen befähigt. Es könnte also sein, dass intermolekulare Prozesse, begünstigt durch eine höhere Wahrscheinlichkeit, auf einen Stoßpartner zu treffen, die C_n -Säure Ausbeute erhöhen. Ebenso kann aber auch die Aerosolchemie eine Rolle spielen. Je höher das Mischungsverhältnis, desto höher das Aerosolvolumen. Gerade in Hinblick darauf, dass sich bei Cyclohepten die Säuren überwiegend im Aerosol wiederfinden, ist es auch möglich, dass das Aerosol bevorzugter Ort ihrer Bildung ist. Die Aspekte sind in der Diskussion zu berücksichtigen.



Im Vergleich feuchter und trockener Versuche gibt es keine systematischen Unterschiede, die auf einen wesentlichen Einfluß der Feuchte rückschließen lassen. Allerdings ist der Trend in den feuchten Versuchen instabiler. Dies könnte z.B. auf schlechter reproduzierbare Bedingungen in der Aerosolphase zurückzuführen sein, die sich durch die Anwesenheit von Wasser ergeben.

7.1.3 Ausbeute an $C_{(n-1)}$ -Säuren

Es wurden die in Tabelle 713-1 aufgeführten $C_{(n-1)}$ -Säuren gemessen.

Tab. 713-1: Übersicht über die $C_{(n-1)}$ -Säuren

Verbindung	Säure	Formel
Cyclohexen	Glutarsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Cyclohepten	Adipinsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Tabelle 713-2 (trocken) und 713-3 (feucht) zeigen die erhaltenen Ausbeuten in Prozent jeweils für die Gasphase und die Partikelphase analog den Tabellen für die C_n -Säuren.

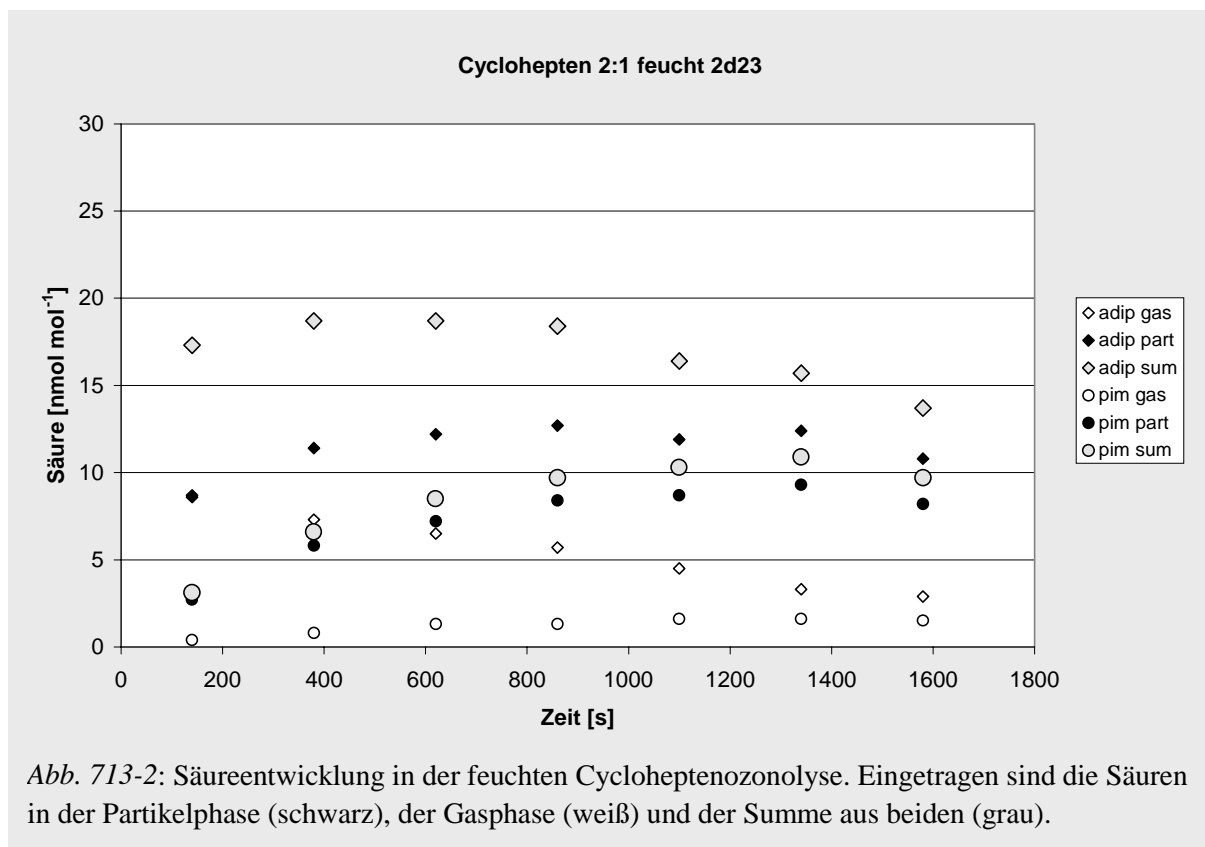
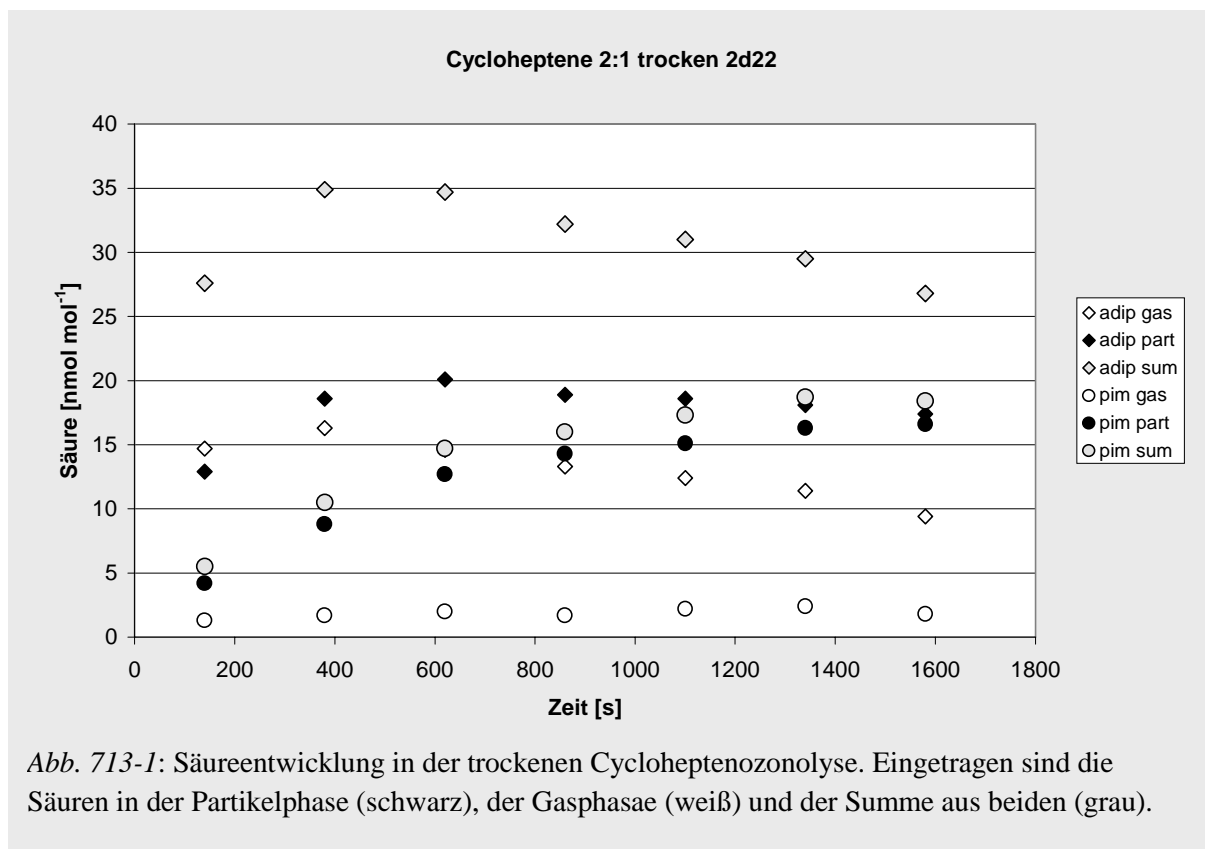
Tabelle 713-2: Übersicht der C_{n-1}-Säureausbeuten bei trockener Ozonolyse. Ein Versuch wurde wiederholt. Oft ließ sich für Cyclohexen die Ausbeute der Säuren (in Summe) auch über die Auftragung gegen den Ozonverbrauch ermitteln und ist dann in Klammern angegeben. Ebenso angegeben ist, ob der Achsenabschnitt der Geraden deutlich unter 0 liegt (b < 0). Bei Cyclohepten nahm die Säurekonzentration nach Durchlaufen eines (hier als Ausbeute angegebenen) Maximalwertes ab.

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	Cyclohexen [Glutarsäure] Ausbeute [%]		Cyclohepten [Adipinsäure] Ausbeute [%]	
	Gas <i>Partikel</i>	Summe	Gas <i>Partikel</i>	Summe
Alken : Ozon 1 : 0,5	5,37% 0,82%	6,2% [6,1%]	2,85% (max) 0,87% (max)	3,7%
Alken : Ozon 2 : 1	5,20% 1,92%	7,1% [9,1%] b<0	1,66% (max) 2,04%	3,6%
Alken : Ozon 4 : 2	6,99% 2,03%	9,0% [8,6%]	0,82% (max) 2,81%	3,6%
Alken : Ozon 4 : 2 [Wiederholung]	5,42% 1,48%	6,9%		
Alken : Ozon 8 : 4	4,43% 1,32%	5,7% [8,9%] b>0	0,26% 3,57%	3,8%

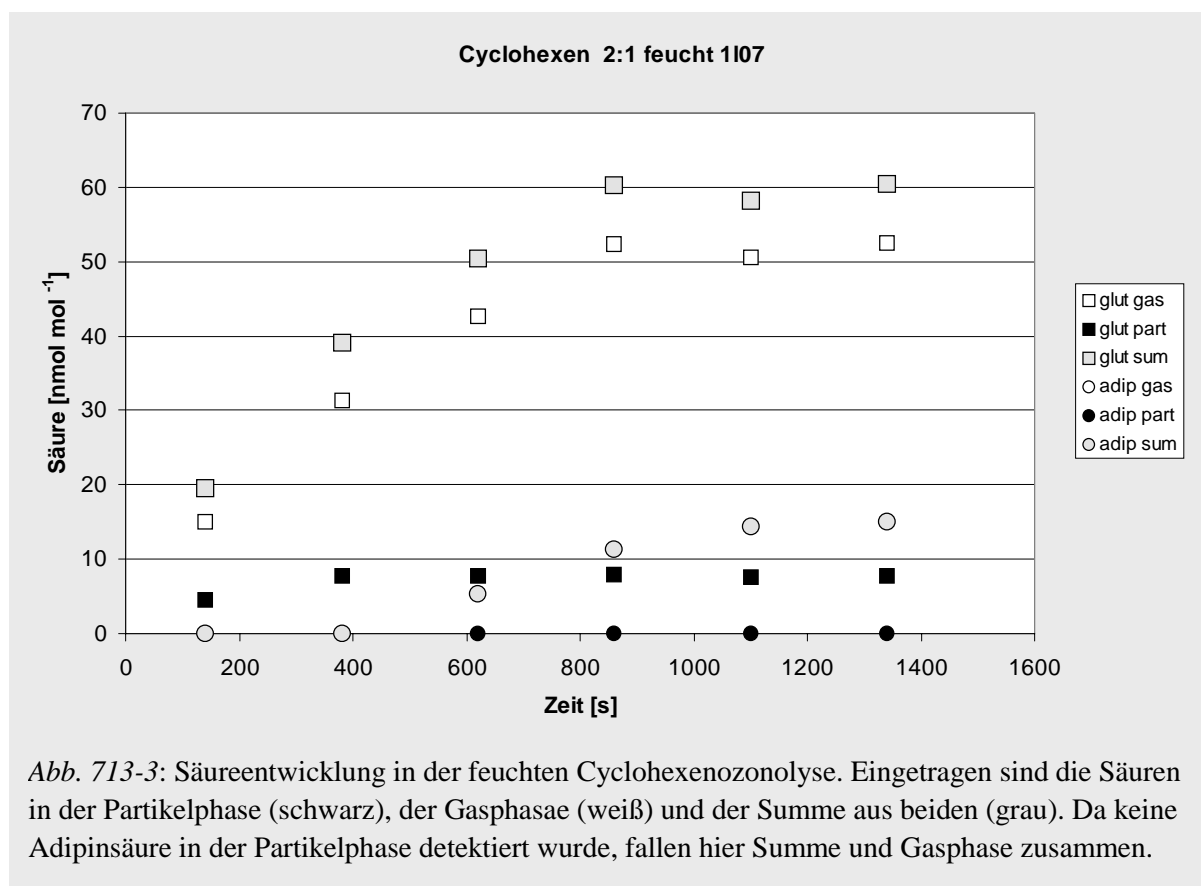
Tabelle 713-3: Übersicht der C_{n-1}-Säureausbeuten bei feuchter Ozonolyse. Bei den Cycloheptenversuchen lag das Ausbeutemaximum oft direkt zu Versuchsbeginn. Da vermutlich Säuren aus der Gasphase in die Partikelphase übergingen, wurden zur Summenbildung nicht die Maxima von Gas- und Partikelphase addiert, sondern das Maximum der Summe angegeben.

Verbindung [Säure] Mischungsverhältnis [μmol mol ⁻¹]	Cyclohexen [Glutarsäure] Ausbeute [%]		Cyclohepten [Adipinsäure] Ausbeute [%]	
	Gas <i>Partikel</i>	Summe	Gas <i>Partikel</i>	Summe
Alken : Ozon 1 : 0,5	4,67% 2,11%	6,8% [6,2%]	1,61% (max) 1,92%	3,3%
Alken : Ozon 2 : 1	4,91% 0,75%	5,7%	0,92% 1,35%	2,0%
Alken : Ozon 4 : 2	5,45% 1,30%	6,9%	0,62% (max) 1,77%	2,4%
Alken : Ozon 8 : 4	4,28% 1,28%	5,6%	0,43% (max) 2,87%	3,3%

Die zeitaufgelöste Messung beider Phasen spiegelt die Komplexität des Systems auch in einer solch einfachen Reaktion wider. Die Abbildungen 713-1 und 713-2 zeigen den Verlauf der Säureentwicklung in einer trockenen und einer feuchten Ozonolyse von Cyclohepten.



Pimelinsäure als C_n -Säure läuft relativ gleichmäßig auf einen stabilen Wert zu und findet sich primär in der Partikelphase. Die Adipinsäure als $C_{(n-1)}$ -Säure jedoch verteilt sich auf beide Phasen, wobei die Gasphase schon zu einem relativ frühen Zeitpunkt der Reaktion im Trockenem wie im Feuchten deutliche Verluste erleidet, während der höhere Anteil in der Partikelphase in etwa stabil bleibt. Die Säure geht also nicht einfach aus der Gasphase in die Partikelphase über. Als mögliche Senke käme die Reaktorwand in Betracht oder ein Aufkondensieren auf die Partikel, das sich mit einem gleichzeitigen Abbau der Säuren die Waage hält. Hierüber kann nur spekuliert werden. Betrachtet man die analoge Messung für die feuchte Cyclohexen-Ozonolyse in Abb. 713-3, so findet man keine vergleichbaren Phänomene für die Glutarsäure. Deren Bildung geht auch in fast allen Versuchen parallel mit dem Ozonverbrauch. In den meisten feuchten Versuchen ist die Geradensteigung aufgrund des un-definierten Startpunktes allerdings zu hoch und wurde in Tabelle 713-3 daher offen gelassen.



In der mechanistischen Diskussion (Kapitel 8) wird dargelegt, dass die Bildung der $C_{(n-1)}$ -Säuren sehr wahrscheinlich über einen Ringschluß mit anschließendem Zerfall unter Ringöffnung erfolgt. Hierbei können auch sterische Gründe und durch die Ozonolyse induzierte Sekundärreaktionen z.B. mit HO_2 in der Gasphase eine Rolle spielen, die das unterschiedliche Verhalten abhängig von der Molekülgröße der Säuren und der Feuchte erklären.

Abb. 713-4 zeigt die Abhängigkeit der Säureausbeuten vom Mischungsverhältnis. Hierbei ist keinerlei Tendenz zu erkennen. Die Ausbeuten im Feuchten sind in den meisten Versuchen etwas geringer. Signifikant geringer sind allerdings die Ausbeuten bei der Cyclohepten-

Ozonolyse im Vergleich zum Cyclohexen. Geringere Ausbeuten mit zunehmender Molekülgröße wurden auch bei den linearen Alkenen gefunden (Abb. 626-1).

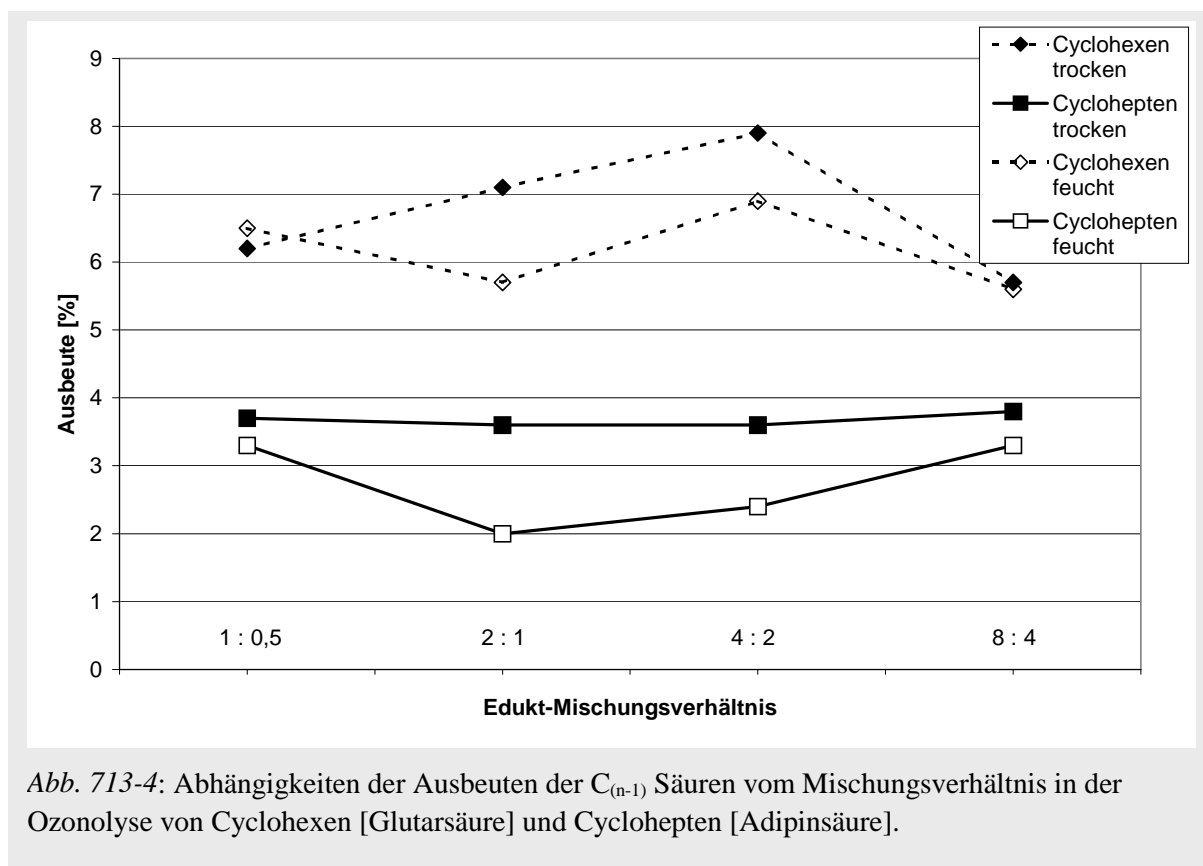


Abb. 713-4: Abhängigkeiten der Ausbeuten der $C_{(n-1)}$ Säuren vom Mischungsverhältnis in der Ozonolyse von Cyclohexen [Glutarsäure] und Cyclohepten [Adipinsäure].

7.1.4 Betrachtung der Meßfehler

Im Vergleich zu der Messung der linearen Alkene weisen die Auswertungen eine höhere Sicherheit auf. Der zusätzliche Schritt der Hexanolextraktion entfällt und die serielle Schaltung der ionenchromatographischen Säulen führt zu einer höheren Reproduzierbarkeit. Erhalten bleibt jedoch die Unsicherheit bei der Integration, zum einen dadurch bedingt, dass manche Signale relativ nah an der Detektionsschwelle lagen, zum anderen durch teilweise störende Koelutionen weiterer Säuren, vor allem aber von Carbonat, das im Bereich der Disäuren eluiert. Abb. 714-1 zeigt die Signale jeweils eines Chromatogramms der Cycloheptenozonolyse und der Cyclohexenozonolyse. Für erstere sind die Integrationsfehler für Adipin- und Pimelinsäure mit 8% abzuschätzen, für die Cyclohexenozonolyse Adipinsäure mit 15% und Glutarsäure mit 8%.

In Tabelle 714-1 sind die Fehler für die Kalibrationen ermittelt und mit dem abgeschätzten Integrationsfehler über die Wurzel der Fehlerquadrate zum Gesamtfehler addiert worden. In der Regel kann eine Meßunsicherheit von $\pm 10\%$ angenommen werden. Nur im Falle der Adipinsäureauswertung in der Cyclohexen Ozonolyse verursacht die hohe Integrationsunsicherheit mit $\pm 17\%$ einen deutlich höheren Fehler.

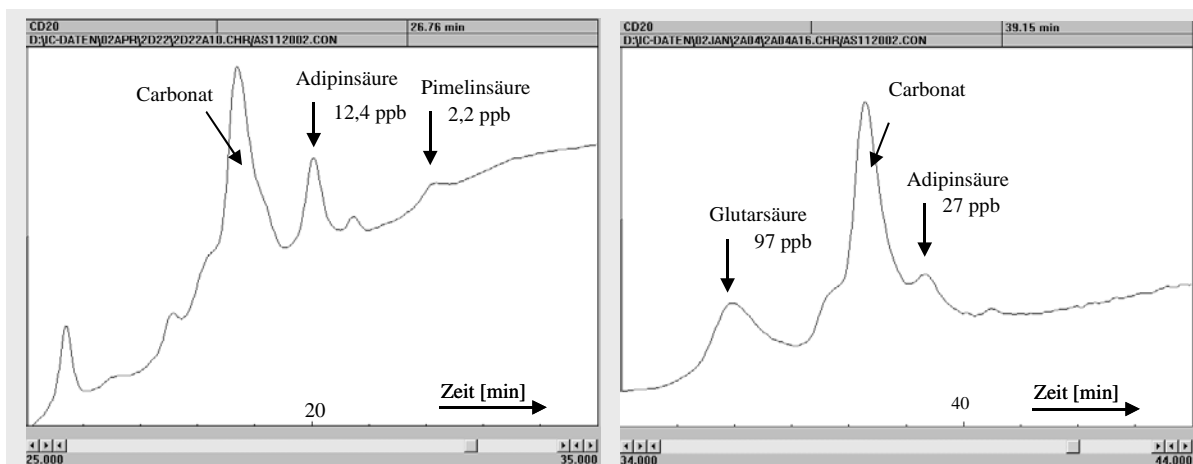


Abb. 714-1:

links: Ionenchromatographische Signale von Adipinsäure und Pimelinsäure in der trockenen Ozonolyse von Cyclohepten (2:1). Die Signale sind recht gut von Carbonat getrennt.
rechts: Signale von Glutarsäure und Adipinsäure in der trockenen Ozonolyse von Cyclohexen. Glutarsäure und Adipinsäure ließen sich nicht beide ohne partielle Koelution nachweisen. Ein höherer Integrationsfehler für Adipinsäure musste in Kauf genommen werden.

Tabelle 714-1: Ermittlung des Gesamtfehlers für die Auswertung der Dicarbonsäuren. Kalibrationsfaktoren sind angegeben in Flächeneinheiten pro Konzentration [FE μmol^{-1} L].

Kalibrationsdaten	Glutarsäure [FE μmol^{-1} L]	Adipinsäure [FE μmol^{-1} L]	Pimelinsäure [FE μmol^{-1} L]	Säulenschaltung
22.10.2001	2250		1920	seriell 3 Säulen
23.10.2001		2030		"
24.10.2001	2160		1950	"
21./22.12.2001	2440	2340		"
21./22.12.2001	2340	2190		"
07.01.2002		1860	2000	seriell 2 Säulen
15.04.2002		2250		"
16.04.2002		2330	1950	"
Mittelwert	2298	2167	1955	"
Standardabw.	104	172	29	
Abw. [%]	4,5	7,9	1,5	
Integrationsfehler	8	15		Cyclohexen
Integrationsfehler		8	8	Cyclohepten
Gesamtfehler [%]	9,2	17		Cyclohexen
Gesamtfehler [%]		11,2	8,1	Cyclohepten

7.2 Ameisensäure

7.2.1 Vergleich von FTIR-Daten und IC-Daten

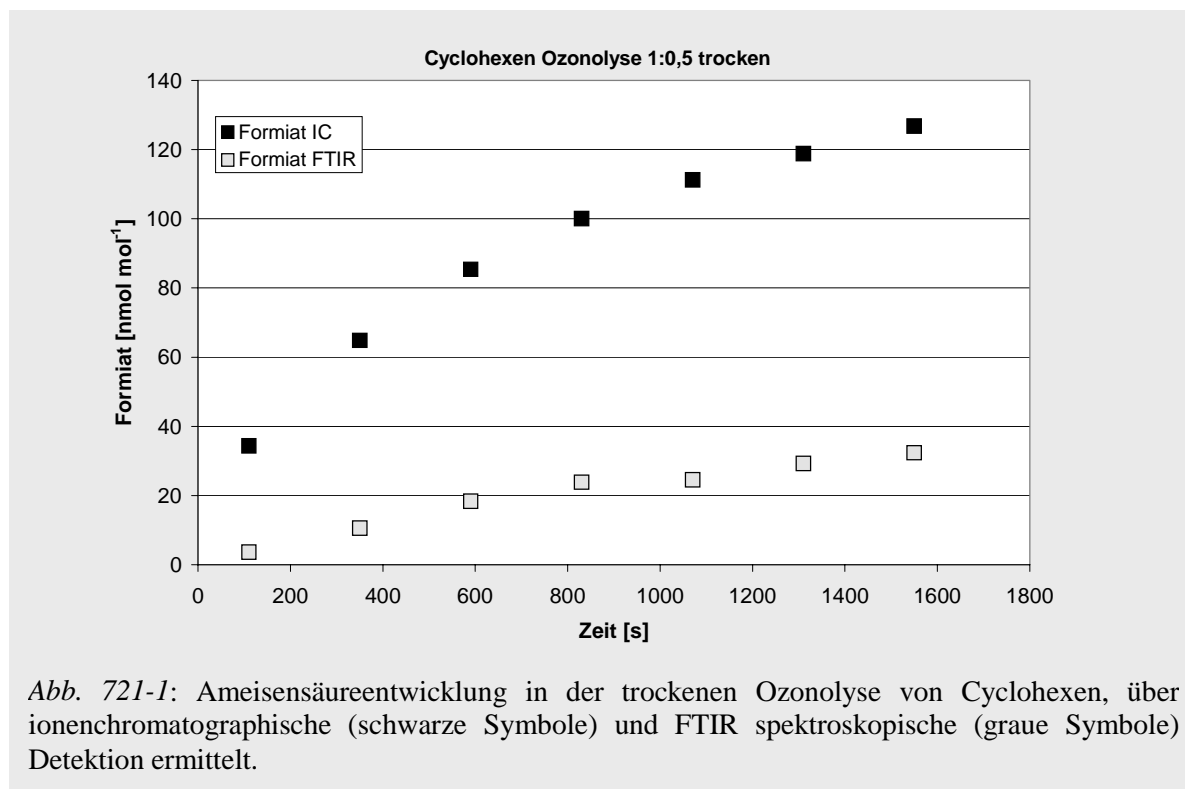
Ameisensäure konnte für die meisten Versuche nicht ausgewertet werden, da die Signale den Detektionsbereich überschritten und wiederum zwecks genauerer Auswertung der Dicarbonsäuren die Empfindlichkeit des Leitfähigkeitsdetektors nicht herabgesetzt wurde.

Bereits in Vorversuchen wurde festgestellt, dass in allen Ozonolysen von Cycloalkenen ein gewisser Anteil der ionenchromatographisch detektierten Ameisensäure bereits in der Gasphase frei wird. Der Anteil liegt hierbei zwischen 20% und 50%.

Bei feuchten Versuchen muss mit Artefakten gerechnet werden, da sich Ameisensäure auch von der Reaktorwand ablöst. Abbildung 721-1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ameisensäurebildung in einer trockenen Cyclohexen Ozonolyse, in der solche Artefakte nicht auftreten.

Dieses Ergebnisse einer Gasphasendetektion steht im Gegensatz zu den Ozonolysen linearer Alkene, bei denen Ameisensäure ausschließlich ionenchromatographisch, nicht aber in der Gasphase detektiert wird. Die ionenchromatographische Ausbeute überschreitet bei dem 1:0,5 Versuch 33%, die Ausbeute aus den FTIR-Spektren 8,5%.

Die Freisetzung von Ameisensäure in der Gasphase wurde ohne Ausnahme für alle in dieser Arbeit untersuchten Cycloalkene mittels FTIR-Spektrometrie detektiert, so dass nach einer mechanistischen Ursache gesucht werden muss, für die in der Ozonolyse linearer Alkene keine Vorraussetzungen gegeben sind.



7.3 Zusammenfassung

Analog den linearen symmetrischen Alkenen zeigen auch die zyklischen symmetrischen Alkene eine stärkere Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren im Vergleich zu C_n -Säuren. Mit Ausbeuten von 2-9% für erstere und 1-4% für zweitere liegen die Absolutwerte etwas niedriger als bei den linearen Alkenen. Die C_n -Säuren werden auch hier relativ zum Ozonverbrauch zeitverzögert gebildet und erreichen innerhalb der Meßzeit teilweise keinen Endwert. Ihre Ausbeute steigt mit der Zunahme des Edukt-Mischungsverhältnisses. Die $C_{(n-1)}$ -Säuren werden parallel zur Ozonabnahme gebildet. Eine Abhängigkeit von der Feuchte wurde für keine der Säuregruppen gefunden.

Differenzen zu den Monosäuren aus der Ozonolyse linearer Alkene bestehen zum einen darin, dass die Dicarbonsäuren zu erheblichen Anteilen, Pimelinsäure bis zu 90% in der Partikelphase gefunden werden. Aerosolchemie und Verteilungsvorgänge können die Ausbeuten beeinflussen. Diese können auf ca. $\pm 10\%$ genau angegeben werden. Zum anderen wird Ameisensäure bereits in der Gasphase freigesetzt und entsteht nicht ausschließlich aus Hydrolysevorgängen während der Sammlung. Es kann ein anderer Mechanismus vermutet werden.

8 Diskussion

8.1 Neue Mechanismen in der Alkenozonolyse

Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit ist es möglich, neue Mechanismen und Regeln in den Reaktionswegen der Alkenozonolyse einzuführen. Schwerpunktmäßig untersucht wurden hierbei Verbindungen des Typs $R-C(O)-CH=CH-R'$ bzw. $R-C(O)-CR'=CH_2$, bei denen die Doppelbindung in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe steht und Verbindungen des Typs $R-CH_2-CH=CH-R'$, bei denen der Hydroperoxidkanal betätigt werden kann. Systematische Untersuchungen wurden im Anschluss an Verbindungen des Typs $R-CH_2-CH=CH-CH_2-R$ durchgeführt.

8.1.1 Zerfall von Criegee Intermediaten benachbart zu einer Carbonylfunktion

Bei der feuchten Ozonolyse von Methylvinylketon, Acrylsäure und Methacrylsäure zeigte sich, dass die in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe erwartete C_n -Säure nicht oder nur in Spuren gefunden wird. Gleichzeitig sind diese Reaktionen mit der Bildung einer Säure verbunden, die einen Bruch der C-C Bindung erfordert, in den gegebenen Fällen Ameisen- bzw. Essigsäure. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Bildung eines Criegee Intermediates in Nachbarschaft zu einer Carbonylfunktion zu einer Destabilisierung der C-C Bindung und einem bevorzugten Bindungsbruch führt. Die Energiebetrachtung der Übergangszustände hierbei müsste Gegenstand einer *ab-initio* Rechnung sein. Da eine solche nicht verfügbar ist, basiert die folgende Theorie ausschließlich auf den Befunden dieser Arbeit.

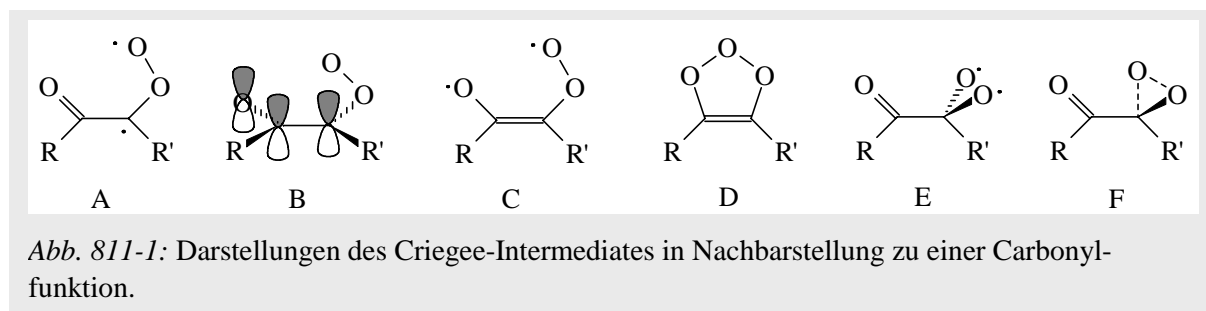


Abb. 811-1 zeigt mögliche Zustände des Criegee Intermediates nach dem Zerfall des Primärozonides in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe. In Struktur A bildet das Elektron am Kohlenstoff gemeinsam mit der C=O Doppelbindung ein Allylsystem (Orbitaldarstellung in B). Theoretisch wäre es denkbar, dass in einer Grenzform das Radikal am Carbonyl-Sauerstoff lokalisiert ist (C). Eine hieraus hervorgehende Ringschluss (D) ist allerdings aufgrund der zu hohen Ringspannung nicht wahrscheinlich. Die wahrscheinlichste Variante zur Struktur A ist die Bisoxi-Verbindung (E) oder die Dioxiranform. Struktur F symbolisiert den Mischzustand zwischen diesen drei Formen.

Die erwartete Säure $R-C(O)-COOH$ wurde nicht gefunden, wohl aber Ameisensäure $HCOOH$ für $R' = H$, die Säure $R-COOH$ sowie die Säure $R'-COOH$, d.h. Essigsäure im Fall der Methacrylsäureozonolyse. Hier findet sich Ameisensäure nur als Sekundärprodukt (Abb.

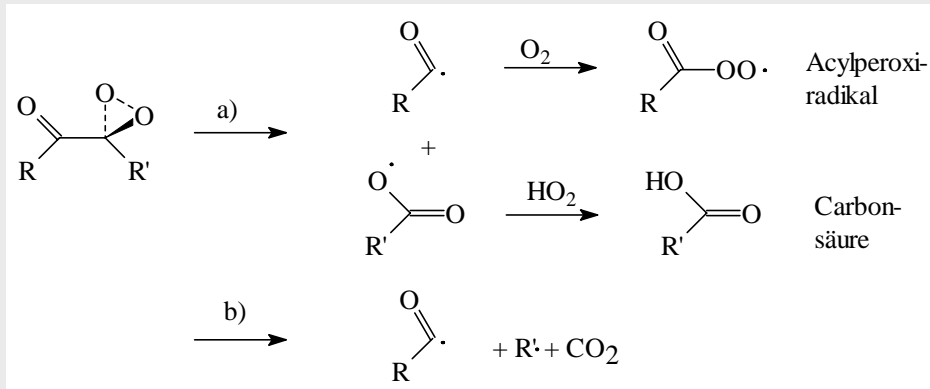


Abb. 811-2: Bruch der C-C Bindung bei einem Criegee Intermediat in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion (a) oder Freisetzung von CO₂ (b).

333-2), u.U. von der Reaktorwand. Daher wird angenommen, dass gemäß Abbildung 811-2 (a) ein Bruch der C-C Bindung aus dem Mischzustand F heraus erfolgt. Die weitere Reaktion des Acylperoxy-Radikals wurde von Moortgat et al. ^① am Beispiel der Reaktion des Acetylperoxy-Radikals mit HO₂ untersucht. Gemäß Abb. 811-3 entsteht hieraus entweder die Persäure oder die Carbonsäure. Alternativ ist eine Reaktion des Acylperoxyradikals zum Carboxylradikal mit RO₂ möglich. Gemäß Abb. 811-2 (b) kann das Carboxylradikal auch CO₂ freisetzen, wobei ein Akyradikal entsteht. Dieser Weg führt jedoch nicht zur Säurebildung.

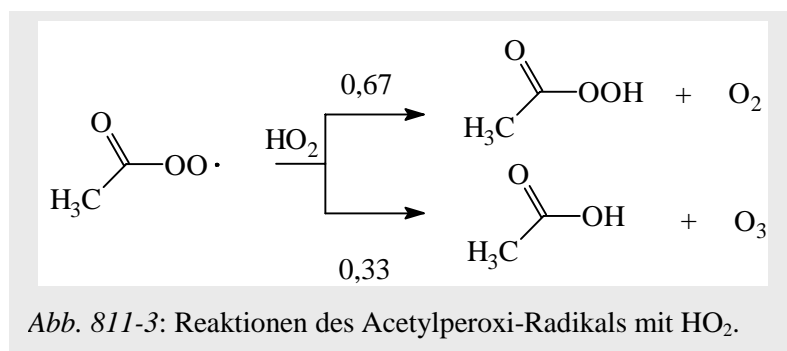


Abb. 811-3: Reaktionen des Acetylperoxy-Radikals mit HO₂.

8.1.2 Pyruvatbildung in der Ozonolyse von MVK

Im Falle des Methylvinylketons MVK gilt in Abb. 811-2: R = CH₃, R' = H. Essigsäure und Ameisensäure sind die bevorzugt gebildeten Säuren, Brenztraubensäure (pyruvic acid) dagegen wird nur in vernachlässigbaren Ausbeuten von ca. 0,1-0,2% gebildet. Dies widerspricht bisherigen Annahmen, die die Ozonolyse von Methylvinylketon als bedeutendere Quelle für Pyruvat ansahen ^{②③} (siehe Abb. 812-1). Aufgrund der Bedeutung der Isoprenchemie in der Atmosphäre ist dieser Befund von einiger Relevanz. Die Pyruvatbildung ist in zahlreiche Modellrechnungen einbezogen. So nehmen Jacob und Wofsy ^④ eine Bildung von 20% des Criegee Intermediates CH₂-C(O)-CHOO (C₃-CI) an und lassen dieses vollständig mit Wasser zur Brenztraubensäure reagieren. Carter und Atkinson ^④ setzten die Reaktion zum CI mit 5%iger Ausbeute an. Der

^① Moortgat et al., 1989

^② Talbot et al., 1990

^③ Jacob und Wofsy, 1988

^④ Carter und Atkinson, 1996

Chemical Master Mechanism MCM3 lässt das CI mit 50%iger Ausbeute entstehen, nimmt im Anschluss 24% Stabilisierung an und berücksichtigt dann verschiedene Reaktionskonstanten für die Reaktion mit NO, NO₂, Wasser, CO und SO₂. Hierbei hat Wasser aufgrund seiner hohen atmosphärischen Konzentration unter Normalbedingungen den höchsten Anteil und reagiert entweder zur Brenztraubensäure oder zu Methylglyoxal und Wasserstoffperoxid, wie in Abb 812-1 dargestellt.

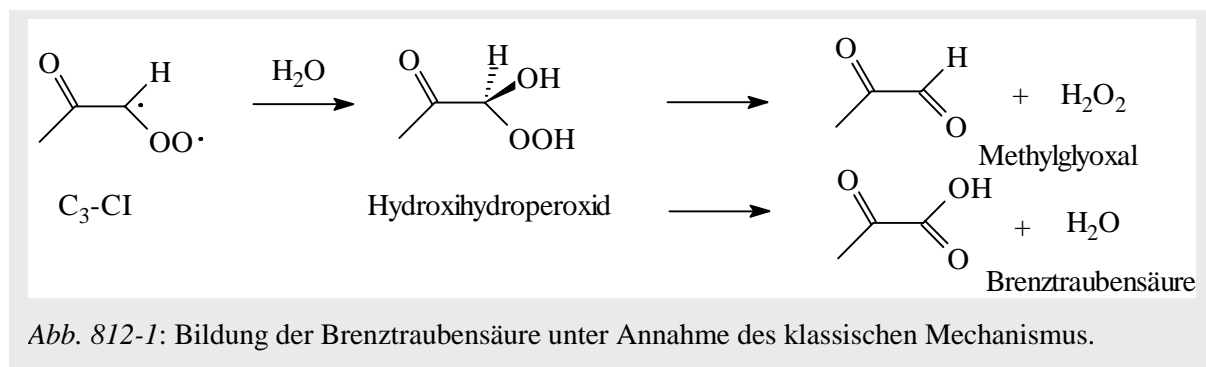


Abb. 812-1: Bildung der Brenztraubensäure unter Annahme des klassischen Mechanismus.

Die Diskussion belegt, dass verschiedenste Modelle die Quelle von Pyruvat in der Ozonolyse von Methylvinylketon sehen, wenn auch die Spannweite der Ausbeuten groß ist. Ein veränderter Mechanismus hätte folglich Auswirkung auf die Betrachtung und Modellierung atmosphärischer Quellen der Brenztraubensäure. Die experimentelle Untersuchung, die von Grosjean *et al.* ^① durchgeführt wurde, nutzte anstelle der Ionenchromatographie DNPH-Derivatisierung als Nachweisverfahren. Angegeben wurden die in Tabelle 812-1 aufgeführten Ausbeuten aus zwei Experimenten, wobei Grosjean *et al.* ^① 5% als Ausbeute annehmen.

Tabelle 812-1: Ausbeuten an Carbonylverbindungen aus der Ozonolyse von Methylvinylketon nach Grosjean *et al.* (1993)

Carbonylverbindung	Ausbeute Versuch 1 [%]	Ausbeute Versuch 2 [%]
Formaldehyd	5	5
Methylglyoxal	82	92
Brenztraubensäure	5	*
Hydroxiacetaldehyd	3	2

* identifiziert aber Konzentration nicht gemessen

Hieraus geht zum einen hervor, dass die Konzentrationsangabe von 5% mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist. In den Versuchen wurde ein Reaktor mit Teflon-Wänden verwandt, welche Memory-Effekte aus früheren Versuche nicht ausschließen lassen. Gemessen an den Ausbeuten von Formaldehyd und Methylglyoxal sollte die Bildung des C₃-CI zwischen 5 und 20% liegen. Die klassische Reaktion mit Wasser annehmend würde dies bedeuten, dass zwischen 30 und 100% des C₃-CI stabilisiert werden und primär den Weg unter Wasserabspaltung zur Säure gehen (vgl. Abb. 812-1). Die hierfür notwendigen Ausbeuten an Hydroxylhydroperoxiden von > 5% liegen höher als die meisten experimentell ermittelten Werte für kleine Alkene ^②.

^① Grosjean *et al.*, 1993

^② Grossmann, 2000

Wie in Kap. 8.2 bei der Diskussion der C_n -Säuren und in Kap. 8.4 erläutert wird und unter anderem in den Arbeiten der Gruppe Ziemann belegt ist ^{①②}, ist höher als die Wahrscheinlichkeit eines gravierenden Artefaktes im Reaktor vermutlich die Gefahr einer Oxidation z.B. durch Peroxiverbindungen. Da die Reaktionsmischung auf DNPH-Kartuschen gesammelt wurde ^③, ist eine solche nachträgliche Oxidation des Methylglyoxals nicht völlig auszuschließen. Bei dem in dieser Arbeit verwandten Sammlungsverfahren ist sie weniger wahrscheinlich. Möglicherweise sind so die erhaltenen Differenzen zu erklären.

Dass die Detektion von Pyruvat verfahrenstechnisch problemlos möglich ist, belegt die Analyse der Reaktion von Methacrylsäure mit Ozon. Diese stützt auch durch die hohe Ausbeute an Essigsäure die Theorie eines Bruches der C-C Bindung.

Weniger aussagekräftig, wenn auch in die Theorie passend, ist die Ozonolyse der Acrylsäure.

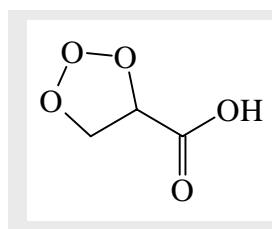


Abb. 812-2:

Das Primärozonid der Acrylsäure. Möglicherweise zu klein und zu hoch oxidiert zur Erhaltung der C-C Bindung.

Dass Glyoxalsäure als erwartetes Hauptprodukt nur in Spuren detektiert wird, ist zunächst nicht zu erklären. Nach der Bildung könnte ein Zerfall stattfinden. Ebenso wahrscheinlich wäre aber, dass beim Öffnen des Primärozonidringes der Energiegehalt dieser maximal oxidierten Verbindung aus drei C-Atomen so hoch ist, dass die C-C Bindung von Anfang an nicht stabil bleibt, da nicht genügend Schwingungsfreiheitsgrade vorhanden sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Untersuchungen von Criegee Intermediaten des Typs $R-C(O)-CHOO$ einen bevorzugten Bindungsbruch der C-C Bindung zwischen Carbonylgruppe und Criegee C-Atom gemäß Abb. 811-2 (a) nahe legen. In diesem Fall müßte die Annahme der atmosphärischen Bildung von Brenztraubensäure aus der Ozonolyse des Isopren-Folgeproduktes Methylvinylketon revidiert werden.

8.1.3 Bildung von Ameisensäure, C_n - und $C_{(n-1)}$ -Säuren

Wie für alle untersuchten Verbindungen bestätigt wurde, wird bei der Ozonolyse von Alkenen aus einem Criegee Intermediat mit n C-Atomen nicht nur eine C_n -Carbonsäure typischerweise in Ausbeuten von 2-5% gebildet, sondern in höheren Ausbeuten von ca. 5-10% auch eine $C_{(n-1)}$ -Säure, bei der die Kohlenstoffkette um ein C-Atom verkürzt wird. Wie aus der Anzahl zusätzlicher Signale in den Ionenchromatogrammen hervorgeht, werden darüber hinaus noch weitere Säuren gebildet, bei denen es sich vorwiegend um Hydroxi- und Ketosäuren handeln dürfte. In Ermangelung von Referenzverbindungen konnten diese jedoch in den meisten Fällen nicht analysiert werden und der Schwerpunkt der Arbeit wurde auf die systematische Untersuchung der C_n - und $C_{(n-1)}$ -Säuren gelegt. Aus der Untersuchung symmetrischer nicht-terminaler Alkene geht hervor, dass auch in Reaktionen ohne C_1 -CI eine Quelle für Ameisensäure in Ausbeuten von ca. 5-10% vorhanden ist.

① Tobias und Ziemann, 2000

② Ziemann, 2002

③ Grosjean et al., 1993

Mögliche Reaktionswege werden in den Kapiteln 8.2 und 8.3 diskutiert. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass mittels der verfügbaren Verfahren die vermuteten Intermediate nicht nachweisbar sind und auch die vorgeschlagenen Mechanismen durch eine *ab-initio* Rechnung gestützt werden müssten. Als empirisch fassbares Ergebnis dieser Arbeit kann somit zunächst das in Abb. 813-1 dargestellte Blockschema angesehen werden. Der Übersichtlichkeit halber wurden diejenigen Produkte / Reaktionswege ausgelassen, die nicht Teil der Untersuchung waren.

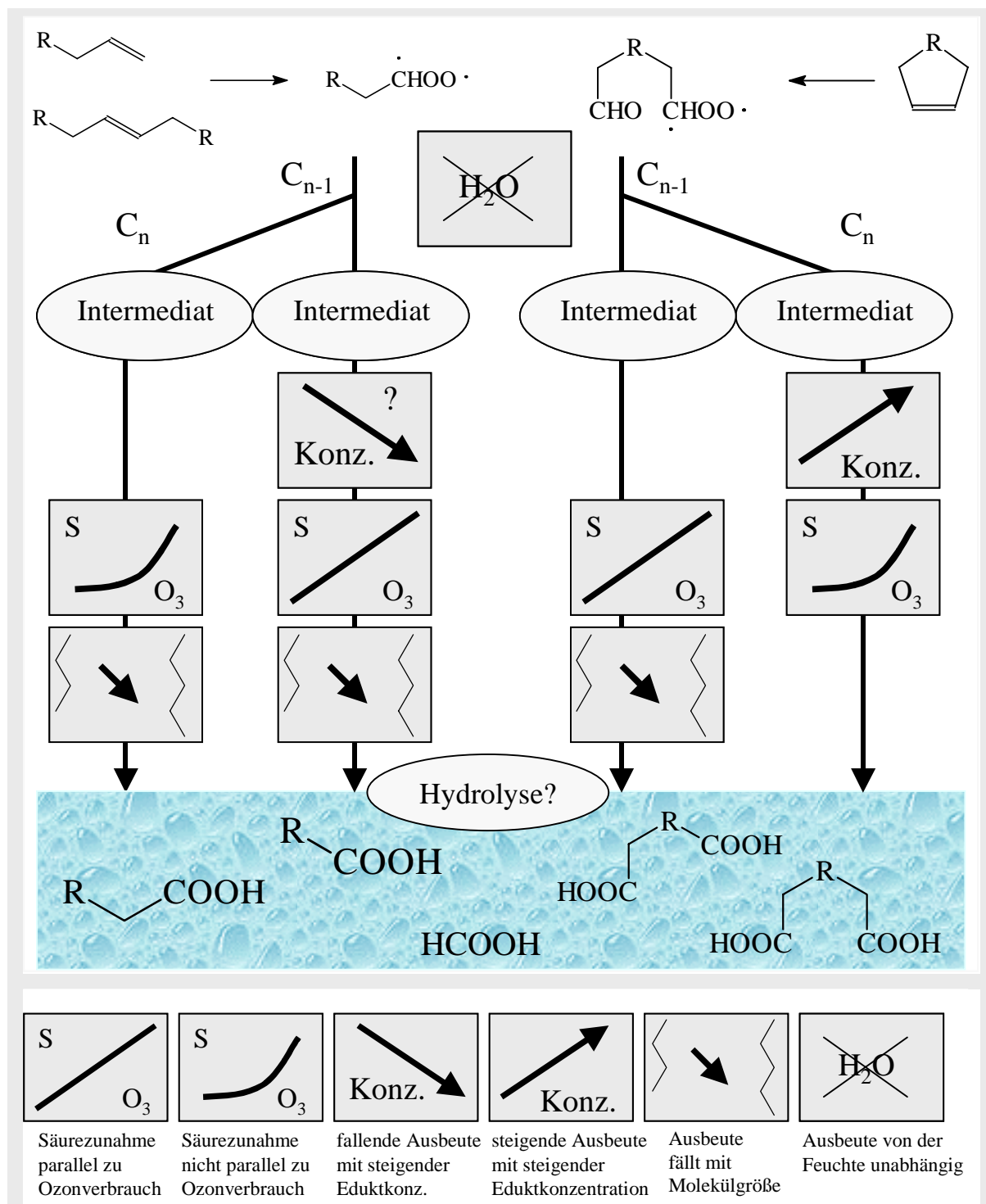


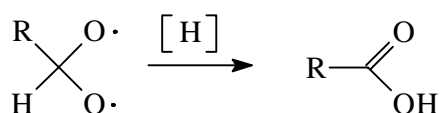
Abb. 813-1: Übersichtsdiagramm der Säurebildung und der Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Darunter Legende der verwandten Symbole.

Geht man davon aus, dass die Säuren aus dem stabilisierten Criegee Intermediat entstehen, so spricht der Tatbestand, dass die Ausbeuten an Carbonsäuren in dieser Arbeit im Trockenen nicht signifikant von denen im Feuchten abweichen, dafür, dass die Konkurrenzreaktion zum sekundären Ozonid nach Hydrolyse auch zu Carbonsäuren führt. Hier sollte allerdings ein Zerfall in zwei Carbonyle und Wasserstoffperoxid bevorzugt sein (*Beyer und Walter*, 1981). Leider sind keine neueren Untersuchungen über die weitere Reaktion sekundärer Ozonide in wässriger Lösung verfügbar. Weiterhin ist das Sammelverfahren auch nicht auf sekundäre Ozonide ausgelegt. In der schwach alkalischen wässrigen Phase des Gasphasendenuders werden vor allem sehr polare Verbindungen wie Carbonsäuren und auch Hydroxihydroperoxide gesammelt. Für sekundäre Ozonide sind höhere Verlusten zu erwarten, wie sie bereits in Kapitel 2.2.2 für die mit einem größeren organischen Rest ausgestattete Valeriansäure errechnet wurden. Sekundäre Ozonide könnten somit relativ leicht der Sammlung völlig entzogen werden. Dies spricht dagegen, dass die Säuren überwiegend über die Reaktion des stabilisierten CI mit Wasser oder Aldehyd gebildet werden.

Gegen die Theorie einer direkten bimolekularen Reaktion spricht auch die tendenzielle Abnahme der Säureausbeuten mit zunehmender Molekülgröße (Abb. 622-2), mit welcher der Anteil der Stabilisierung zunehmen müsste.

8.2.2 Reaktionen aus dem Ester-Kanal

Eine unmittelbare Bildung von C_n -Säuren ist über den Esterkanal dann vorstellbar, wenn sich aus der Bisoxiform des Criegee-Intermediates heraus das H-Atom umlagert (R 822-1). Lagert sich, wie nach *Fajgar und Pola* (2000) errechnet, bevorzugt der Alkylrest um, so entstehen nach Hydrolyse Alkohol und Ameisensäure, nicht aber die C_n -Säure (vgl. Abb. 832-2, oberer Reaktionsweg).



R 822-1

Erfolgte die Säurebildung primär aus dem Esterkanal (R 822-1), so wäre die weitgehende Unabhängigkeit von der Feuchte erklärt. Allerdings handelte es sich um eine direkte unimolekulare Reaktion. Folglich müsste die Säurebildung parallel zur Ozonbildung erfolgen und mit dem vollständigen Verbrauch des Ozons abgeschlossen sein. Durch das Verfahren der zeitaufgelösten Messung konnte jedoch belegt werden, dass C_n -Säuren in fast allen Messungen Produkte sekundärer Prozesse waren und auch noch nach vollständigem Verbrauch des Ozons gebildet wurden (Kapitel 6.2.4, Kapitel 7.1.2 Abb. 712-1). In diesem Zusammenhang von Interesse ist, dass der beste lineare Zusammenhang von C_n -Säurebildung und Ozonverbrauch bei den 1:0,5 und 2:1 Ozonolysen von *trans*-3-Hexen gegeben war, bei denen Partikelbildung praktisch noch keine Rolle spielt (Tabelle 622-2 und 622-3).

8.2.3 Sekundäre Prozesse

Die Entwicklung der C_n -Säuren auch noch nach Verbrauch des Ozons, die sowohl für die linearen als auch für die zyklischen symmetrischen Alkene gefunden wurde, weist darauf hin, dass die Säuren auch Produkte sekundärer Prozesse sind. Hierbei kann es sich nicht einfach um die Hydrolyse eines Vorläufers handeln, wie z.B. eines Hydroxialkylhydroperoxids, da diese bei der Detektion von der direkten Bildung nicht unterscheidbar ist.

Wahrscheinlicher ist eine Oxidation des C_n -Aldehydes, der im Verhältnis 1:1 zum CI aus dem Zerfall des Primärozonides entsteht. OH-Radikale als Oxidationsmittel sind ausgeschlossen. Zum einen reagieren sie schneller mit dem im Überschuss vorliegenden Alken, zum anderen können sie nach vollständigem Verbrauch des Ozons nicht mehr gebildet werden und sind über das Reaktionsende hinaus nicht stabil. Letzteres gilt auch für die Peroxiradikale HO_2 und RO_2 . Die Oxidationsmittel müssen folglich metastabile Intermediate sein, deren Lebenszeiten mindestens mehrere Minuten betragen. Abgesehen von den Hydroxialkylhydroperoxiden im Feuchten werden solche Intermediate bevorzugt über den Hydroperoxidkanal bzw. die in Kapitel 8.3 eingeführte Enol-Variante gebildet, während mit zunehmender Stabilisierung des CI das Oxidationspotential sinkt. Zunehmende Stabilisierung geht parallel mit zunehmender Molekülgröße, da der Energieabbau über mehr Schwingungsfreiheitsgrade begünstigt wird. Mit zunehmender Molekülgröße wiederum nimmt der Aerosolanteil zu, an dessen Oberflächen Reaktionen ablaufen können. Das Zusammenspiel der Faktoren kann die Säurebildung positiv wie negativ beeinflussen. In Abb. 823-1 ist ein mögliches Faktorschema aufgezeichnet.

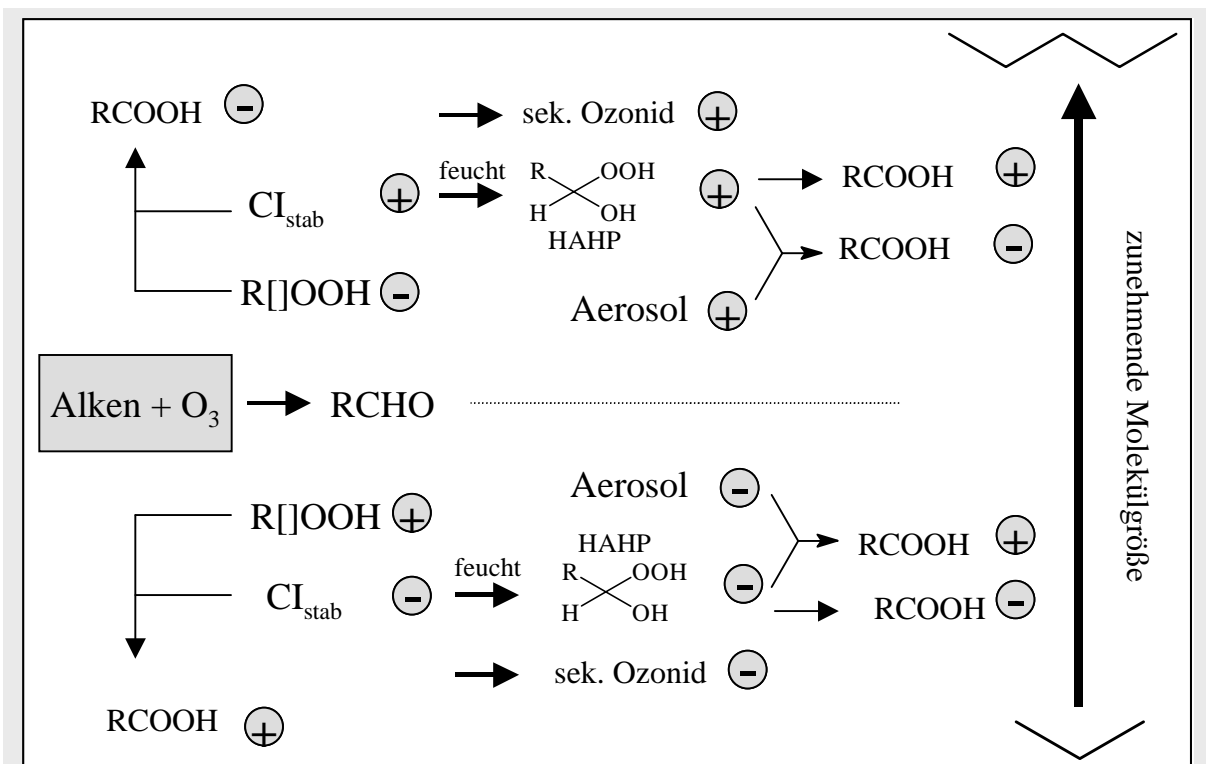
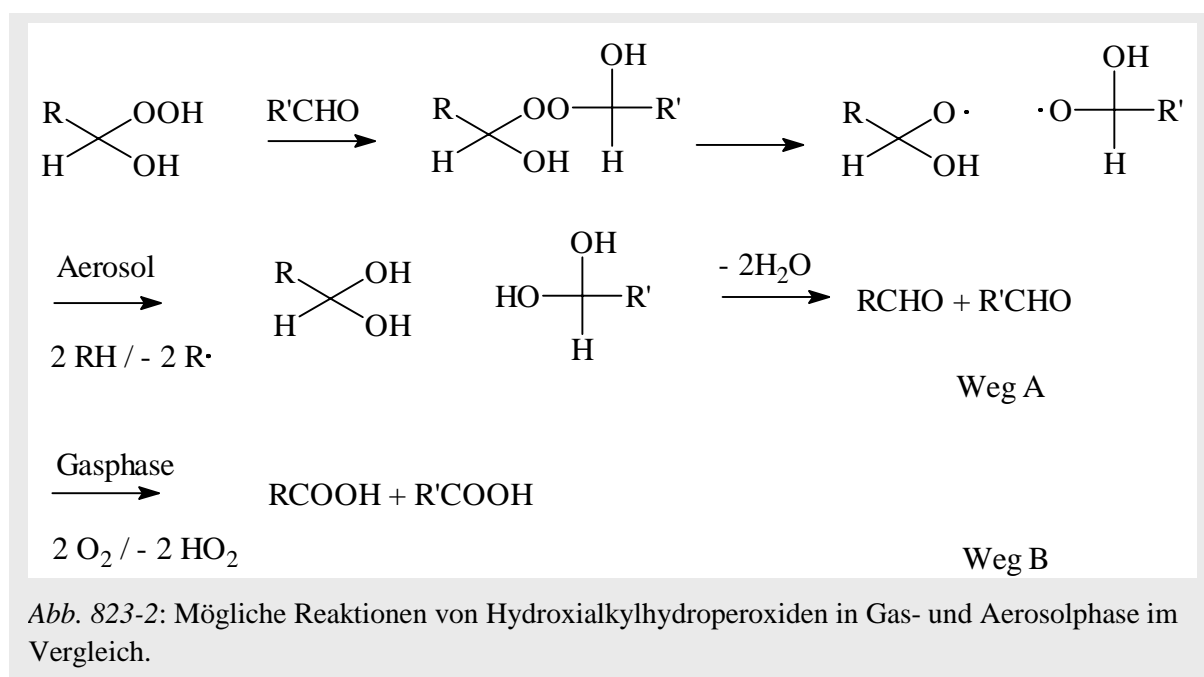


Abb. 823-1: Schema von Faktoren, die die Bildung von C_n -Säuren beeinflussen könnten. Positive und negative Einflüsse sind jeweils tendenziell für kleinere und größere Moleküle angegeben.

Im Schema 823-1 wurden folgende Annahmen gemacht:

Je größer ein CI ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Stabilisierung. CI_{stab} nimmt zu. Entsprechend geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von Hydroperoxiverbindungen, allgemein bezeichnet als $R[OOH]$, ohne die genaue Klasse näher zu spezifizieren. Damit sinkt das Gesamtoxidationspotential des Reaktionsgemisches. Insgesamt sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Säurebildung [Trend oben links negativ].

Unter feuchten Bedingungen werden bei zunehmender Stabilisierung allerdings verstärkt Hydroxialkylhydroperoxide (HAHP) gebildet, welche Säurevorläufer sind. Dies bedeutet, ist die Tendenz zur HAHP-Bildung positiv, so ist direkt daran geknüpft eine positive Tendenz der Säurebildung. Nach *Grossmann* (2000) zerfallen HAHP aber mit zunehmender Größe des CI bevorzugt unter Bildung von H_2O_2 und Aldehyden (oberer Weg in R 821-1) und nur für kleine CI unter Säurebildung. Zusätzlich ist das Aerosol ebenso wie die Reaktorwand vermutlich hier eine Senke, da die Peroxide leichter anderweitig abreagieren können. Hieraus geht vermutlich in der Aerosolphase mehr Aldehyd als Säure hervor, da die Reaktion mit O_2 gegenüber der Gasphase benachteiligt ist. Weg A in Abb. 823-2 ist in der Aerosolphase relativ zu Weg B begünstigt.



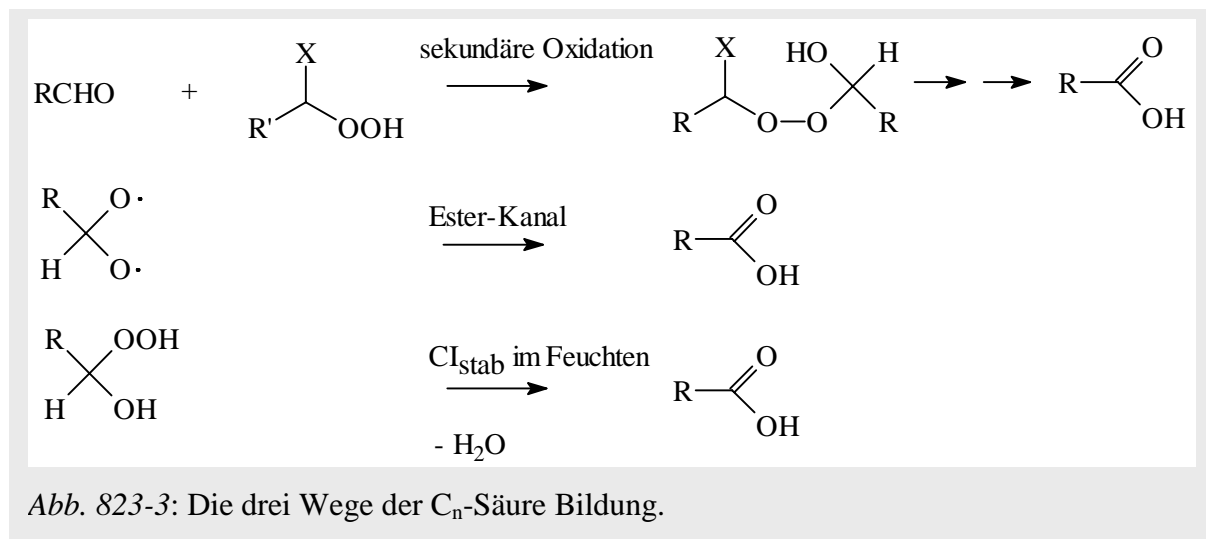
Gemäß dieser Interpretation könnte man die eindeutigsten Effekte dann erwarten, wenn ein kleines CI vorliegt, bei dem bei sehr hoher Feuchte die Bildung von HAHP gegenüber dem Sekundärozonid begünstigt ist, nicht durch Aerosole beeinflusst ist und zusätzlich durch den relativ hohen Anteil der Hydroperoxidkanals ein hohes Oxidationspotential gegeben ist. Hier sollte zum einen die Säureausbeuten relativ hoch sein, zum anderen auch eine Begünstigung durch Wasser am deutlichsten sein. Bei der Ozonolyse kleiner Moleküle wie *trans*-2-Buten wurde dies von *Grossmann* (2000) gefunden. Auch ist die Ausbeute bei *trans*-3-Hexen (Versuch 2:1) insgesamt sehr hoch und im Feuchten gegenüber dem trockenen Versuch höher (Tab. 622-2, 622-3, Abb. 622-2). Bei den Eduktmischungsverhältnissen 4:2 und 8:4 ist aber

bereits wieder die Ausbeute im Trockenen höher. Für die zyklischen CI wiederum könnte sich das zunehmende Eduktmischungsverhältnis deshalb positiv auf die Säureausbeute auswirken, weil es z.B. einer intramolekularen Ozonidbildung entgegenwirkt. Das Ozonid wäre zu flüchtig und würde der Analyse entzogen.

Man beachte nun zusätzlich, dass über den Esterkanal überhaupt nichts bekannt ist, weder über seinen Anteil an der Gesamtreaktion, noch über das Säurebildungspotential und dass er in Schema 823-1 nicht berücksichtigt ist. Dann bleibt als Fazit nur, dass die Wege der Säurebildung und der gegenläufige Einfluss verschiedener Faktoren selbst bei einfachen Verbindungen so komplex sind, dass die Angabe eines bevorzugten Reaktionsweges nicht möglich ist.

Als atmosphärische Konsequenz ergibt sich hieraus, dass die Bildung einer C_n -Säure auf direktem Wege aus der Ozonolyse über ein C_n -CI von geringer Bedeutung ist. Lediglich der Esterkanal käme hierfür infrage. Dessen Anteil kann aber aufgrund des nicht linearen Bildungsverhaltens relativ zum Ozonverbrauch nicht hoch sein. Vielmehr könnten die Säuren aus Oxidationsprozessen in Aerosolen oder Wolkentröpfchen entstehen, die u.a. die Vielzahl der bei der Ozonolyse gebildeten Peroxide auslösen, welche vermutlich mit Aldehyden reagieren.

Die C_n -Säurebildung ergäbe sich folglich aus der Summe der in Abb. 823-3 aufgezeigten Reaktionswege. Deren Anteil bestimmen die Reaktionsbedingungen, wobei dem Esterkanal vermutlich der kleinste Anteil zukommt.



8.3 Die Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren

8.3.1 Voraussetzung der Bildung

Die Bildung von $C_{(n-1)}$ -Carbonsäuren wurde mittels Ionenchromatographie immer dann beobachtet, wenn ein Alken des Typs $R-CH_2-CH=CH-R'$ ozonolysiert wurde, unabhängig vom Charakter des Restes R' . Qualitativ wurden in Kapitel 4 terminale Alkene untersucht, für die $R' = H$ ist. Hier erfolgt die Bildung der Säuren genauso wie für die in Kapitel 6 untersuchten linearen symmetrischen Alkene oder die in Kapitel 7 untersuchten zyklischen symmetrischen Alkene.

8.3.2 Mechanismus der Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren aus symmetrischen linearen Alkenen

Die $C_{(n-1)}$ -Säuren treten in der Ozonolyse symmetrischer linearer Alkene mit 5-10% in höheren Ausbeuten auf als die C_n -Säuren. Ihre Bildung unter Verlust einer Kohlenstoffeinheit muss mechanistisch erklärt werden. Das Sammlungsverfahren erlaubt zwei Orte der Bildung: a) im Kugelreaktor selbst durch Gasphasenreaktionen b) in der wässrigen Phase während der Sammlung unter Zerfall einer Vorläuferverbindung.

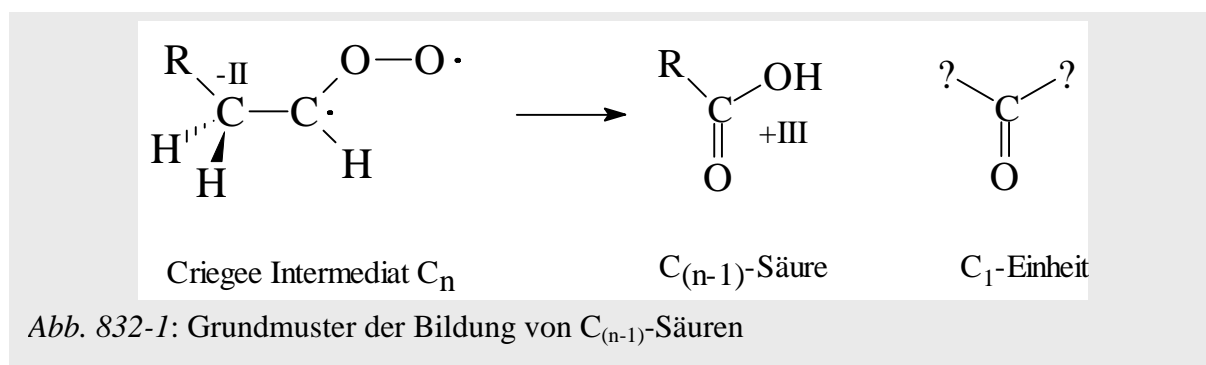


Abb. 832-1: Grundmuster der Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren

Wo immer die Reaktion stattfindet, es muss zum einen die C-C Bindung neben der Peroxifunktion des Criegee-Intermediates gebrochen werden, zum anderen muss das β -C-Atom von der Oxidationsstufe -II in die Oxidationsstufe +III (Carboxylgruppe) überführt werden. Insbesondere letzterer Vorgang unter Abspaltung zweier H-Atome und Einführung zweier Sauerstoffbindungen ist durch die gängigen Mechanismen nicht ohne einen weiteren oxidativen Angriff (z.B. durch OH) zu erklären (Abb. 832-1). In Anwesenheit eines Radikalfängers und einer Vielzahl von weiteren Reaktionspartnern, die H-Atome zur Abspaltung anbieten, ist die besondere Präferenz für eine Oxidation durch OH genau an diesem Punkt statistisch auszuschließen.

Eine nähere Betrachtung der bislang diskutierten Reaktionswege führt zu den folgenden Optionen:

- Das CI unterliegt einer bimolekularen Reaktion. Unabhängig davon, ob diese mit Wasser, mit einem Aldehyd oder ein Säure erfolgt, wodurch sich ein Alkylhydroxihydroperoxid, ein sekundäres Ozonid oder ein Hydroperoxialkylalkylat bildet, wird auch beim Zerfall bzw. der Spaltung dieser Verbindungen das Kohlenstoffgerüst des CI erhalten.

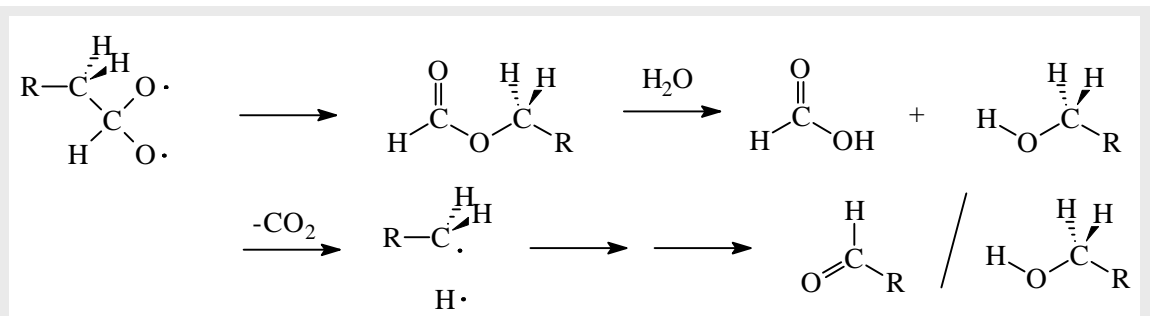


Abb. 832-2: Oxidation und Bindungsbruch im Ester-Kanal

- b) Für den Ester-Kanal wird eine Bisoxi-Verbindung als Intermediat angenommen. Dieser Weg läßt den Abbau des Kohlenstoffgerüsts unter Abspaltung einer C₁-Einheit zu, wenn man entweder eine Abspaltung von CO₂ annimmt oder die Bildung eines Esters unter anschließender Hydrolyse. Allerdings führt die Oxidation in beiden Fällen entweder bis zum Alkohol oder aber, unter H-Abstraktion durch O₂ bis zum Aldehyd. Es wird zwar Ameisensäure, aber keine C_(n-1)-Säure unter Bruch der C-C Bindung gebildet. Abb. 832-2 zeigt diesen Weg für den allgemeinen Fall.
- c) Im Hydroperoxidkanal aus dem nicht stabilisierten CI folgt auf die Umlagerung eines H-Atoms zum Hydroperoxid eine Abspaltung der OH-Gruppe. Manche Autoren diskutieren auch eine OH-Umlagerung (*Grosjean und Grosjean, 1997; Yu et al., 1999* – vgl. Kap. 1.2.2). Das Produkt der Reaktion ist ein β-Ketoaldehyd (Abb. 832-3). Die Verbindungen sind relativ stabil und insbesondere bei längeren Alkylresten mäßig wasserlöslich. Die Hydrolyse einer solchen Verbindung in schwach alkalischer Lösung unter Bildung einer C_(n-1)-Säure ist unwahrscheinlich.

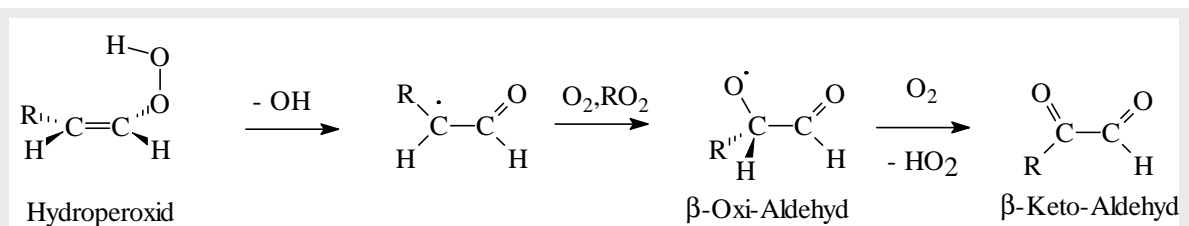


Abb. 832-3: Hauptreaktionsweg im Hydroperoxidkanal

An dieser Stelle muss zur Einführung eines neuen Reaktionsweges auf die Ergebnisse aus Kapitel 6.2.3 Bezug genommen werden:

- 1) Die Unabhängigkeit der Säureausbeuten von der Feuchte spricht dafür, dass keine bimolekularen Reaktionen involviert sind.
- 2) Mit zunehmender Molekülgröße, d.h. sinkendem Anteil des Hydroperoxidkanals, fallen die Ausbeute. Möglicherweise ist der Hydroperoxidkanal ein Weg zur Säurebildung.
- 3) Die Bildung der Säuren oder ihrer Vorläufer erfolgt parallel zum Ozonverbrauch. Säure oder Intermediat werden also ohne metastabile Intermediate direkt gebildet. Auch dies spricht für die Bildung über den Hydroperoxid- oder Esterkanal.

- 4) Bei sehr hohen Eduktkonzentrationen sinkt die Säureausbeute. Möglicherweise beeinflusst die höhere Konzentration bestimmter Stoßpartner die Säureausbeute negativ. Solche Stoß- und Reaktionspartner wären HO_2 , RO_2 , R-H oder OH . Diese Verbindungen bzw. Radikale führen dazu, dass im letzten Schritt aus dem β -Oxi-Aldehyd im Hydroperoxidkanal eine stabile Verbindung entsteht und die Kette schneller Reaktionen abbricht.
- 5) Nach Kap. 6.2.5 wird Ameisensäure in vergleichbaren Ausbeuten wie die $\text{C}_{(n-1)}$ -Säure detektiert, wengleich ihre Bildung anhand der gängigen Mechanismen nicht erklärt werden kann.

Bei den bislang aufgeführten nicht-bimolekularen Mechanismen erfolgt entweder ein Bindungsbruch ohne hinreichende Oxidation des β -C-Atoms (Ester-Kanal) oder eine Oxidation ohne Bindungsbruch (Hydroperoxidkanal). Die folgende Überlegung führt nun zu einer H-Umlagerung im Hydroperoxidkanal, d.h. einer Oxidation des β -C-Atoms mit anschließender Destabilisierung der C-C Bindung:

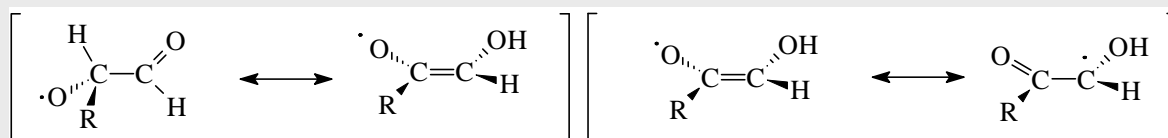


Abb. 832-4: Schlüsselschritt für die weitere Oxidation im Hydroperoxidkanal: Einer Keto-Enol Tautomerie (links) folgt eine Wanderung des freien Elektrons im Allylsystem.

Das β -Oxi-Aldehyd-Radikal im Hydroperoxidkanal hat in der Form seines sterisch günstigsten Konformers, wie in Abb. 832-4 gezeigt, die Möglichkeit zu einer Keto-Enol Tautomerie. Hierbei entsteht ein Allylsystem, in das das freie Elektron am O-Atom eingebunden ist. Dieses kann sich zum Keton stabilisieren und die Radikalposition liegt nun am C-Atom.

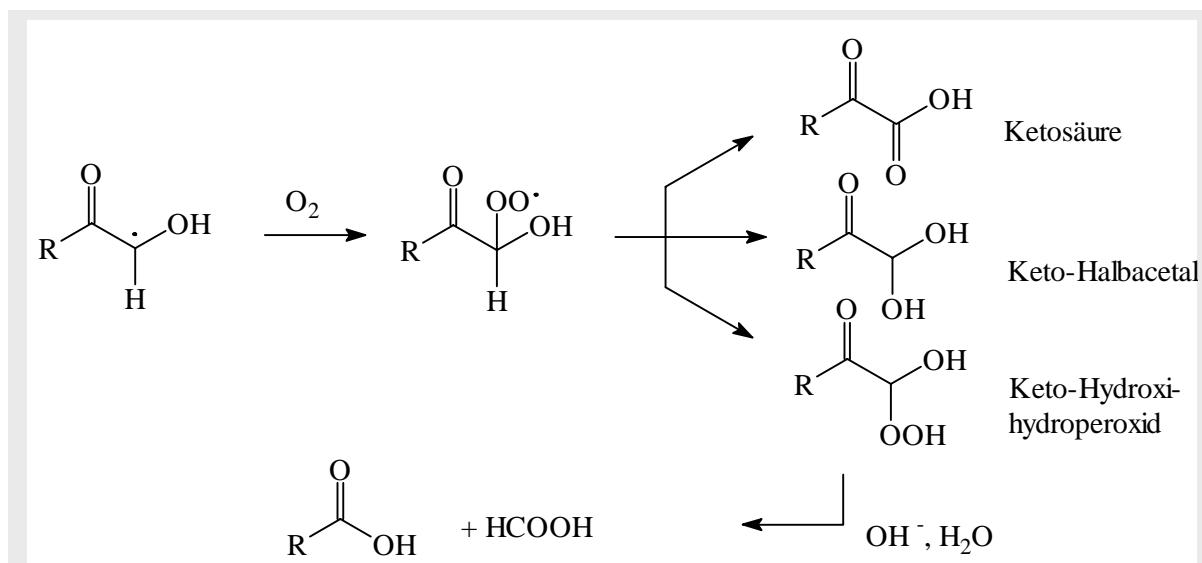


Abb. 832-5: Hydrolyse zur $\text{C}_{(n-1)}$ -Säure und Ameisensäure am Ende des enol-Variante des Hydroperoxid-Kanals im alkalischen Medium.

Dieses System würde nun wiederum mit Sauerstoff reagieren und dabei in einen sehr hoch oxidierten Zustand übergehen. Abhängig von der weiteren Reaktion mit RO_2 , HO_2 , O_2 und R-H kann nun diese Verbindung als Keto-Säure, als Keto-Halbacetal oder als Keto-Hydroxyhydroperoxid in die Flüssigphase übergehen. Dort ist eine sofortige Hydrolyse zu erwarten, bei der sowohl Ameisensäure als auch die $\text{C}_{(n-1)}$ -Säure gebildet werden können (Abb. 832-5).

8.3.3 Mechanismus der Bildung von $\text{C}_{(n-1)}$ -Säuren aus symmetrischen zyklischen Alkenen

Über diese Enol-Variante des Hydroperoxid-Kanals lässt sich auch die Bildung von $\text{C}_{(n-1)}$ -Säuren aus zyklischen Verbindungen erklären. Abb. 833-1 zeigt diesen Prozess anhand der Bildung von Glutarsäure in der Ozonolyse von Cyclohexen.

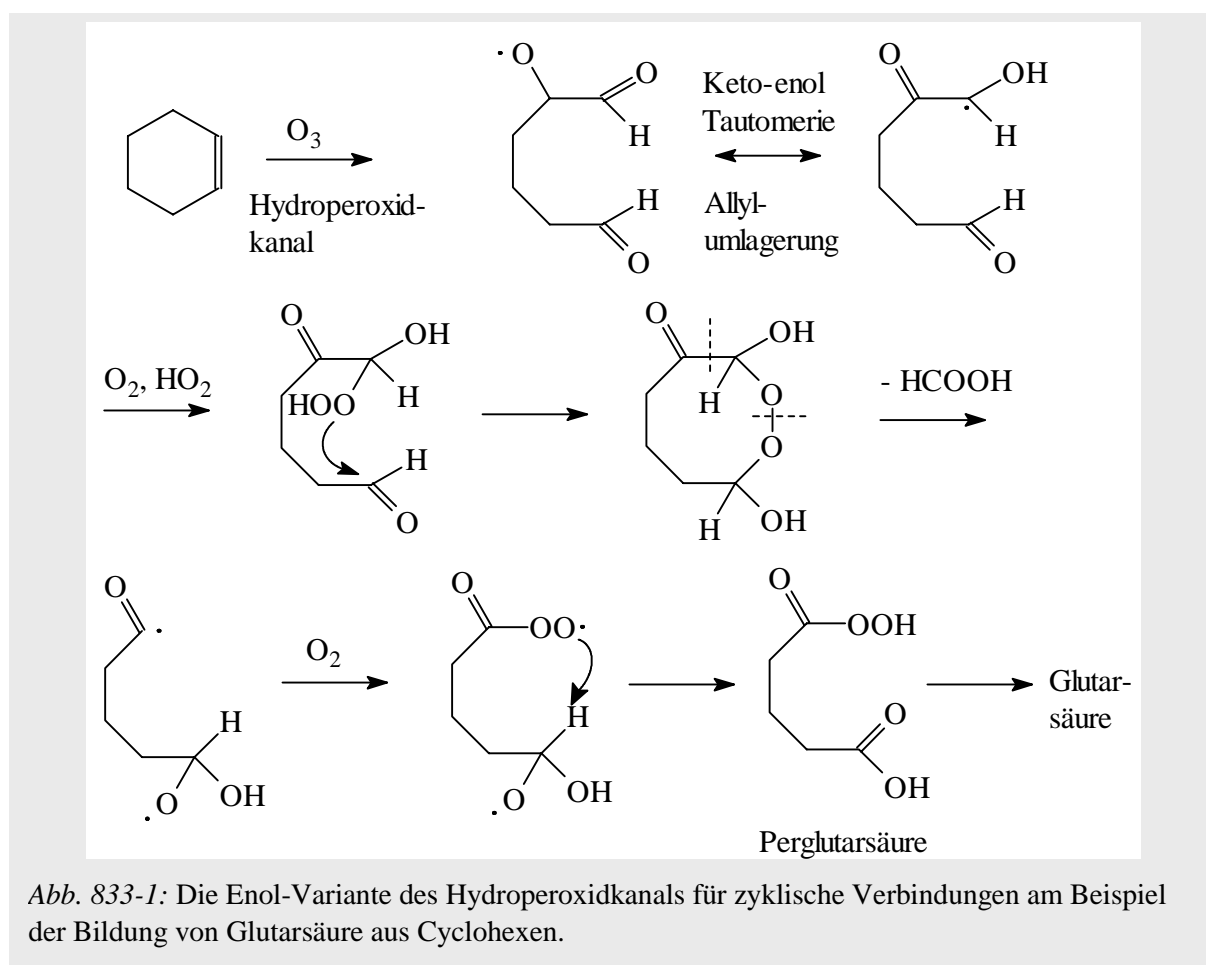


Abb. 833-1: Die Enol-Variante des Hydroperoxidkanals für zyklische Verbindungen am Beispiel der Bildung von Glutarsäure aus Cyclohexen.

Aufgrund der vielen funktionellen Gruppen und der Ringspannung ist es hier wahrscheinlicher, dass ein Zerfall bereits in der Gasphase erfolgt. Dies erklärt, dass bei zyklischen Verbindungen eine Freisetzung von Ameisensäure bereits mittels FTIR-Spektroskopie in der Gasphase beobachtet wurde. Sofern sich in der Gasphase Perglutarsäure bilden sollte, kann diese in der wässrigen Phase zur Glutarsäure reduziert werden.

Für zyklische Verbindungen ist neben dieser Enol-Variante jedoch auch noch ein anderer Reaktionsweg möglich, der wiederum auf der Wahrscheinlichkeit einer intramolekularen Reaktion basiert. In diesem Fall würde, wie in Abb. 833-2 dargestellt, im Hydroperoxidkanal

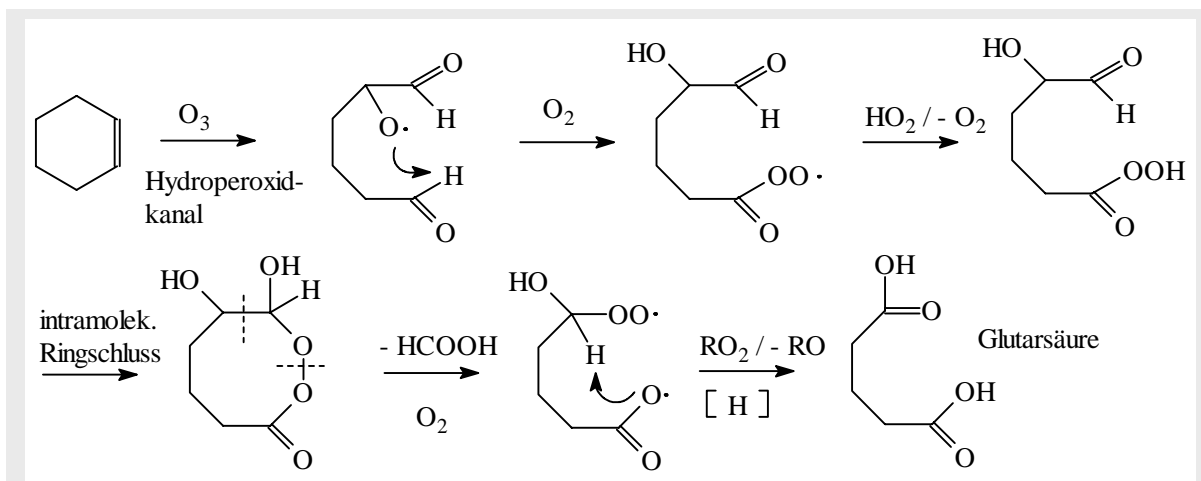


Abb. 833-2 Bildung von Glutarsäure und Ameisensäure über doppelte intramolekulare Oxidation im Hydroperoxid-Kanal.

die aus dem Criegee-Terminus hervorgehende Peroxogruppe den Aldehyd am anderen Terminus oxidieren. Hierdurch wiederum könnte sich dort eine Persäure bilden, die den Aldehyd-Terminus am Criegee-Terminus oxidiert. Dieser Weg erfordert eine doppelte intermolekulare Reaktion, führt aber zu denselben Produkten. Auch hier erfolgt die Freisetzung von Ameisensäure durch Bindungsbruch bei dem intramolekularen Peroxid.

Die Bildung der $C_{(n-1)}$ -Säuren ist somit eindeutiger spezifiziert und reduziert sich auf den Hydroperoxidkanal. Die auf diesem Wege gebildeten Intermediate können auch in der Atmosphäre entstehen. Ihr Reaktionspotential im Aerosol wie in Wolkentröpfchen kann die Oxidation anderer Verbindungen bewirken. Es ist anzunehmen, dass dieser Reaktionsweg eine Ameisensäurequelle in der Größenordnung von 5-10% für jedes beliebige Alken vom Typ $R-CH_2-CH=CH-R'$ darstellt.

8.4 Der Prozess der Nukleation

8.4.1 Einzelmoleküle und Reaktionsgemisch

Die Ergebnisse dieser Arbeit laden dazu ein, Abstand zu nehmen von einer Theorie der Einzelmolekülbetrachtung in der Ozonolyse von Alkenen. Mit Einzelmolekülbetrachtung ist hierbei die folgende Vorstellung gemeint: Eine bestimmte Spezies, sei es Dicarbonsäure oder sekundäres Ozonid, entsteht auf einem der bislang formulierten Reaktionswege (Hydroperoxidkanal, Esterkanal, Stabilisierung). Im Anschluß daran formen Moleküle dieser Spezies aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes kleine Cluster aus eben dieser einen Molekülsorte, die für weitere Moleküle mit etwas höherer Flüchtigkeit als Kondensationkeime dienen.

Diese Vorstellung verleitet dazu, Nukleationsfähigkeit aus zwei Faktoren errechnen zu wollen: a) der Reaktionskonstante bzw. der Ausbeute eines Reaktionsweges b) dem Dampfdruck der aus dieser Reaktion hervorgegangenen Spezies.

Die in dieser Arbeit gefundenen Tendenzen unterstreichen eine solche Vorstellung zumindest für die durchgeführten Laborversuche nicht. Selbst bei der Untersuchung homologer Reihen einfachster Alkene variiert die Ausbeute der Substanzklasse Carbonsäure wahlweise mit dem Eduktmischungsverhältnis, mit der Größe des Criegee Intermediates, mit dem Angebot an Reaktionspartnern und mit einer vom vorhandenen Aerosol abhängigen Sekundärchemie. Die Abhängigkeiten sind teilweise gegenläufig. Die Nukleation zeigt keinerlei eindeutige Abhängigkeit von der Säurebildung. Im Gegenteil scheint die Säurebildung partiell von der Aerosolbildung abzuhängen und Nukleation erfolgt unter Bedingungen, bei denen der Dampfdruck eines unmittelbaren Ozonolyseproduktes in jedem Fall zu hoch ist. Die gegenläufigen Tendenzen, deren Ursprung hier aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Methoden nur partiell untersucht werden konnte, werden zu keiner einheitlichen Theorie führen, die für die Modellierung atmosphärischer Vorgänge befriedigende Ansätze liefert.

Vielmehr erscheint es sinnvoll, das Reaktionsgemisch im Ganzen zu betrachten. Hierbei spielen folgende Faktoren eine Rolle für den Nukleationsprozess: die Molekülgröße, die Konzentration (Eduktmischungsverhältnis), die funktionellen Gruppen und das Potential zur intermolekularen Reaktion.

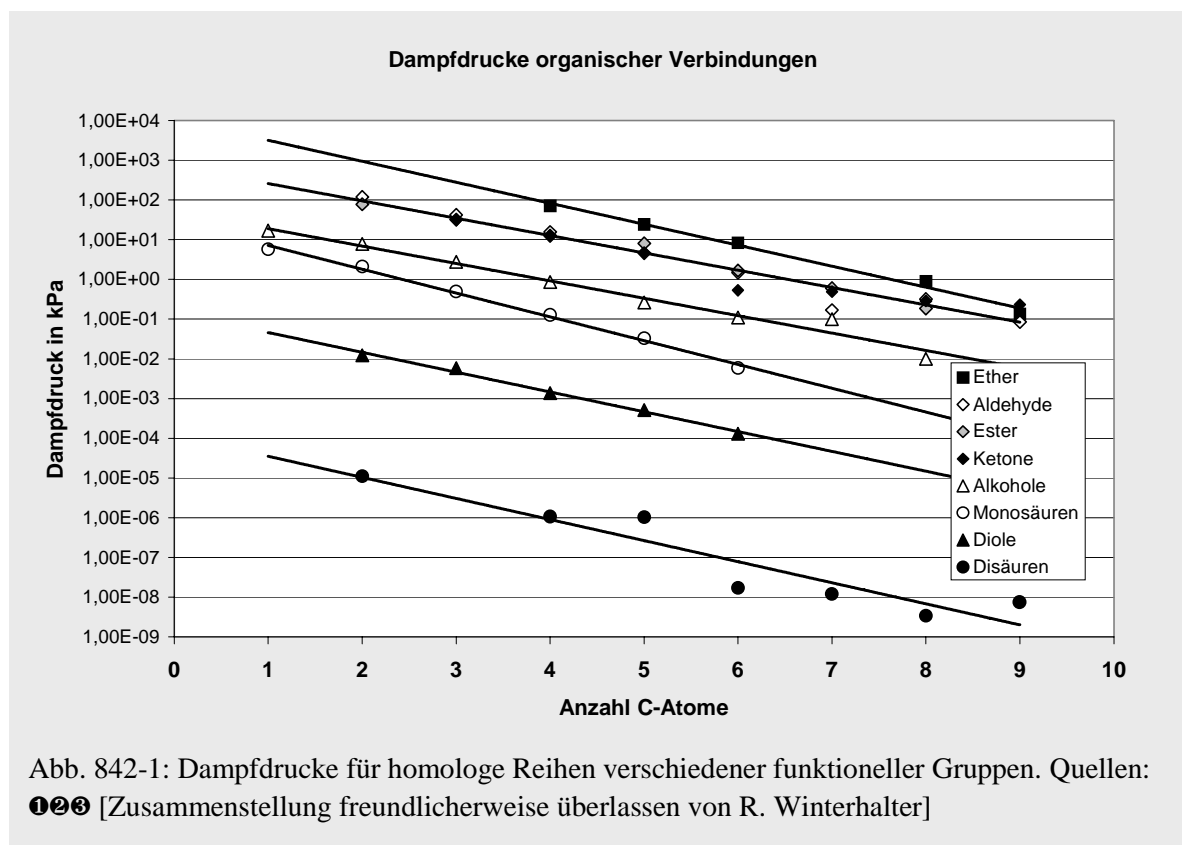
Gerade bei letzteren beiden Faktoren ist das Säurebildungspotential in der Ozonolyse im Vergleich zur OH-Reaktion von Bedeutung. Die Aldehydgruppe und die Carboxylgruppe sind in ungleich höherem Maße Produkt der Ozonolyse als der OH-Oxidation, welche bevorzugt zu Hydroxi- und Ketofunktionen führt. Dem Criegee Intermediat als hochreaktivem Partner in einer bimolekularen Additionsreaktion vom Typ $A + CI = B$ steht in der OH-Oxidation kein Analogon gegenüber. In Kombination mit reaktiven Hydroperoxi- und Hydroxihydroperoxiverbindungen, sowie Persäuren [ROOH, RCH(OH)OOH und RC(O)OOH] steht hier ein weites Spektrum von Verbindungen zur Verfügung, die unter

Laborbedingungen ideal miteinander reagieren können sowie Vernetzungsmöglichkeiten über Wasserstoffbrückenbindungen bieten. Hierbei können leicht große und sehr polare, wenn auch metastabile Verbindungen wie Halbacetale, Hydroperoxihalbacetale, CI-Säureaddukte, sekundäre Ozonide etc. gebildet werden, wie sie in der Arbeitsgruppe Ziemann nachgewiesen wurden. Mögen viele dieser Verbindungen besonders außerhalb der Gasphase auch instabil sein, so können sie sich über Wasserstoffbrücken zusätzlich vernetzen und Kondensationskeime bilden dort wo eine Erklärung über den Dampfdruck eines Einzelproduktes der Ozonolyse nicht mehr als Erklärung dienen kann. Dies ist z.B. bei der Nukleation in Folge der Ozonolyse von *trans*-3-Hexen der Fall.

- ① Weast, 1982
- ② Tao und Mc Murry, 1989
- ③ Chattopadhyay et al., 2001

8.4.2. Dampfdruckbetrachtung

Der Dampfdruck einer Substanz ist definiert als der Partialdruck des Dampfes dieser Substanz unter Gleichgewichtsbedingungen. Dies bedeutet, dass ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und flüssiger Phase bzw. Schmelze vorliegen muss. Bei den vorliegenden Versuchen ist hier die Problematik einer möglichen Übersättigung gegeben. Bei der Dampfdruckmessung wird eine Substanz über der reinen Flüssigphase / Schmelze in die Gasphase überführt. Zu Reaktionsbeginn liegt diese Substanz im Laborexperiment aber noch gar nicht vor. Sie entsteht in der Gasphase und kondensiert wenn dann an einer nicht homogenen Aerosolphase. Der Dampfdruck kann insofern keine verlässliche Aussage darüber liefern, wie hoch die



Maximalkonzentration in der Gasphase sein kann, allerdings gibt er in etwa Auskunft darüber, welche Bindungskräfte für welches Substanzklassen wirksam werden. Schema 842-1 gibt die Dampfdrucke homologer Reihen mit verschiedenen funktionellen Gruppen als Funktion der C-Atom Anzahl an. Generell läßt sich sagen, dass Verbindungen, die nur über C-O-C Bindungen verfügen, einen hohen Dampfdruck haben. Der Dampfdruck eines Ethers ist nur um Faktor 2-3 niedriger als der eines Alkanes oder Alkenes gleicher C-Zahl. Niedrigere Dampfdrücke resultieren aus einer Erhöhung der Polarität. Im Falle einer Carbonylfunktion C=O ist diese etwas höher. Einen weitaus stärkeren Beitrag aber liefert eine OH-Gruppe und schließlich die Carboxylgruppe COOH. Von diesem Maßstab ausgehend wurden am Beispiel von Verbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen in Abb. 842-2 die Größenordnungen der

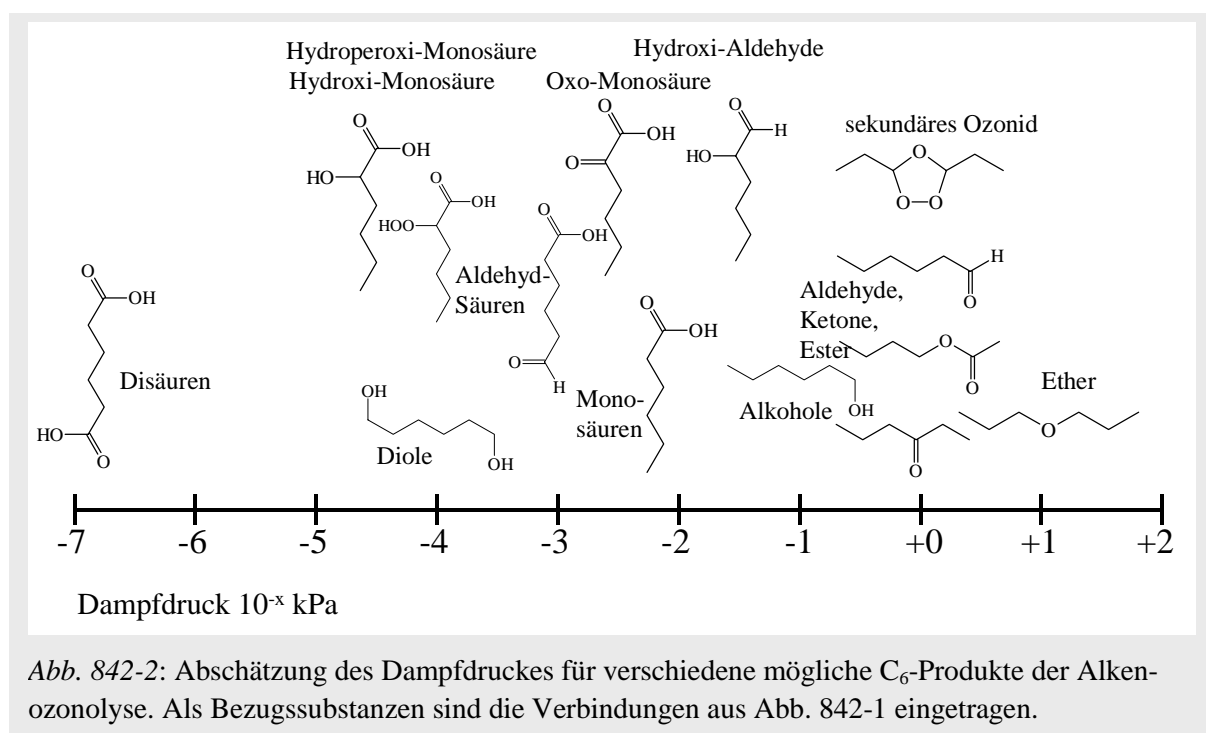


Abb. 842-2: Abschätzung des Dampfdruckes für verschiedene mögliche C₆-Produkte der Alkenozonolyse. Als Bezugssubstanzen sind die Verbindungen aus Abb. 842-1 eingetragen.

Dampfdrucke von Produkten abgeschätzt, wie sie aus einer Ozonolyse mit einem C₃-CI oder C₆-CI hervorgehen könnten.

Man kann angesichts einer möglichen Übersättigung annehmen, dass der Dampfdruck eine untere Grenze darstellt für die Anzahl der Moleküle in der Gasphase, sofern bei der Reaktion eine hinreichende Substanzmenge entsteht. Weiterhin kann man davon ausgehen, dass eine Verbindung nicht nukleiert, wenn der Dampfdruck der Verbindung nicht überschritten wird.

Hierfür sei jeweils ein Beispiel genannt.

a) Der Dampfdruck als untere Grenze

Bei der trockenen 8:4 Ozonolyse von Cyclohepten werden bis zu 10 nmol mol⁻¹ an Adipinsäure und Pimelinsäure (C₆- und C₇-Dicarbonsäure) in der Gasphase detektiert, ein Mehrfaches in der Partikelphase. Der Gasphasenanteil liegt bei einem Reaktordruck von etwas weniger als 100 kPa in der Größenordnung von 1E-6 kPa. Dies ist um etwa Faktor 50-100 mehr als der in Abb. 842-1 eingetragene Dampfdruck der beiden Säuren von 1,7E-8 bzw. 1,2E-6 kPa (Chattopadhyay *et al.*, 2001). Die Ursachen hierfür können verschieden sein.

Entweder ist der Dampfdruck nicht die richtige Größe um das Verhalten von *in situ* gebildeten Einzelmolekülen in der Gasphase relativ zu einer geordneten Struktur z.B. der Adipinsäure in der Festphase zu beschreiben (vgl. Abb. 842-3). Oder aber, was als Säure gemessen wurde, bestand zu hohen Anteilen noch aus Vorläufermolekülen, deren Dampfdruck höher ist als der der Säure. Vergleicht man mit dem Dampfdruck eines C₆-Diols

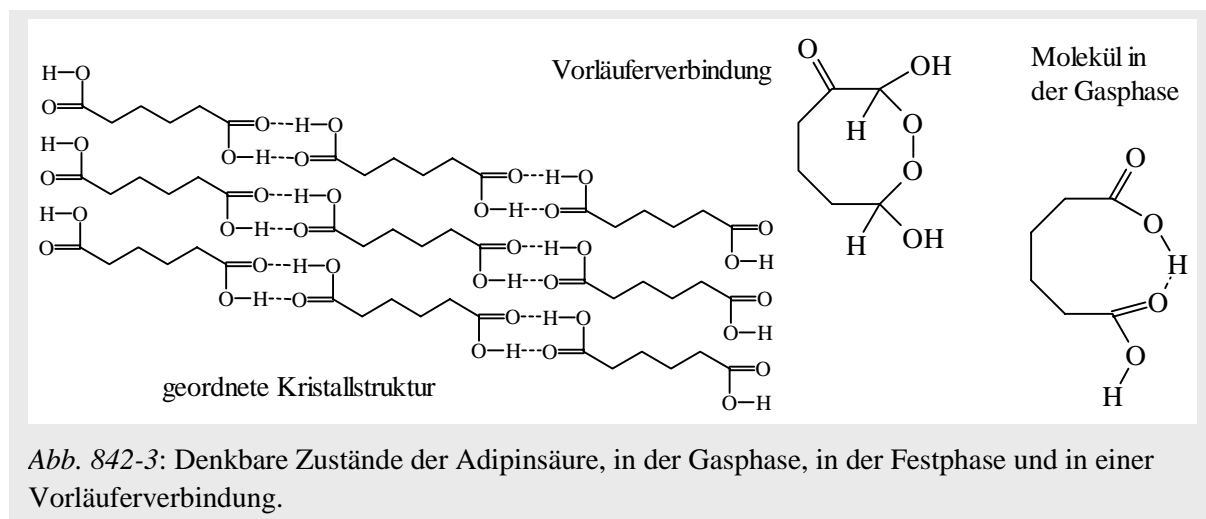


Abb. 842-3: Denkbare Zustände der Adipinsäure, in der Gasphase, in der Festphase und in einer Vorläuferverbindung.

von ca. 1E-4 kPa, so wäre hier 1E-6 bis 1E-4 kPa eine wahrscheinliche Größenordnung für die in Abb. 842-3 gezeigte Vorläuferverbindung.

b) Fehlende Nukleationsmöglichkeit

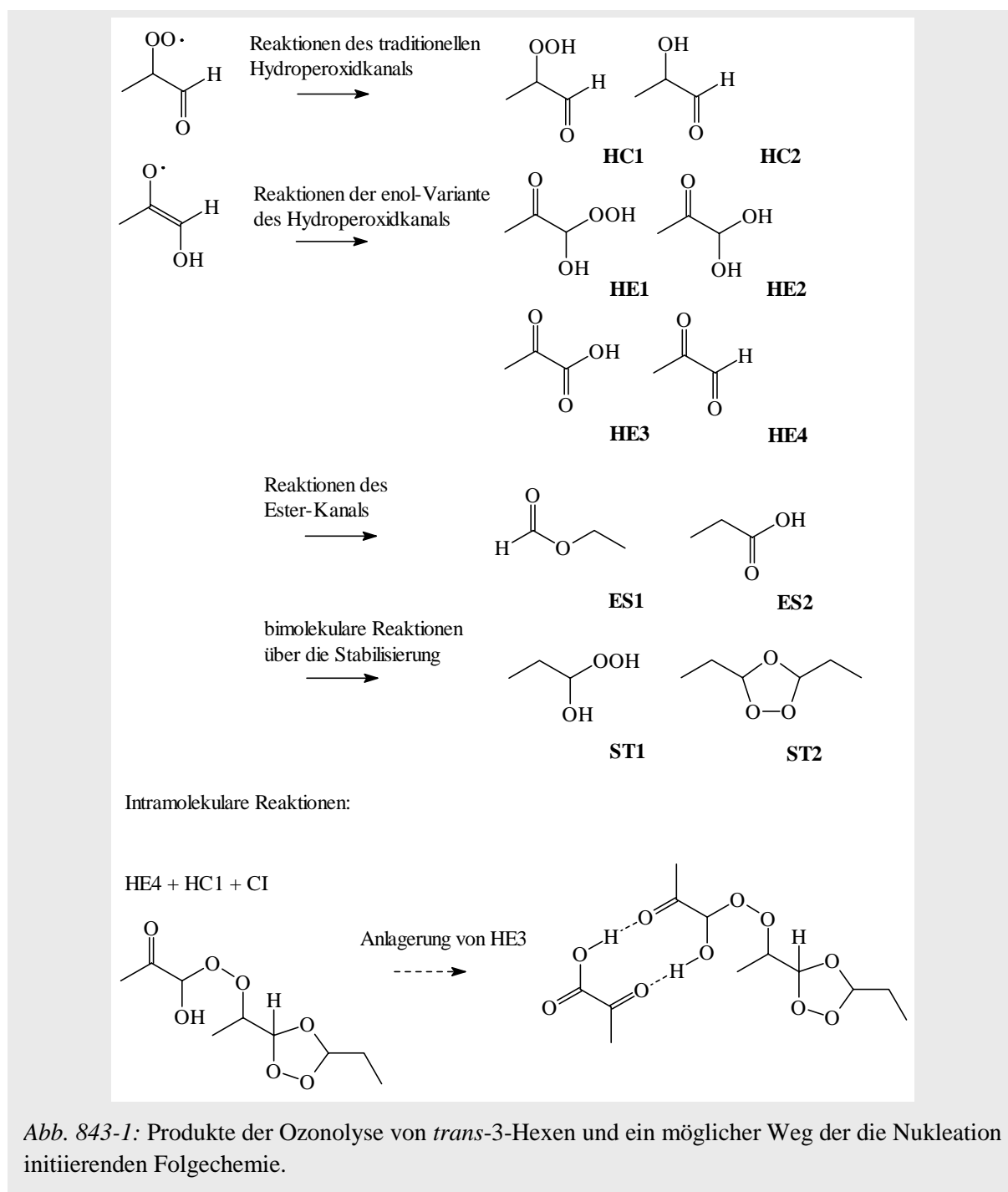
Die Ozonolysen z.B. von *trans*-3-Hexen oder *trans*-4-Octen führen nicht zu einer Bildung von Dicarbonsäuren. Bei diesen Reaktionen können an mäßig flüchtigen Verbindungen C₆ bzw. C₈ Sekundärozonide entstehen (Dampfdruck ca. 0,1-1 kPa), sowie die C₃- und C₄ Monosäuren, vielleicht deren Hydroxide (Dampfdruck ca. 0,01-1 kPa), im günstigsten Fall Diole (ca. 0,001-0,01 kPa). Damit ohne Annahme einer Übersättigung überhaupt Nukleation erfolgen kann, müßten solche Produkte einen Anteil von mehr als 10.000 bis hin zu 10⁶ nmol mol⁻¹ erreichen. Bei den entsprechenden Ozonolysen wurde aber eine Nukleation bereits bei einem Eduktumsatz von ca. 1000-2000 nmol mol⁻¹ für *trans*-3-Hexen und unter 100 nmol mol⁻¹ für *trans*-4-Octen beobachtet (pers. Mitteilung Alexa Sadezky). Geht man davon aus, dass die Ausbeute an Diol und Hydroxisäure maximal 10% betragen wird, so liegen die erreichten Dampfdrucke in jedem Fall um Faktor 100 unter den für eine Nukleation minimal notwendigen. Die Konsequenz ist: Die beobachtete Nukleation kann nicht durch Einzelklassen von Molekülen erklärt werden, die aus der Ozonolyse hervorgehen.

8.4.3 Hydroperoxi-Folgechemie

Gemäß Kapitel 8.4.2 ist es nicht auszuschließen, dass Dicarbonsäuren aus der Ozonolyse von zyklischen Alkenen bei der Nukleationskeimbildung eine Rolle spielen. Dass ihre Bildung hierfür ursächlich notwendig ist, ist aber auszuschließen. Die Ozonolyseprodukte linearer Alkene könnten niemals nukleieren. Für diesen Vorgang muss eine Folgechemie angenommen werden, die auch für die zyklischen Verbindungen gelten wird und damit die

Bedeutung der Dicarbonsäuren zu einer Option unter vielen mindert. Im Folgenden sei ein Extremfall betrachtet.

Abb. 843-1 zeigt die Produkte der *trans*-3-Hexen Ozonolyse und mögliche Wege einer chemischen bzw. physikalischen Verknüpfung dieser Verbindungen zu Nukleationskeimen.



Die Reaktionen sind hypothetisch, ein analytischer Nachweis solcher Einheiten aufgrund ihrer Instabilität problematisch.

Gerade reaktive Hydroperoxiverbindungen sind geeignet, derartige Folgereaktionen einzugehen, bei denen Moleküle entstehen, die aufgrund ihrer Größe und funktionellen Gruppen eine Nukleation erlauben. Wenngleich derartige Intermediate schwer nachzuweisen

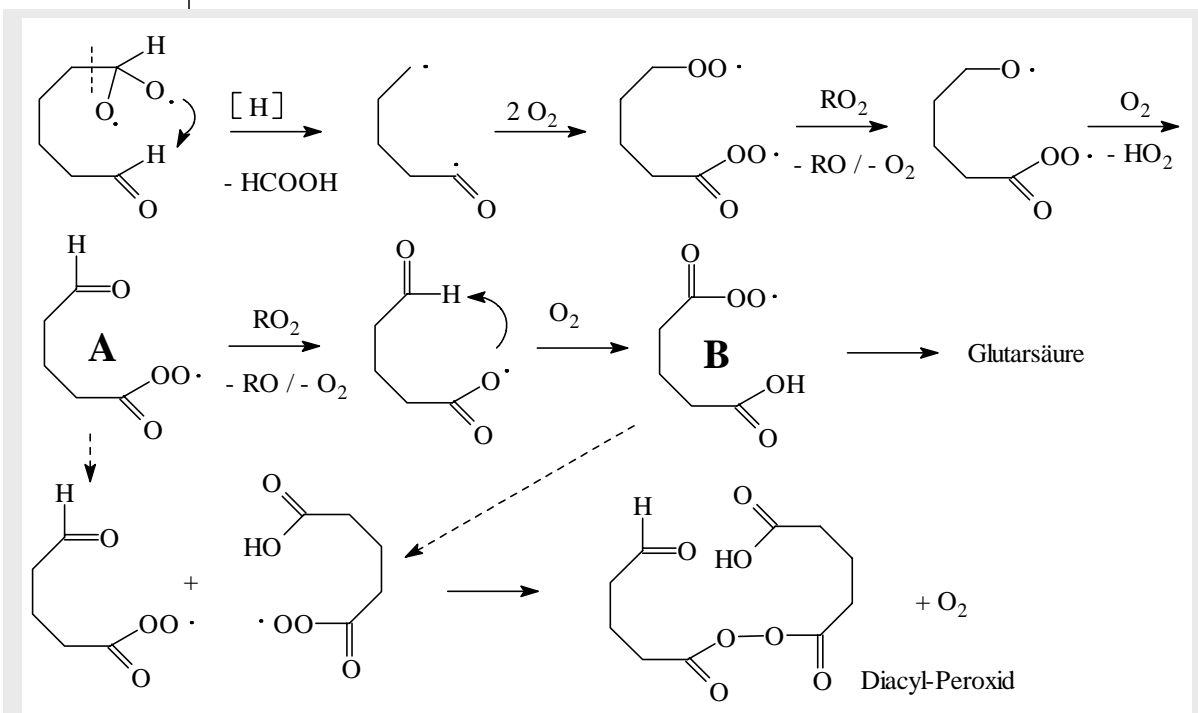
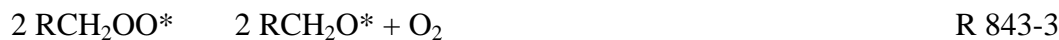


Abb. 843-2: Mechanismus der Dicarbonsäurebildung unter Ameisensäureabspaltung und der Bildung schwerflüchtiger Diacylperoxide nach Ziemann ❶.

Ebenso unwahrscheinlich ist die Bildung der Diacylperoxyverbindung durch Rekombination zweier Acylperoxide. Diesem Weg wird unter den drei möglichen Selbstreaktionen von RO₂ eine vernachlässigbare Bedeutung beigemessen ❷❸.



Die Reaktionen 843-3 und 843-4 sind eindeutig bevorzugt, während es auf relevante Ausbeuten von Peroxiden aus bisherigen Untersuchungen keine Anzeichen gibt.

Letztlich handelt es sich bei den in den Kapiteln 8.2 und 8.3 dieser Arbeit vorgeschlagenen Mechanismen jedoch ebenso um Hypothesen wie bei dem Mechanismus nach Ziemann. Belege können erst dann angeführt werden, wenn die *in-situ* Detektion der Intermediate gelingt. Erst im Anschluß daran ist auch eine eindeutigere Folgerung für die atmosphärische Relevanz möglich.

8.4.4 Nukleation in Labor und Atmosphäre

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit und in anderen Labors parallel durchgeführter Untersuchungen verdichten sich die Hinweise, dass den Dicarbonsäuren nicht in dem Maße eine Schlüsselrolle in der durch Oxidation organischer Verbindungen induzierten Nukleation zukommt, wie dies bislang vermutet wurde. Die alternativ aufgezeigten Mechanismen können jedoch nicht direkt auf die Atmosphäre übertragen werden.

- ❶ Ziemann, 2002
- ❷ Atkinson, 1997
- ❸ Lightfoot, 1992

Dort wo Aerosole ihre primäre Ursache in der hohen Konzentration eines Laborversuches haben, wie sie oft aus Gründen der analytischen Nachweisgrenzen notwendig sind, taugen die Ausbeuten und Befunde zwar zur Untersuchung der mechanistischen Phänomenologie, kaum aber als Eingangskonstanten für das atmosphärische Modell. Dies gilt auch für die hier gewonnenen Daten, insbesondere für die C_n-Säuren, die offenbar Produkt sekundärer Prozesse sind. Gleiches gilt für die Ausbeuten derjenigen Produkte von Terpenoxidationen, die auf bimolekularen Prozessen basieren.

Versuche, der organisch induzierten Nukleation nachzugehen, müssen unter realitätsnahen Bedingungen erfolgen. Relevant sind hier wie oben beschrieben

- a) die Molekülgröße, wobei zur Überschreitung kritischer Größen Sequiterpene vermutlich eine höhere Bedeutung haben werden als Monoterpene;
- b) die Eduktmischungsverhältnisse, d.h. die Emissionsrate der Pflanze und die Transportgeschwindigkeit von der Pflanze weg. Welche Konzentrationen von Alken zu Ozon liegen am tatsächlichen Reaktionsort überhaupt vor?
- c) die funktionellen Gruppen, zu denen aus Laborversuchen bedingt Aussagen gewonnen werden können;
- d) das Reaktionspotential, für welches z.B. die Befähigung des CI wichtig ist, mit anderen Reaktanden als Wasser in Kontakt zu kommen (siehe Eduktmischungsverhältnis), sowie auch die Bildung von Primärprodukten aus unimolekularen Reaktionen, wie sie in Laborversuchen wie denen dieser Arbeit untersucht wurden.

8.5 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Ozonreaktion von Isopren und seinen Folgeverbindungen gibt Indizien dafür, dass die Öffnung eines Primärozonides unter Bildung eines Criegee Intermediates in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe zu einer Destabilisierung der Bindung führt. In der Ozonolyse von Methylvinylketon, Acrylsäure und Methacrylsäure kommt es zum Bindungsbruch. Die als Produkt der Methylvinylketon-Ozonolyse in vielen Modellen angenommene Brenztraubensäure wird nicht gebildet.

Die Detektion von Acrylsäure in der Isoprenanalyse war Anlass, der Ursache der Verkürzung der Kohlenstoffkette um ein C-Atom nachzugehen. Es konnte gezeigt werden, dass für jedes Criegee Intermediat mit n C-Atomen nicht nur eine C_n-Säure gebildet wird sondern auch eine C_(n-1)-Säure, sofern das CI vom Typ R-CH₂-CH=CH-R' ist und den Hydroperoxidkanal betätigen kann. Über eben diesen verläuft die Bildung der C_(n-1)-Säuren, wobei als Schlüsselschritt eine Keto-Enol Tautomerie der Oxi-Aldehyd-Radikals R-CHO*-CHO zum Keto-Hydroxyalkyl-Radikal R-C(O)-CH(OH)* angenommen wird. Parallel entsteht auf diesem Weg Ameisensäure. Im Falle zyklischer Alkene kann die Oxidation zur C_(n-1)-Dicarbonsäure alternativ auch durch doppelte intramolekulare Oxidation erfolgen. Da in diesem Fall die Ameisensäure aus dem gespannten oxidierten Ring freigesetzt wird, erfolgt dieser Prozess teilweise schon in der Gasphase und nicht erst durch Hydrolyse eines Vorläufers bei der Sammlung.

Weniger geradlinig ist die Bildung der C_n-Säuren. Hier stehen als Alternativen eine vermutlich zu kleineren Anteilen ablaufende Bildung aus dem Esterkanal, die Reaktion aus dem stabilisierten CI über HAHP und eine sekundäre Oxidation von Aldehyden durch Peroxiverbindungen in Konkurrenz. Auf letzterer scheint ein Schwergewicht zu liegen.

Der Prozess der Nukleation ist letztlich weder allein aus der Bildung von Dicarbonsäuren zu erklären, schon gar nicht über sekundäre Ozonide, deren Dampfdruck ebenso hoch ist wie ihre Reaktivität gering ist. Vielmehr lässt sich Nukleation über eine Peroxi-Folgechemie im Reaktionsgemisch erklären, bei der die Reaktion von Peroxi-Verbindungen mit Aldehyden eine große Rolle spielt, wahrscheinlich aber auch die Fähigkeit des CI selbst, mit Säuren oder Carbonylfunktionen größere Moleküle zu bilden. Die alleinige Berücksichtigung von Dampfdruck und Ausbeuten einzelner Spezies wird dem Nukleationsprozess nicht gerecht.

Die durchgeführten Laborversuche führen zu mechanistischen Erkenntnissen. Eine direkte Extrapolation auf atmosphärische Verhältnisse ist aber nur in Teilbereichen, in keinem Fall für den Nukleationsprozess selbst, möglich.

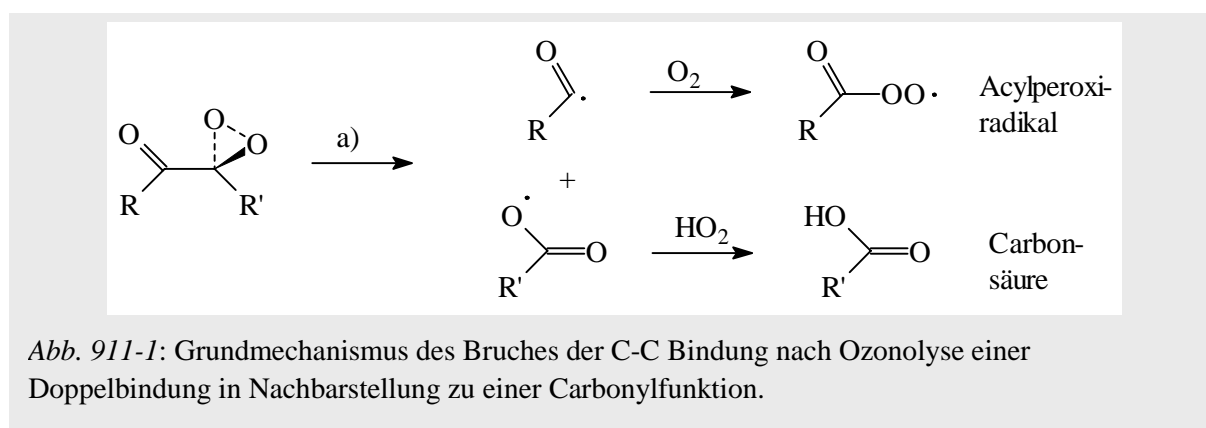
9 Atmosphärische Bedeutung und Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es, die Carbonsäurebildung in der Ozonolyse von Alkenen zu untersuchen und mögliche zu den Säuren führende Reaktionswege zu ermitteln. Aus den Ausbeuten und der zeitlichen Entwicklung der Säuren, sowie der Beobachtung parallel entstehender Produkte sollte auf die generellen Mechanismen der Ozonolyse und deren atmosphärische Relevanz rückgeschlossen werden. Unter Zuhilfenahme von Daten der Nukleationsmessung und durch ergänzende Versuche sollte die Bedeutung der Carbonsäuren und insbesondere der Dicarbonsäuren für die atmosphärische Nukleation erörtert werden.

9.1 Ungesättigte Carbonyle und Isopren

Welche atmosphärische Bedeutung ist nun den Ergebnissen dieser Arbeit beizumessen? Die schwerpunktmäßig untersuchten Verbindungen sind überwiegend Modellverbindungen. Eine Ausnahme machen hier die Isopren-Folgeverbindungen.

Mit einem Beitrag von 44% zu den globalen biogenen VOC Emissionen (*Günther et al.*, 1995) ist Isopren eine der bedeutendsten organischen Verbindungen in der Atmosphäre. Durch die beiden konjugierten Doppelbindungen des Moleküls führen sowohl die Oxidation mit OH und NO₃ als auch mit Ozon u.a. zu ungesättigten Carbonylen vom allgemeinen Typ R-C=C-C(O)-R'. Unterliegen diese Verbindungen einer zweiten Ozonolyse, so wird gemäß den Ergebnissen dieser Arbeit angenommen, dass hierbei die C-C Bindung zwischen Doppelbindung und Carbonylgruppe destabilisiert wird und es zum Bindungsbruch gemäß Abb. 911-1 kommt.



Eine direkte Konsequenz ist, dass die Pyruvatbildung aus Methylvinylketon, die in verschiedene Modelle integriert ist, in Zweifel gezogen werden muss, wie in Kapitel 3.3.1 belegt. Wünschenswert wäre auch eine Untersuchung größerer Modellverbindungen mit längeren Alkylresten R und R'. Hierbei ließ sich anhand der Produktsäuren der vorgeschlagene Mechanismus spezifischer verifizieren. Zusätzlich könnten Erkenntnisse gewonnen werden, inwiefern die Destabilisierung allein durch die Nachbarschaft zur Carbonylgruppe bedingt ist, oder aber auch die geringe Molekülgröße der untersuchten Verbindungen zum direkten Zerfall beitrug.

9.2 Einfache Alkene und Terpene

Die mechanistischen Untersuchungen an linearen und zyklischen Alkenen dienen einer möglichen Übertragung der Ergebnisse auf atmosphärisch relevante Alkene. Einfachere Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten, Isobuten oder 1-Penten haben Quellen in den anthropogenen Emissionen der Städte. Die Wälder sind Hauptquellen nicht nur für Isopren, sondern auch für Monoterpene und in geringerem Umfang Sesquiterpene.

9.2.1 C_(n-1)-Säuren, Ameisensäure und die enol-Variante des Hydroperoxidkanals

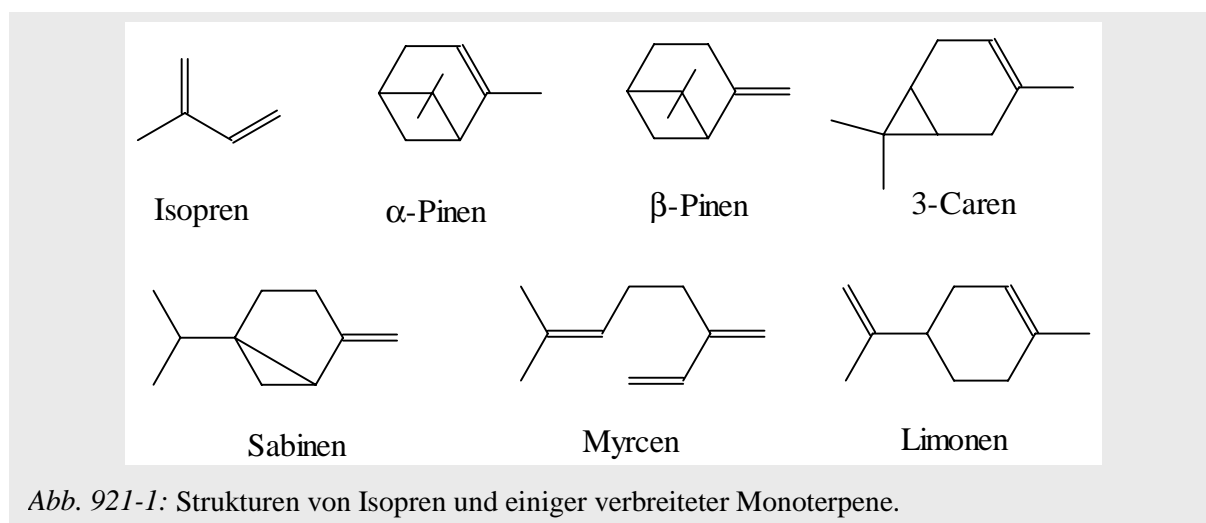


Abb. 921-1 zeigt die Strukturen von Isopren und einiger häufiger auftretender Monoterpene. Monoterpene stellen unter den wichtigen VOC eine Molekülklasse mit einem relativ großen Kohlenstoffskelett. Da mit der Oxidation dieser Verbindungen ihre Flüchtigkeit sinkt, tragen sie zum Wachstum des organischen Aerosols bei. Die Art der Oxidationsprodukte und die Bildungswege sind daher von Interesse.

Da dieser Reaktionskanal direkt aus dem angeregten Criegee Intermediat entspringt und nicht von den variierenden Reaktionspartnern abhängt, kann die Bildung von Produkten des Hydroperoxidkanals der Ozonolyse analog zur Laborreaktion auch in der Atmosphäre erfolgen. Dasselbe gilt für die in dieser Arbeit eingeführte Enol-Variante des Hydroperoxidkanals (Abb. 921-2). Diese erlaubt die parallele Oxidation des Criegee C-Atoms

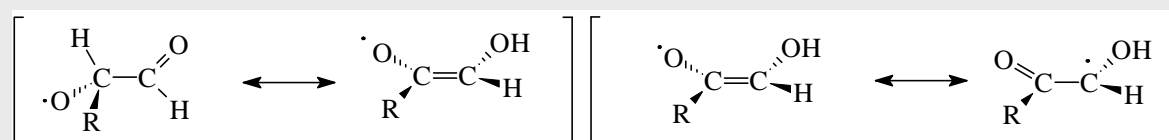


Abb. 921-2: Die Keto-Enol Variante des Hydroperoxidkanals: Einer Keto-Enol Tautomerie (links) folgt eine Wanderung des freien Elektrons im Allylsystem (rechts), die die weitere Oxidation einleitet.

und des benachbarten C-Atoms und erklärt einen eventuellen Bruch der Bindung, der in die Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren mündet.

In allen in Abb. 921-1 dargestellten Terpenen ist eine Einheit vom Typ $RR' = CR'' - CH_2 - R'''$ vorhanden. Die enol-Variante des Hydroperoxidkanals ist möglich. Ist $R'' = H$, so können sowohl $C_{(n-1)}$ -Säuren als auch Ameisensäure gebildet werden oder aber ihre Vorläufer. Eine anschließende Hydrolyse dieser Vorläufer unter atmosphärischen Bedingungen (z.B. im feuchten Aerosol, in Wolkentröpfchen) ist leicht möglich. Eine Ausbeute von ca. 10% an Ameisensäure zusätzlich zur Bildung aus dem C_1 -CI und etwaigen anderen Quellen sowie 10% für die $C_{(n-1)}$ -Säuren kann als obere Grenze angesehen werden. Die Ausbeute hängt im Einzelfall von sterischen Faktoren (Substitutionsgrad) und dem Anteil des Hydroperoxidkanals ab.

Ist R'' ein Alkylrest, wie z.B. beim β -Pinen, so ist zwar in Ermangelung eines H-Atoms keine Abspaltung von Ameisensäure möglich, hier stellt aber die enol-Variante des Hydroperoxidkanals einen eleganten Weg zur Bildung der Terpensäuren dar, die im Labor wie in der Atmosphäre gefunden werden. Abb. 921-3 zeigt den Reaktionsweg aus β -Pinen zur Pinsäure.

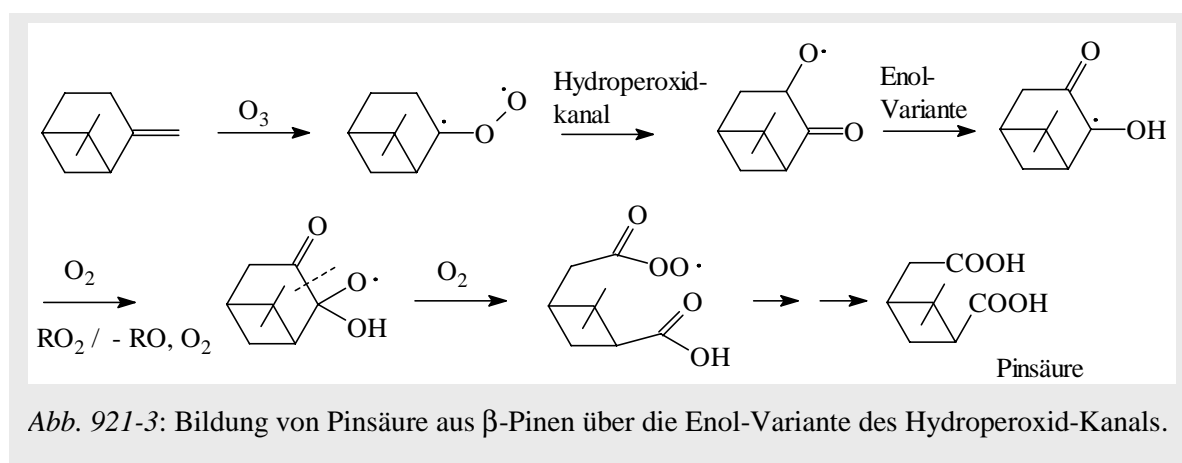


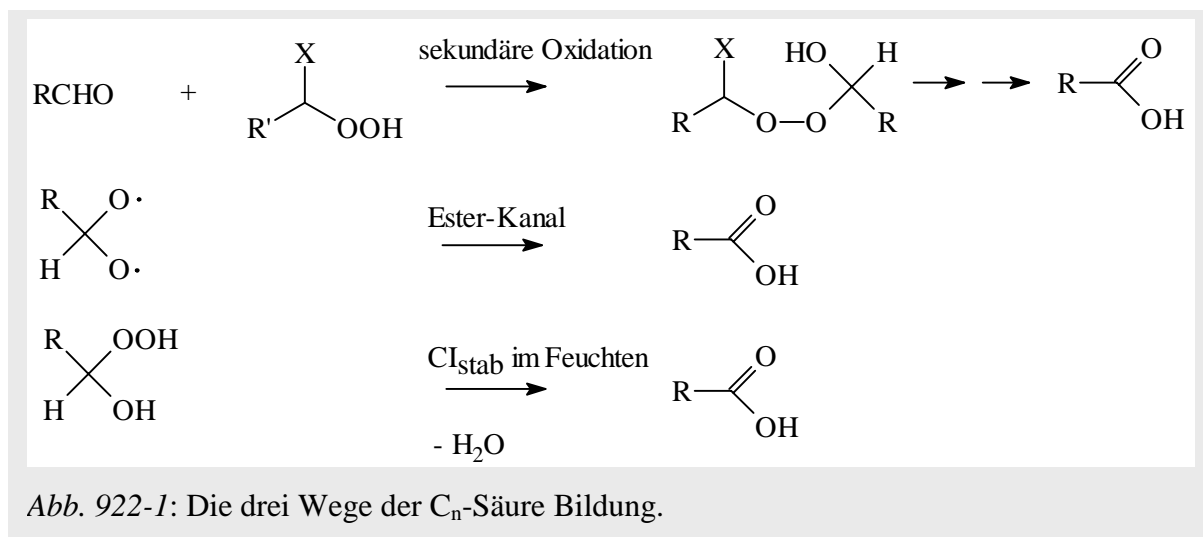
Abb. 921-3: Bildung von Pinsäure aus β -Pinen über die Enol-Variante des Hydroperoxid-Kanals.

9.2.2 C_n -Säuren

Die Bildung von C_n -Säuren ist den Ergebnissen dieser Arbeit folgend sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig und folgt nicht nur einem Weg. Vielmehr ist eine Bildung über drei Kanäle möglich, wie sie in Abb. 922-1 gezeigt sind.

Eine dominierende Bildung über den Ester-Kanal ist nicht anzunehmen. Infolgedessen können die Säuren nach den bekannten Mechanismen über die CI-Wasser Reaktion gebildet werden (Grossmann, 2000). Eine Säurebildung aus Aldehyden durch deren Oxidation mit Hydroperoxiverbindungen in der Flüssigphase kann sicherlich auch in atmosphärischen Wolkentröpfchen erfolgen. Ein direkter Bezug zur Ozonolyse ist hier aber nicht mehr gegeben, da verschiedenste Quellen zu dem Reaktionsgemisch beitragen.

Es ist von daher nicht sinnvoll eine C_n -Säurebildung aus der Ozon-Alken-Reaktion in atmosphärische Modelle zu integrieren.



9.3 Nukleation

Es ist nicht anzunehmen, dass unter atmosphärischen Bedingungen Einzelprodukte der Monoterpenozonolyse für sich genommen eine Nukleation auslösen können. Dies gilt mit Sicherheit für sekundäre Ozonide, deren Bildungswahrscheinlichkeit sehr gering ist, da eine bimolekulare Reaktion mit Aldehyden erforderlich ist. Dies gilt aber auch für Dicarbonsäuren. Sie sind zweifelsohne von Bedeutung für das Aerosolwachstum, sie können auch direkt und weitgehend unabhängig von anderen Reaktionspartnern in der Atmosphäre gebildet werden. Für eine homonukleare Nukleation ist ihre Dominanz im Reaktionsgemisch jedoch nicht hinreichend.

In der Atmosphäre gemessene Terpenkonzentrationen liegen unter $100 \text{ pmol mol}^{-1}$. Nimmt man eine lokale Maximalkonzentration von 1 nmol mol^{-1} an, so würde bei einem Atmosphärendruck von 100 kPa eine im Höchstfall anzunehmende Ausbeute von 10% Dicarbonsäure zu einem Dampfdruck von 10^{-8} kPa führen, d.h. $100 \text{ pmol mol}^{-1}$ an Säure. Man bedenke hierbei, dass Messwerte für Pinsäure im Bereich von $0,1\text{-}0,5 \text{ pmol mol}^{-1}$ liegen (vgl. Skizze der Thematik). Bei derart hoch angenommenen Mischungsverhältnissen würden die Säuren den formalen Dampfdruck überschreiten, der mit ca. 10^{-9} bis 10^{-8} kPa abzuschätzen ist. Aber selbst dann würden die Wasserstoffbrückenfunktionen durch andere Moleküle abgesättigt, die Säure würde partiell noch in Vorläuferstadien vorliegen, von der Notwendigkeit einer deutlichen Übersättigung müsste ausgegangen werden. Die Hypothese von Winterhalter (2002), gemäß derer sich lange Ketten aus reiner Dicarbonsäure bilden, die schließlich zu einem Cluster kolabieren, ist nicht nur unter diesem Gesichtspunkt schwer haltbar. Die Nukleation der Produkte aus der Ozonolyse von linearen Alkenen belegt eindeutig, dass eine chemische Reaktion verschiedener Spezies zunächst zu größeren Molekülen führen muss, die dann physikalisch wechselwirken können. Hierfür sind zum einen möglichst große Moleküle notwendig, zum anderen aber auch chemisch reaktive funktionelle Gruppen wie z.B. Hydroperoxiverbindungen. Letzteres schließt aus, dass

sekundäre Ozonide involviert sind, wie von *Bonn* (2002) angenommen, da sie über keine reaktiven funktionellen Gruppen verfügen.

In diesem Zusammenhang von Interesse sind jedoch Versuche mit Sesquiterpenen, da hierbei die reagierenden Moleküle größer sind. Nukleationen im atmosphärisch relevanten Bereich von einigen pmol mol⁻¹ wurden hierbei unter Laborbedingungen bereits beobachtet (*Bonn*, 2002). Um diesen Weg weiter zu verfolgen, muss allerdings auch das Potential der Pflanzen berücksichtigt werden, solche Sesquiterpene zu bilden.

Anderenfalls müsste gemäß der Hypothese nach *Pirjola et al.* (2000) davon ausgegangen werden, dass schwerflüchtige organische Verbindungen bei hinreichenden biogenen Emissionsraten auf vorhandene Kleinstcluster des Ammoniak-Wasser-Schwefelsäure-Systems aufwachsen und so zu beobachtbaren Ereignissen der Partikelneubildung führen. Hierbei wiederum sollte den Dicarbonsäuren der Monoterpenozonolyse eine Schlüsselrolle zukommen.

9.4 Verfahrenstechnik

9.4.1 Ionenchromatographie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die derzeit verfügbaren Techniken zum ionenchromatographischen Nachweis von Carbonsäuren voll ausgeschöpft. Unter Berücksichtigung der durch die Größe des Laborreaktors ($V = 570 \text{ L}$) definierten Mindestsammelmenge, die insbesondere bei Umsätzen $< 1 \mu\text{mol mol}^{-1}$ eine Mindestsammelzeit von einigen Minuten notwendig macht, konnte die Säureentwicklung mit einer zeitlichen Auflösung zwischen 90 s und 10 min verfolgt werden.

Der gleichzeitige Nachweis der Monosäuren im Bereich C₁ bis C₅ gelang über die Paarung der Eigenschaften von AS11 und AS15 Säulen (Fa. Dionex) unter Anwendung von speziell hierfür entwickelter zweidimensionaler Ionenchromatographie. Hierbei zeigte sich jedoch auch, dass die parallele Säulenschaltung in der Kalibration wie gegenüber leichten Verschiebungen der Retentionszeit eine höhere Meßunsicherheit aufweist als die Verwendung einer Säule oder eine serielle Schaltung, wie sie zur Trennung der Dicarbonsäuren verwandt wurde. Die Verwendung organischer Lösemittel in den aufzugebenden Proben wurde auf den aufgeführten Anionenaustauschersäulen umfassend erprobt und bringt in der Monosäuretrennung deutliche Nachteile hinsichtlich der Stabilität der Retentionszeiten und der Lebensdauer der Säulen mit sich. Wegweisende Fortschritte in der mechanistischen Untersuchung der Ozonolyse sind alleine mit Hilfe ionenchromatographischer Techniken nicht zu erwarten.

9.4.2 Sammlungstechniken

Bewährt hat sich die gekoppelte Sammlung beider Phasen in Gasphasenendekondensator und Kondensationssammler bei kontinuierlicher Sammlung in der Flüssigphase. Die

Erprobungsphase brachte gewisse Einschränkungen mit sich (Betrieb mit Hexanol), nach weiterer Optimierung erscheint die Anwendung des Verfahrens aber als klarer Fortschritt in der phasenseparierten Sammlung von Ozonolyseprodukten. Insbesondere bei den Dicarbonsäuren lassen sich wertvolle Erkenntnisse aus dem zeitlichen Bildungsverhalten der Säuren in beiden Phasen gewinnen.

9.5 Ausblick

Die ionenchromatographische Analyse von Carbonsäure, gestützt durch FTIR-Spektroskopie in der Gasphase und teilweise Paralleluntersuchung mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät, führte zum Vorschlag neuer Reaktionswege. Bestätigt werden können die Hypothesen letztlich jedoch nur mit aufwendigeren Verfahren. Hydroperoxiverbindungen sind z.B. durch HPLC-Methoden unter Verwendung von Peroxidasen und Fluoreszenzdetektion nachweisbar (vgl. *Grossmann*, 2000). Daten über höhere Peroxide aus den untersuchten Ozonolysen könnten die aufgestellten Theorien untermauern oder widerlegen.

Gleichwohl ist auch in diesem Verfahren die Instabilität der Intermediate ein Problem. Zu deren Nachweis erscheint die in der Arbeitsgruppe Ziemann entwickelte Partikelstrahl-Thermodesorptions-Massenspektrometrie ein geeignetes Verfahren. Weitere Erkenntnisse über die intermediäre Produktzusammensetzung ließen sich auch durch online-Anschluss eines an Flüssigkeitschromatographie gekoppelten Flugzeitmassenspektrometers mit doppelter / mehrfacher Massenselektion (LC-MS-TOF) erreichen. Hieraus ließen sich die mechanistische Erkenntnisse auch auf weitere organische Oxidationsprodukte ausdehnen. Diese Arbeit im Kontext der neuesten Veröffentlichungen belegt, dass die Reaktionswege in der Ozonolyse nach wie vor nicht hinreichend verstanden sind und es solcher Untersuchungen bedarf. Die Wahl einfacher Modellverbindungen hat sich hierbei gegenüber den verbreiteten Untersuchungen der Monoterpene als vorteilhaft erwiesen und sollte fortgesetzt werden.

Gerade mit Hinblick auf die primären Nukleationsinitiatoren läßt es sich aber derzeit noch nicht vermeiden, dass entweder eine Nukleation unter atmosphärisch nicht relevanten Randbedingungen erfolgt oder aber die vorhandenen Konzentrationen die Detektionslimits der Geräte unterschreiten. Experimente in großvolumigen Kammern mit $V > 100 \text{ m}^3$ (EUPHORE in Valencia, SAPHIR in Jülich) könnten hier aufgrund der Möglichkeit zur Langzeitsammlung wichtige Daten liefern. Gerade die Gruppe der Sesquiterpene ist in diesem Zusammenhang noch nicht hinreichend untersucht. Ihr Auftreten und Abbau sollten auch verstärkt zu einem Gegenstand der Feldforschung gemacht werden.

Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Die Numerierung der Abbildung folgt der Numerierung der Kapitel und Unterkapitel. Die Ziffern der dreistelligen Bezeichnung stehen für die Nummer des Kapitels (Stelle 1), des Unterkapitels (Stelle 2) und des Unterkapitels zum Unterkapitel (Stelle 3). Abbildung 143-3 ist die 3. Abbildung im Kapitel. 1.4.3.

Nummer	Beschreibung	S.
Kasten S. 9	Wichtige Alkene und ihre Reaktionskonstanten mit OH, Ozon und NO ₃	9
112-1	Die Ozonkonzentration in Abhängigkeit von VOC und NO _x Kontrolle	10
122-1	<i>syn</i> - und <i>anti</i> -Form des CI	20
122-2	Bindungsdissoziationsenthalpie der O-O Bindung für verschiedene Peroxiverbindungen	21
122-3	OH-Ausbeuten aus der Ozonolyse als Funktion der Anzahl der β -H-Atome der ozonolysierten Alkene	21
124-1	OH-Ausbeuten aus der Alkenozonolyse nach Atkinson 1997	27
Kasten S. 29	Strukturabhängigkeit der OH-Ausbeuten für Alkene	29
131-1	Qualitative Darstellung der möglichen Bildung einfacher Dicarbonsäuren	36
133-1	Schema der Dicarbonsäurebildung in der antarktischen Atmosphäre	41
133-2	Schlüsselschritt der Pinsäurebildung nach Jenkin et al., 2000	44
133-2	Schlüsselschritt der Pinsäurebildung nach Koch et al., 2000	44
141-1	Einfluß verschiedener Faktoren auf das Strahlungsbudget der Erde (IPCC-TAR)	47
141-2	Externe und interne Mischung in Partikeln	49
Kasten S. 51	Partikelgrößenverteilung nach Finlayson-Pitts und Pitts (2000)	51
143-1	Darstellung eines Nukleationsereignisses, gemessen im Wald von Hyytiälä	54
143-2	Der Kelvin Effekt	55
143-3	Dimere aus <i>cis</i> -Pinsäure und <i>cis</i> -Pinonsäure	56
143-4	Visualisierung der Partikelbildung durch Ozonolyse von Terpenen im Demonstrationsversuch	57
151-1	Gasphasendenuder mit gekoppeltem Partikelsammler aus Dampfübersättigung und thermoelektrisch gekühltem Stahllabyrinth	60
151-2	Phasenseparierendes Denudersystem mit gekoppelter Ionenchromatographie	61
152-1	Kopplungsmöglichkeiten in der Sammlung von Gas- und Festphase, sowie nur Festphase	63
211-1	Reaktionskammer mit angeschlossenen Geräten	66
221-1	Als Gasphasendenuder verwandte Sammelspirale inklusive Anschluß an den Kugelreaktor	71
221-2	Probenluftzufuhr vom Reaktor zur Sammelspirale	73
223-1	Schematische Zeichnung und Abbildung des Verdampfungssammlers	78
231-1	Grundaufbau des ionenchromatographischen Systems	83
231-2	Das Elutionsdiagramm zeigt einen Konzentrationssprung zwischen Gradienten für Monosäuren und Disäuren	84

231-3	Eichchromatogramm von Acetat (24,0 μM), Formiat (23,8 μM), 6-Oxoheptanat (13,1 μM) und Glutarat (10,3 μM) mit dem in Abb. 231-2 dargestellten Gradienten	85
232-1	Funktionsweise des Probenaufgabesystems	86
232-2	Typische Antrennung von Formiat und Butyrat auf der AS11 Säule, Probe einer <i>tr</i> -5-Decen Ozonolyse	87
232-3	Trennung der Monocarbonsäuren Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat auf einer 250 x 4 mm AS15 Trennsäule	88
232-4	Fließdiagramm der zweidimensionalen Ionenchromatographie	89
232-5	Trennweg der zu untersuchenden Mono- und Dicarbonsäuren	89
232-6	Elutionsdiagramm der zweidimensionalen Trennung	90
232-7	Trennung eines Mono- und Dicarbonsäuregemisches mit Hilfe von zweidimensionaler Ionenchromatographie	91
233-1	Trennweg zur Untersuchung der Dicarbonsäuren	92
233-2	Signale von Glutarat und Adipat in der Ozonolyse von Cyclohexen, trocken, Ozonumsatz 1720 nmol mol^{-1} , Alkenzugabe ca. 4 $\mu\text{mol mol}^{-1}$	92
241-1	Darstellung des verwendeten SMPS-Systems mit elektrostatischem Klassifizierer zur differentiellen Größenbestimmung und ultrafeinem Partikelzähler	95
251-1	Apparatur zur Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TD-MS)	97
311-1	Säurekonzentrationen aus der Isoprenozoneolyse, Mischungsverhältnis als Funktion der Messzeit	100
321-1	Grundreaktion der Isoprenozoneolyse	101
321-2	Zerfall und Stabilisierung des C_1 Criegee Intermediates ($\text{C}_1\text{-CI}$)	102
321-3	Zerfall des Carbonyloxids der nicht substituierten Doppelbindung MACRO_2 als Vorläufer für Essigsäure (vgl. Abb. 321-4) und Methacrylsäure	103
321-4	Bildungsweg der Essigsäure aus dem Methacrylcarbonyloxid MACRO_2	103
321-5	Zerfall des Carbonyloxids der substituierten Doppelbindung MVKO_2 als Vorläufer für Acrylsäure	104
321-6	Wege zum Vinylcarboxyradikal, über den Esterkanal und über den Hydroperoxidkanal	105
331-1	Mechanismus der Säurebildung in der Ozonolyse von Methylvinylketon	106
331-2	Zeitliche Entwicklung der Säurebildung und des Ozonverbrauchs in der Ozonolyse von MVK	107
331-3	Ausbeuteermittlung in der Ozonolyse von Methylvinylketon über die Auftragung von Säurebildung als Funktion des Ozonverbrauchs	108
332-1	Mechanismus der Säurebildung in der Ozonolyse von Acrylsäure	109
332-2	Restproduktspektrum der Ozonolyse von Acrylsäure nach Subtraktion bekannter Verbindung mit Referenzspektren von Hydroperoximethylformiat und Glyoxalsäure	110
332-3	Reaktionswege in der trockenen Acrylsäureozonolyse	112
333-1	Zeitabhängige Bildung der Produktsäuren und Verbrauch der Eduktsäure bzw. Ozon während der Ozonolyse von Methacrylsäure	113
333-2	Auftragung der Säurebildung als a) Funktion des gesamten Methacrylsäureumsatzes b) Funktion des der Ozonolyse zugeordneten Umsatzes	114
333-3	Abschätzung der Hauptreaktionswege im Mechanismus der Ozonolyse von Methacrylsäure	115

341-1	Fit an die Säurebildung in der Isoprenozoneolyse (Isopren : Ozon = 3:8) mittels ansteigender und abklingender Exponentialfunktionen	117
342-1	Zeitlicher Verlauf der Säurebildung in der Ozonolyse von Isopren; μ (Ozon) = 2 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Isopren) = 10 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, Radikalfänger Kohlenmonoxid	119
342-2	Säureausbeuten der Isoprenozoneolyse, normiert auf Messbedingungen ohne zusätzlichen Radikalfänger	120
351-1	Systematik des Bindungsbruches neben der Carbonylfunktion	121
411-1	Bildung von C_n - und $C_{(n-1)}$ -Säuren in der Ozonolyse terminaler β -H-Alkene	126
412-1	Zeitliche Entwicklung der Ausbeuten von Benzoat und Phenylacetat für zwei verschiedene Ozonkonzentrationen	127
413-1	Säuresignale in der 1-Buten-Ozonolyse	128
414-1	Säuresignale in der 1-Penten-Ozonolyse	129
424-1	FTIR-Spektren der Ozonolyse von <i>trans</i> -3-Hexen, <i>trans</i> -4-Octen und <i>trans</i> -5-Decen im Carbonylbereich	132
511-1	Aerosolvolumen als Funktion der Anzahl C-Atome des entsprechenden CI für lineare und zyklische Alkene	136
511-2	Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Anzahl C-Atome des entsprechenden CI für lineare und zyklische Alkene	136
521-1	Spektrum nicht subtrahierbarer Produkte aus der <i>trans</i> -3-Hexen Ozonolyse im Vergleich zu im Feuchten und Trockenen ausgezeichneten Spektren von <i>trans</i> -3-Hexen, <i>trans</i> -4-Octen und <i>trans</i> -5-Decen Ozonolysen	138
521-2	Spektrum nicht subtrahierbarer Produkte aus der <i>trans</i> -3-Hexen Ozonolyse, trocken, neben einem Referenzspektrum von 100 nmol mol^{-1} Essigsäure	139
522-1	Totalionenstrom der über die Zeit desorbierenden Produkte einer <i>trans</i> -4-Octen Ozonolyse	140
522-2	Totalionenstrom der desorbierenden Produkte obiger <i>trans</i> -4-Octen Ozonolyse als Funktion von Desorptionstemperatur und Zeit	141
522-3	Fragmentionen im Zerfall von Butanal	142
522-4	Referenzspektrum von Butanal	142
522-5	Referenzspektren von Propionsäure und Buttersäure. Im Vergleich hierzu ein Massenspektrum als Ausschnitt aus dem Totalionenstrom bei 90 min.	143
522-6	Wahrscheinliche Fragmente von Propylformiat (Propylmethylester)	144
522-7	Ionenspuren der Massenzahlen $m/z = 33, 34$ und 62 in der trockenen <i>trans</i> -4-Octen Ozonolyse	144
522-8	Bildung und Fragmentierung von C_4, C_4 -Sekundärozoniden	145
522-9	Totalionenstrom der Bande des C_4 -Sekundärozonides bei 60 min	145
522-10	Ionenspuren der Massen $m/z = 160, 117$ und $m/z = 74, 88, 117$ in der trockenen <i>trans</i> -4-Octen Ozonolyse	146
522-11	Fragmentierung und Spuren relevanter Ionen des gemischten Ozonides aus C_4 -CI und Acetaldehyd	146
523-1	Totalionenstrom der Desorption in der feuchten Ozonolyse von <i>trans</i> -4-Octen als Funktion der Zeit und Desorptionstemperatur	147
523-2	Ionenspuren der Massen $m/z = 43, 72$ und 117 für die <i>trans</i> -4-Octen-Ozonolyse, sowohl trocken als auch feucht.	148
524-1	Totalionenstrom im Desorptionsdiagramm der trockenen <i>trans</i> -5-Decen Ozonolyse	149
524-2	Peroxispuren in der Ozonolyse von <i>trans</i> -5-Decen	149

524-3	Fragmentierung des C ₅ -Sekundärozonides und Ionenspuren im Desorptionsdiagramm	150
524-4	Erwartete Fragmentierung von Valeriansäure und Massenspektrum bei 104 min	150
612-1	Direkte Produkte der ersten Generation in der OH-Alken Reaktion	155
612-2	Zerfallswege des β-Hydroxialkoxi-Radikals	155
622-1	Ausbeute an C _n -Säuren als Funktion des Edukt-Mischungsverhältnisses	158
622-2	Ausbeute an C _n -Säuren als Funktion der C-Atom Anzahl des CI	159
623-1	Ausbeute an C _(n-1) -Säuren als Funktion des Edukt-Mischungsverhältnisses	162
623-2	Ausbeute an C _(n-1) -Säuren als Funktion der C-Atom Anzahl des C	163
624-1	Ununterscheidbarkeit in der ionenchromatographische Detektion zwischen einer unmittelbaren Bildung der Säure und der unmittelbaren Bildung eines Vorläufers	163
624-2	Auftragung der Säurebildung als Funktion der Ozonabnahme bei einer 5-Decen Ozonolyse	164
625-1	Basisreaktionen der Formaldehydoxidation in Wolken	167
626-1	Abhängigkeit der Ausbeuten der C _(n-1) -Säuren vom Edukt-Mischungsverhältnis unter Einbeziehung der Fehlergrenzen	168
626-2	Ermittlung der Buttersäureausbeute in der <i>trans</i> -5-Decen Ozonolyse mit und ohne auf den Nullpunkt korrigierter Geradengleichung	170
712-1	Typische Entwicklung von C _n -Säuren am Beispiel des Adipates bei einer Cyclohexan-Ozonolyse	175
712-2	Ausbeuten (für Cyclohexen untere Grenzen) der C _n -Säuren aus der Ozonolyse von Cyclohexen und Cyclohepten feucht und trocken	176
713-1	Säureentwicklung in der trockenen Cycloheptenozonolyse	178
713-2	Säureentwicklung in der feuchten Cycloheptenozonolyse	178
713-3	Säureentwicklung in der feuchten Cyclohexenozonolyse	179
713-4	Abhängigkeiten der Ausbeuten der C _(n-1) Säuren vom Mischungsverhältnis in der Ozonolyse von Cyclohexen [Glutarsäure] und Cyclohepten [Adipinsäure]	180
714-1	Ionenchromatographische Signale von Adipinsäure und Pimelinsäure in der trockenen Ozonolyse von Cyclohepten / Signale von Glutarsäure und Adipinsäure in der trockenen Ozonolyse von Cyclohexen	181
721-1	Ameisensäureentwicklung in der trockenen Ozonolyse von Cyclohexen, über ionenchromatographische und FTIR spektroskopische Detektion ermittelt	182
811-1	Darstellungen des Criegee-Intermediates in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion	185
811-2	Bruch der C-C Bindung bei einem Criegee Intermediat in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion oder Freisetzung von CO ₂	186
811-3	Reaktionen des Acetylperoxi-Radikals mit HO ₂	186
812-1	Bildung der Brenztraubensäure unter Annahme des klassischen Mechanismus	187
812-2	Das Primärozonid der Acrylsäure	188
813-1	Übersichtsdiagramm der Säurebildung und der Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen	189
823-1	Schema von Faktoren, die die Bildung von C _n -Säuren beeinflussen könnten	192
823-2	Mögliche Reaktionen von Hydroxialkylhydroperoxiden in Gas- und Aerosolphase im Vergleich	193
823-3	Die drei Wege der C _n -Säure Bildung	194

832-1	Grundmuster der Bildung von $C_{(n-1)}$ -Säuren	195
832-2	Oxidation und Bindungsbruch im Ester-Kanal	196
832-3	Hauptreaktionsweg im Hydroperoxidkanal	196
832-4	Schlüsselschritt für die weitere Oxidation im Hydroperoxidkanal: Einer Keto-Enol Tautomerie folgt eine Wanderung des freien Elektrons im Allylsystem	197
832-5	Hydrolyse zur $C_{(n-1)}$ -Säure und Ameisensäure am Ende des enol-Variante des Hydroperoxid-Kanals im alkalischen Medium	197
833-1	Die Enol-Variante des Hydroperoxidkanals für zyklische Verbindungen am Beispiel der Bildung von Glutarsäure aus Cyclohexen	198
833-2	Bildung von Glutarsäure und Ameisensäure über doppelte intramolekulare Oxidation im Hydroperoxid-Kanal	199
842-1	Dampfdrucke für homologe Reihen verschiedener funktioneller Gruppen	201
842-2	Abschätzung des Dampfdruckes für verschiedene mögliche C_6 -Produkte der Alken-ozonolyse	202
842-3	Denkbare Zustände der Adipinsäure, in der Gasphase, in der Festphase und in einer Vorläuferverbindung	203
843-1	Produkte der Ozonolyse von <i>trans</i> -3-Hexen und ein möglicher Weg der die Nukleation initiiierenden Folgechemie	204
843-2	Mechanismus der Dicarbonsäurebildung unter Ameisensäureabspaltung und der Bildung schwerflüchtiger Diacylperoxide nach Ziemann	206
911-1	Grundmechanismus des Bruches der C-C Bindung nach Ozonolyse einer Doppelbindung in Nachbarstellung zu einer Carbonylfunktion	211
921-1	Strukturen von Isopren und einiger verbreiteter Monoterpene	212
921-2	Die Keto-Enol Variante des Hydroperoxidkanals	212
921-3	Bildung von Pinsäure aus β -Pinen über die Enol-Variante des Hydroperoxid-Kanals	213
922-1	Die drei Wege der C_n -Säure Bildung	214

Tabellenverzeichnis

Wie im Abbildungsverzeichnis folgt auch die Numerierung der Tabellen der Numerierung der Kapitel und Unterkapitel. Die Ziffern der dreistelligen Bezeichnung stehen für die Nummer des Kapitels (Stelle 1), des Unterkapitels (Stelle 2) und des Unterkapitels zum Unterkapitel (Stelle 3). Tabelle 224-2 ist die 2. Tabelle im Kapitel. 2.2.4.

Nummer	Beschreibung	S.
125-1	Stabilisierungsraten der CI aus Ozonolysen einiger Alkene, bestimmt aus der SO ₂ -Oxidation	31
125-2	Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von CI mit atmosphärischen Spurengasen bezogen auf die CI-Wasser-Reaktion	33
125-3	Gemessene Konzentrationen wichtiger Carbonylverbindungen in der Atmosphäre	34
125-4	Typische Konzentrationen für Alken und Ozon in Laborexperimenten	34
131-1	Gesamtsäurekonzentration der Säuren mit > 5 ng / m ³ aus Proben, die mit einem Back-up Filtersystem in der südafrikanischen Savanne gezogen wurden	36
222-1	Henrykonstanten k_H für Monocarbonsäuren, Werte nach <i>Khan et al.</i> (1995)	74
222-2	Henrykonstanten k_H für Dicarbonsäuren, Werte nach <i>Saxena u. Hildemann</i> (1996)	75
222-3	Theoretischen Ausbeuten der Sammeleffizienzbestimmung für Valeriansäure	75
224-1	Sammeleffizienzen des ersten Partikelsammlers für die Aerosolanzahl- und -volumenkonzentrationen mit Hexanol als Lösemittel	79
224-2	Verwendetes Schlauchmaterial der Firma ISMATEC Wertheim	80
225-1	Extraktionseffizienzen für organische Säuren aus Hexanol	81
231-1	Typisches Gradientenprogramm für die Trennung von einfachen Mono- und Dicarbonsäuren	84
232-1	Optimiertes Gradientenprogramm für das zweidimensionale Trennsystem	90
233-1	Gradientenprogramm für die Trennung von Adipinsäure und Glutarsäure	92
331-1	Ausbeuten der Hydroxihydroperoxide verzweigter Alkene	108
332-1	FTIR-spektroskopisch identifizierte Produkte in der Acrylsäureozonolyse unter trockenen Versuchsbedingungen	111
333-1	Säureausbeuten der Methacrylsäureozonolyse	114
341-1	Säureausbeuten für die Ozon-Isoprenreaktion. μ (Ozon) = 8 $\mu\text{mol mol}^{-1}$, μ (Isopren) = 3 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ bei feuchten Bedingungen	118
342-1	Säureausbeuten der Isoprenozonolyse in Abhängigkeit von Radikalfängern	120
412-1	Säureausbeuten – Ozonolyse von Allylbenzol bei zwei verschiedenen Ozonkonzentrationen	127
414-1	Reaktionskonstanten für die Reaktion von OH mit reaktiven Substanzen der Penten-Ozonolyse	129
414-2	Säureausbeuten und Ozonumsatz – Ozonolyse 1-Penten ohne und mit Zusatz von Propionaldehyd	130
511-1	Gemessene Maxima von Partikelanzahl und Aerosolvolumen	135
512-1	Gemessene Maxima der Partikelanzahl in der Ozonolyse von <i>trans</i> -3-Hexen als Funktion des Mischungsverhältnisses Alken : Ozon	137
622-1	Übersicht über die C _n -Säuren	157

622-2	Übersicht der C _n -Säureausbeuten bei trockener Ozonolyse	157
622-3	Übersicht der C _n -Säureausbeuten bei feuchter Ozonolyse	158
623-1	Übersicht über die C _(n-1) -Säuren	160
623-2	Übersicht der C _(n-1) -Säureausbeuten bei trockener Ozonolyse	161
622-3	Übersicht der C _(n-1) -Säureausbeuten bei feuchter Ozonolyse	161
625-1	Ameisensäureausbeuten aus der trockenen Ozonolyse	165
625-2	Ameisensäureausbeuten aus der feuchten Ozonolyse [relative Feuchte 25%]	165
626-1	Berechnung der Meßfehler für die Säureausbeuten in der Ozonolyse linearer symmetrischer Alkene	169
712-1	Übersicht über die C _n -Disäuren	173
712-2	Übersicht der C _n -Disäure Ausbeuten bei trockener Ozonolyse	174
712-3	Übersicht der C _n -Disäureausbeuten bei feuchter Ozonolyse	174
713-1	Übersicht über die C _(n-1) -Disäuren	176
713-2	Übersicht der C _{n-1} -Disäureausbeuten bei trockener Ozonolyse	177
713-3	Übersicht der C _{n-1} -Disäureausbeuten bei feuchter Ozonolyse	177
714-1	Ermittlung des Gesamtfehlers für die Auswertung der Dicarbonsäuren	181
812-1	Ausbeuten an Carbonylverbindungen aus der Ozonolyse von Methylvinylketon nach <i>Grosjean et al.</i> (1993)	187

Abkürzungsverzeichnis

Verzeichnis der in dieser Arbeit verwandten Abkürzungen und häufig benutzten chemischen Bezeichnungen.

—
a: annum = Jahr

Abb.: Abbildung

AG: engl. Anion Gard column (Vorsäule)

AS: engl. Anion Separation column (Anionen-Trennsäule)

CE = engl. Collection Efficiency (Sammlungseffizienz)

CI: Criegee-Intermediat

C_n-Säure: Carbonsäure mit n C-Atomen die aus einem Criegee Intermediat mit n C-Atomen entsteht

C_(n-1)-Säure: Carbonsäure mit n-1 C-Atomen die aus einem Criegee Intermediat mit n C-Atomen entsteht

CO: Kohlenmonoxid

CO₂: Kohlendioxid

DMA: Differentieller Mobilitätsanalysator (engl.: differential mobility analyzer)

DMS: Dimethylsulfid

DNPH: Dinitrophenylhydrazin (Derivatisierungsmittel)

E_A: Aktivierungsenergie

ESR = Elektronenspin Resonanz

Fa.: Firma

FE: Flächeneinheiten

FTIR: Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer

GC: Gaschromatograph, Gaschromatographie

HC: High Capacity im Zusammenhang mit ionenchromatographischen Säulen

HCHO: Formaldehyd

HCOOH: Ameisensäure

HMHP: Hydroximethylhydroperoxid (HOCH₂OOH)

HPLC: Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (engl.: high-performance liquid chromatography)

HPMF: Hydroperoximethylformiat (HOOCH₂OCHO)

HONO: Salpetrige Säure

HNO₃: Salpetersäure

HO_x: OH und HO₂

HAHP: α -Hydroxialkylhydroperoxide ($R_1R_2C(OH)OOH$)

HO₂: Hydroperoxi-Radikal

HO_x: OH und HO₂

HPMA: Hydroperoximethylalkylat

ID: Innendurchmesser

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

IPCC TAR: IPCC Third Assessment Report

Kap.: Kapitel

k_H: Henry Konstante

L: Liter (zur Unterscheidung von der Zahl 1 nicht als l abgekürzt)

LIF: Laserinduzierte Fluoreszenz

λ : Wellenlänge

M: Stoßpartner bei Gasphasenreaktionen zur Aufnahme von überschüssiger Energie und Impuls. In der Atmosphäre sind dies N₂- und O₂-Moleküle.

μ : Mischungsverhältnis

μ : vor Einheiten steht für micro, d.h. 10⁻⁶

M⁺: Molekülion (Massenspektrometrie)

MAA: engl. Methacrylic Acid (Methacrylsäure)

MACR: Methacrolein ($CH_2=C(CH_3)CHO$)

MBO: 2-Methyl-3-buten-2-ol $CH_3(OH)C(CH_3)CH_2=CH_2$

MCM: engl. Master Chemical Mechanism

MHP: Methylhydroperoxid (CH_3OOH)

MPI: Max-Planck-Institut

MVK: Methylvinylketon ($CH_2=CH-C(O)CH_3$)

MS: Massenspektrometrie

m/z: Masse pro Ladungszahl (in der Massenspektrometrie verwandt)

NaOH: Natronlauge

NO_x: NO und NO₂

PAN: Peroxiacetylnitrat ($CH_3CO_3NO_2$)

PEEK: Polyetheretherketon; inerter Kunststoff

PFA: Perameisensäure (HCO_3H , engl.: performic acid)

POZ: Primärozonid

ppb: parts per billion (Milliardstel Anteile)

ppm: parts per million (Millionstel Anteile)

ppt: parts per trillion (Trilliardstel Anteile)

R: organischer Rest, Kohlenwasserstoffgruppe, in bestimmten Fällen auch H-Atom

R: nach Reaktionsschemata steht für Reaktion (kapitelbezogene Numerierung)

ROH: Alkohol (für R = H auch Wasser, für R = R'C(O) auch Säure)

RO₂: Peroxi-Radikal

ROOH: organisches Hydroperoxid

SMPS: engl. Scanning Mobility Particle Sizer (Partikelgrößenmessgerät)

SOA: Sekundäres Organisches Aerosol

SOZ: Sekundäres Ozonid

STP: engl. standard temperature pressure, 0°C, 760 Torr

TAR: siehe IPCC TAR

TDMS: Thermodesorptions-Massenspektrometrie

TG: Trockengewicht

Tg: Terragramm

VOC: Volatile Organic Compounds (leichtflüchtige organische Verbindungen)

y: engl. yield (Ausbeute)

Einheiten

Wenn nicht anders angegeben werden SI-Einheiten verwendet. Davon abweichend werden einige in der Atmosphärenchemie sehr weit verbreitete Einheiten in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Druck: 760 Torr = 1013 mbar = 1,013 bar 1 bar = 10^5 Pa

Temperatur: $T [^\circ\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$

Die Mischungsverhältnisse werden im Rahmen dieser Arbeit in der dimensionslosen SI-Einheit mol mol^{-1} dargestellt. Mischungsverhältnisse werden im Gegensatz zu Konzentrationen verwendet, da sie von Druck und Temperatur unabhängig sind (Schwartz und Warneck, 1995; IUPAC 1996). Damit ergibt sich für die weitverbreiteten Einheiten ppmv, ppbv und pptv:

$\mu\text{mol mol}^{-1}$	ppmv: engl. parts per <u>m</u> illion ($1:10^6$) by <u>v</u> olume
nmol mol^{-1}	ppbv: engl. parts per <u>b</u> illion ($1:10^9$) by <u>v</u> olume
pmol mol^{-1}	pptv: engl. parts per <u>t</u> rillion ($1:10^{12}$) by <u>v</u> olume

Gasphasenkonzentrationen sind druck- und temperaturabhängig. Sie werden im allgemeinen in der Kinetik und bei Transportprozessen verwendet. Gebräuchlich sind die Einheiten Molekül cm^{-3} und Molekül m^{-3} . Die entsprechenden SI-Einheiten sind cm^{-3} und m^{-3} . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird weiterhin der Zusatz Molekül benutzt (IUPAC, 1996). Die Umrechnung der Mischungsverhältnisse in Gasphasenkonzentrationen (Molekül cm^{-3}) erfolgt wie im folgenden gezeigt:

1 $\mu\text{mol mol}^{-1}$ (1 ppmv): $2.46 \cdot 10^{13}$ Molekül cm^{-3} bei 25°C und 760 Torr

1 nmol mol^{-1} (1 ppbv): $2.46 \cdot 10^{10}$ Molekül cm^{-3} bei 25°C und 760 Torr

1 pmol mol^{-1} (1 pptv): $2.46 \cdot 10^7$ Molekül cm^{-3} bei 25°C und 760 Torr

Analog werden die Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen in $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$ angegeben.

Literaturverzeichnis

Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino, and M. Okuda, Photooxidation of the propylene-NO_x-air system studied by long-path Fourier transform infrared spectrometry., *Environ. Sci. Technol.*, 20 (2), 172-178, 1980.

Andreae, M.O., R.W. Talbot, T.W. Andreae, and R.C. Harriss, Formic and acetic acid over the central amazon region, Brazil 1. Dry season., *J. Geophys. Res.*, 92 (2), 1616-24, 1988.

Andreae, M.O., and P.J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276 (5315), 1052-1058, 1997.

Anglada, J.M., J.M. Bofill, S. Olivella, and A. Sole, Unimolecular isomerizations and oxygen atom loss in formaldehyde and acetaldehyde carbonyl oxides. A theoretical investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (19), 4636-4647, 1996.

Anglada, J.M., R. Crehuet, and J.M. Bofill, The ozonolysis of ethylene: A theoretical study of the gas-phase reaction mechanism, *Chemistry A European Journal*, 5 (6), 1809-1822, 1999.

Ariya, P.A., R. Sander, and P.J. Crutzen, Significance of HO_x and peroxides production due to alkene ozonolysis during fall and winter: A modeling study, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 105 (D14), 17721-17738, 2000.

Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms, E. R. Van Grieken, 'Aerosol characteristics for the Amazon Basin during the wet season', *J. Geophys. Res.*, 95D:16971-16985, 1990.

Aschmann, S.M., and R. Atkinson, Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O₃ with isoprene., *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1539-1542, 1994.

Atkinson, R., S.M. Aschmann, and J.N.J. Pitts, Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 ± 1 K, *Int. J. Chem. Kin.*, 18, 287-299, 1986.

Atkinson, R., S.M. Aschmann, and J. Arey, Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with sabinene and camphene at 296 ± 2 K, *Atmos. Environ.*, 24 (10), 2647-2654, 1990a.

Atkinson, R., D. Hasegawa, and S.M. Aschmann, Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kin.*, 22, 871-887, 1990b.

Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review, *Atmos. Environ.*, 24A (1), 1-41, 1990c.

Atkinson, R., S.M. Aschmann, J. Arey, and B. Shorees, Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O₃ with a series of terpenes, *J. Geophys. Res.*, 97 (D5), 6065-6073, 1992.

Atkinson, R., and S.M. Aschmann, OH production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes under atmospheric conditions., *Environ. Sci. Technol.*, 27 (7), 1357-63, 1993.

Atkinson, R., S.M. Aschmann, J. Arey, and E.C. Tuazon, Formation yields of epoxides and O(³P) atoms from the gas-phase reaction of O₃ with a series of alkenes., *Int. J. Chem. Kin.*, 26, 945-950, 1994.

Atkinson, R., E.C. Tuazon, and S.M. Aschmann, Products of the gas-phase reaction of O₃ with alkenes., *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1860-66, 1995a.

- Atkinson, R., J. Arey, S.M. Aschmann, S.B. Corchnoy, and Y. Shu, Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetate, trans-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O₃ reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27**, 941-955, 1995b.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (2), 215-290, 1997
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data For Atmospheric Chemistry - Supplement VI - IUPAC Subcommittee On Gas Kinetic Data Evaluation For Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (6), 1329-1499, 1997.
- Atkinson, R., Gas-Phase Degradation of Organic Compounds in the Troposphere, *Pure & Applied Chemistry*, **70** (7), 1327-1334, 1998.
- Bach, R.D., P.Y. Ayala, and H.B. Schlegel, A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab initio study, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12758-12765, 1996.
- Bailey, P.S., Über die Ozonisierung von Camphen, *Chem. Ber.*, **88** (6), 795-801, 1955.
- Bailey, P.S., *Ozonization in organic chemistry*, Academic Press, New York, 1978.
- Baker, J., S.M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson, Reactions of stabilized Criegee intermediates from the gas-phase reactions of O₃ with selected alkenes, *Int. J. Chem. Kin.*, **34** (2), 73-85, 2001
- Bauld, N.L., J.A. Thompson, C.E. Hudson, and P.S. Bailey, Stereospecificity in ozonide and cross-ozonide formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (7), 1822-30, 1968.
- Barnes, I., K.H. Becker, and L. Ruppert, FTIR product study of the self-reaction of beta -hydroxyethyl peroxy radicals, *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 2-3, 1993.
- Becker, K.H., K.J. Brockmann, and J. Bechara, Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes, *Nature*, **346**, 256-258, 1990.
- Becker, K.H., J. Bechara, and K.J. Brockmann, Studies on the formation of H₂O₂ in the ozonolysis of alkenes, *Atmos. Environ.*, **27A** (1), 57-61, 1993.
- Benjamin, M.T., M. Sudol, L. Bloch, and A.M. Winer, Low-emitting urban forests: A taxonomic methodology for assigning isoprene and monoterpene emission rates, *Atmos. Environ.*, **30** (9), 1437-52, 1996.
- Bey, I., B. Aumont, and G. Toupance, The nighttime production of OH radicals in the continental troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **24** (9), 1067-1070, 1997.
- Beyer, H., and W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. *Hinzel Verlag, Stuttgart*, 1981
- Birmili, W., A. Wiedensohler, C. Plass-Dulmer, and H. Berresheim, Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H₂SO₄ measurements, *Geophys. Res. Lett.*, **27** (15), 2205-2208, 2000.
- Blake, N.J., S.A. Penkett, K.C. Clemitshaw, P. Anwyl, P. Lightman, A.R.W. Marsh, and G. Butcher, Estimates of atmospheric hydroxyl radical concentrations from the observed decay of many reactive hydrocarbons in well-defined urban plumes, *J. Geophys. Res.*, **98** (D2), 2851-2864, 1993.

- Bonn, B., Bestimmung der Größenverteilung von sekundären organischen Aerosolen aus der Photooxidation biogener Terpene, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2002.
- Brasseur, G.P., J.J Orlando, G.S. Tyndall, Atmospheric Chemistry and global change, Oxford University Press, New York, 1999.
- Brink, R., Aufbau und Inbetriebnahme eines Kugelreaktors zur Untersuchung von atmosphärischen Oxidationsprozessen., *Diplomarbeit*, Fachhochschule, Bingen, 1992.
- Burrows, J.P., G.K. Moortgat, G.S. Tyndall, R.A. Cox, M.E. Jenkin, G.D. Hayman, and B. Veyret, Kinetics and mechanism of the photooxidation of formaldehyde. 2. Molecular modulation studies, *J. Phys. Chem.*, 93 (6), 2375-2382, 1989.
- Chameides, W.L., The photochemistry of a remote marine stratiform clouds, *J. Geophys. Res.*, 89 (D3), 4739-55, 1984.
- Calogirou, A., B.R. Larsen, and D. Kotzias, Gas-phase terpene oxidation products: A review, *Atmos. Environ.*, 33, 1423-1439, 1999.
- Calvert, J.G., F. Su, J.W. Bottenheim, and O.P. Strausz, Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere, *Atmos. Environ.*, 12 (D11), 197-226, 1978.
- Calvert, J.G., R. Atkinson, J.A. Kerr, J. Madronich, G.K. Moortgat, T.J. Wallington, and G. Yarwood, The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes, *Oxford University Press*, 2000.
- Carter, W.P.L., Condensed Atmospheric Photooxidation Mechanisms for Isoprene, *Atmos. Environ.*, 30 (24), 4275 bis 4290, 1996.
- Carter, W.P.L., and R. Atkinson, Development and Evaluation of a Detailed Mechanism for the Atmospheric Reactions of Isoprene and NO_x, *Int. J. Chem. Kin.*, 28, 497-530, 1996.
- Chebbi, A., and P. Carlier, Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, 30 (24), 4233-4249, 1996.
- Chien, C.-J., M.J. Charles, K.G. Sexton, and H.E. Jeffries, Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluorobenzyl derivatives: Gas chromatography / ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionization reagent, PFBOH, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 299-309, 1998.
- Christoffersen, T.S., J. Hjorth, O. Horie, N.R. Jensen, D. Kotzias, L.L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz, and B.R. Larsen, *cis*-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of alpha-pinene, *Atmos. Environ.*, 32 (10), 1657-1661, 1998.
- Cocker, D.R., S.L. Clegg, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: alpha-pinene/ozone system, *Atmos. Environ.*, 35 (35), 6049-6072, 2001.
- Cremer, D., J. Gauss, E. Kraka, J.F. Stanton, and R.J. Bartlett, A CCSD(T) investigation of carbonyl oxide and dioxirane. Equilibrium geometries, dipole moments, infrared spectra, heats of formation and isomerization energies, *Chem. Phys. Lett.*, 209 (No.: 5,6), 547-556, 1993.
- Criegee, R., Mechanismus der Ozonolyse, *Angew. Chem.*, 87 (21), 765-771, 1975.
- de Souza, S.R., and L.R.F. de Carvalho, Origin and implication of carboxylic acids in the atmosphere, *Quimica Nova*, 24 (1), 60-67, 2001.
- Donahue, N.M., J.H. Kroll, J.G. Anderson, and K.L. Demerjian, Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (1), 59-62, 1998.

- Eatough, D.J., B. Sedar, L. Lewis, L.D. Hansen, E.A. Lewis, and R.J. Farber, Determination of semivolatile organic compounds in particles in the Grand Canyon area, *Aerosol Science and Technology*, 10 (2), 438-449, 1989.
- Eatough, D.J., A. Wadsworth, D.A. Eatough, J.W. Crawford, L.D. Hansen, and E.A. Lewis, A multiple-system, multi-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 27A (8), 1213-1219, 1993.
- Facchini, M.C., S. Fuzzi, S. Zappoli, A. Andracchio, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, E. Meszaros, H.C. Hansson, T. Alsberg, and Y. Zebuhr, Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 104 (D21), 26821-26832, 1999.
- Fajgar, R., and J. Pola, Trimethylsilyl group migration in the Criegee intermediate of gas-phase ozonolysis of trimethylsilylenes, *Tetrahedron Letters*, 41 (14), 2435-2438, 2000.
- Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A.B. Guenther, C.N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, and P. Zimmerman, Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochemical cycles*, 6 (4), 389-430, 1992.
- Fenske, J.D., K.T. Kuwata, K.N. Houk, and S.E. Paulson, OH radical yields from the ozone reaction with cycloalkenes, *J. Phys. Chem.*, 104 (31), 7246-7254, 2000.
- Ferraro, J.R., and L.J. Basile, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1978.
- Ferronato, C., J.J. Orlando, and G.S. Tyndall, Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol, *J. Geophys. Res.*, 103 (19), 25579-25586, 1998.
- Finlayson-Pitts, B.J., and J.N. Pitts, Chemistry of the upper and lower atmosphere, *Academic Press*, 2000.
- Fuller, K.A., W.C. Malm, and S.M. Kreidenweis, Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles, *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, 104 (D13), 15941-15954, 1999.
- Gäb, S., E. Hellpointner, W.V. Turner, and F. Korte, Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes, *Nature*, 316, 535-536, 1985.
- Gäb, S., W.V. Turner, S. Wolff, K.H. Becker, L. Ruppert, and K.J. Brockmann, Formation of alkyl and hydroxyalkyl hydroperoxides on ozonolysis in water and in air, *Atmos. Environ.*, 29 (18), 2401-2407, 1995.
- Geick, R., *IR fourier transform spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1975.
- Glasius, M., S. Wessel, C.S. Christensen, J.K. Jacobsen, H.E. Jorgensen, K.C. Klitgaard, L. Petersen, J.K. Rasmussen, T.S. Hansen, C. Lohse, E. Boaretto, and J. Heinemeier, Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization, *Atmos. Environ.*, 34 (15), 2471-2479, 2000a.
- Glasius, M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N.R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias, and B.R. Larsen, Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (6), 1001-1010, 2000b.
- Gormley, P., and M. Kennedy, Diffusion for a stream flowing through a cylindrical tube. *Proc. R. Irish Acad.* 52A,163-167, 1949.

- Graedel, T.E., D.T. Hawkins, L.D. Claxton, Atmospheric chemical compounds, Academic Press, Orlando, 1986.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker, J.H. Seinfeld, and D. Dabdub, Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, 26 (17), 2721-2724, 1999a.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 104 (D3), 3555-3567, 1999b.
- Grosjean, D., K. Van Cauwenberghe, J.P. Schmid, P.E. Kelley, and J.N. Pitts, Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 313-317, 1978.
- Grosjean, E., and D. Grosjean, Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Aliphatic Alcohols, *Int. J. Chem. Kin.*, 26, 1185-1191, 1994.
- Grosjean, D., Atmospheric reactions of pyruvic acid, *AE*, 17 (11), 2379-2382, 1983.
- Grosjean, D., Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes., *Environ. Sci. Technol.*, 23 (12), 1506-1514, 1989.
- Grosjean, D., E.L. Williams, II, and E. Grosjean, Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products., *Environ. Sci. Technol.*, 27 (5), 830-840, 1993.
- Grosjean, D., E. Grosjean, and E.L. Williams, II, Atmospheric chemistry of olefins: a product study of the ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1), 186-196, 1994.
- Grosjean, E., and D. Grosjean, The Gas Phase Reaction Of Unsaturated Oxygenates With Ozone - Carbonyl Products and Comparison With the Alkene-Ozone Reaction, *J. Atmos. Chem.*, 27 (3), 271-289, 1997.
- Grosjean, E., and D. Grosjean, The gas-phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of carbonyls from biradicals in ozone-alkene-cyclohexane experiments, *Atmos. Environ.*, 32 (20), 3393-3402, 1998.
- Grossmann, D., Die Gasphasenozonolyse von Alkenen in Gegenwart von Wasserdampf als Quelle für Wasserstoffperoxid und organische Peroxide in der Atmosphäre, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 2000.
- Guenther, A.B., R.K. Monson, and R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with Eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 96 (D6), 10799-17808, 1991.
- Guenther, A.B., P.R. Zimmerman, P.C. Harley, R.K. Monson, and R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.*, 98 (D7), 12609-12617, 1993.
- Guenther, A., P. Zimmerman, and M. Wildermuth, Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes, *Atmos. Environ.*, 28 (6), 1197-1210, 1994.
- Guenther, A., N.C. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100 (D5), 8873-8892, 1995.

- Gutbrod, R., R.N. Schindler, E. Kraka, and D. Cremer, Formation of OH radicals in the gas phase ozonolysis of alkenes: The unexpected role of carbonyl oxides, *Chem. Phys. Lett.*, *252*, 221-229, 1996.
- Gutbrod, R., E. Kraka, R.N. Schindler, and D. Cremer, Kinetic and Theoretical Investigation of the Gas-Phase Ozonolysis of Isoprene - Carbonyl Oxides as an Important Source for OH Radicals in the Atmosphere, *J. Am. Chem. Soc.*, *119* (31), 7330-7342, 1997a.
- Gutbrod, R., S. Meyer, M.M. Rahman, and R.N. Schindler, On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene, *Int. J. Chem. Kin.*, *29* (9), 717-723, 1997b.
- Hallquist, M., S. Langer, E. Ljungstrom, and I. Wängberg, Rates of reaction between the nitrate radical and some unsaturated alcohols, *Int. J. Chem. Kin.*, *28* (6), 467-474, 1996.
- Harley, P.C., R.K. Monson, and M.T. Lerdau, Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants [Review], *Oecologia*, *118* (2), 109-123, 1999.
- Harding, L.B., and W.A.I. Goddard, Mechanisms of gas-phase and liquid-phase ozonolysis, in *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 7180-8, 1978.
- Hatakeyama, S., H. Kobayashi, and H. Akimoto, Gas-phase oxidation of SO₂ in the ozone-olefin reactions, *J. Phys. Chem.*, *88*, 4736-4739, 1984.
- Hatakeyama, S., H. Kobayashi, Z.Y. Lin, H. Takagi, and H. Akimoto, Mechanism for the reaction of CH₂OO with SO₂, *J. Phys. Chem.*, *90* (17), 4131-4135, 1986.
- Hatakeyama, S., H. Lai, S. Gao, and K. Murano, Collection of gaseous hydroperoxides with a mist chamber, *Nippon Kagaku Kaishi* (8), 998-1000, 1993a.
- Hatakeyama, S., H. Lai, S. Gao, and K. Murano, Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air, *Chem. Lett.* (8), 1287-1290, 1993b.
- Hatakeyama, S., and H. Akimoto, Reactions of Criegee intermediates in the gas phase., *Res. Chem. Intermed.*, *20* (3/4/5), 503 bis 524, 1994.
- Hatakeyama, S., H. Lai, and K. Murano, Formation of 2-hydroxyethyl hydroperoxide in an OH initiated reaction of ethylene in air in the absence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.* (29), 833-5, 1995.
- Heikes, B., M.H. Lee, D. Jacob, R. Talbot, J. Bradshaw, H. Singh, D. Blake, B. Anderson, H. Fuelberg, and A.M. Thompson, Ozone, hydroperoxides, oxides of nitrogen, and hydrocarbon budgets in the marine boundary layer over the South Atlantic, *J. Geophys. Res. - Atmospheres*, *101* (D19), 24221-24234, 1996.
- Helas, G., and J. Kesselmeier, Estimates on sinks and sources of formic and acetic acid., in *General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe*, edited by J. Slanina, G. Angeletti, and S. Beilke, pp. 299-304, Commission of the European Communities, Aveiro, Portugal, 1993.
- Helmig, D., L.F. Klinger, A. Guenther, L. Vierling, C. Geron, and P. Zimmerman, Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs) I. Identifications from three continental sites in the US, *Chemosphere*, *38* (9), 2163-2187, 1999.
- Helmig, D., L.F. Klinger, A. Guenther, L. Vierling, C. Geron, and P. Zimmerman, Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs) II. Landscape flux potentials from three continental sites in the US, *Chemosphere*, *38* (9), 2189-2204, 1999.

- Herron, J.T., R.I. Martinez, and R.E. Huie, Kinetics and energetics of the Criegee intermediate in the gas phase. I. The Criegee intermediate in ozone-alkene reactions., *Int. J. Chem. Kin.*, **14**, 201-224, 1982a.
- Herron, J.T., R.I. Martinez, and R.E. Huie, Kinetics and energetics of the Criegee intermediate in the gas phase. II. The Criegee intermediate in the photooxidation of formaldehyde, in alkylidioxy disproportionation and O + oxoalkane addition reactions., *Int. J. Chem. Kin.*, **14**, 225-36, 1982b.
- Hiatt, R., In D. Swern, *Organic Peroxides*, John Wiley & Sons: New York, **2**, 49, 1971.
- Hoffmann, T., J. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, **26**, 189-222, 1997.
- Hoffmann, T., R. Bandur, U. Marggraf, and M. Linscheid, Molecular composition of organic aerosols formed in the β -pinene/O₃ reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.*, **103** (D19), 25569-25578, 1998.
- Horie, O., and G.K. Moortgat, Analysis of reaction products in the oxidation reactions of hydrocarbons by means of matrix-isolation FTIR spectroscopy, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **340**, 641-5, 1991a.
- Horie, O., and G.K. Moortgat, Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes, *Atmos. Environ.*, **25A** (9), 1881-1896, 1991b.
- Horie, O., P. Neeb, S. Limbach, and G.K. Moortgat, Formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapour, *Geophys. Res. Lett.*, **21** (14), 1523-1526, 1994a.
- Horie, O., P. Neeb, and G.K. Moortgat, Ozonolysis of trans- and cis-2-butenes in low parts-per-million concentration ranges, *Int. J. Chem. Kin.*, **26**, 1075-94, 1994b.
- Horie, O., P. Neeb, and G.K. Moortgat, The reactions of the Criegee-intermediate CH₃CHOO in the gas-phase ozonolysis of 2-butene isomers, *Int. J. Chem. Kin.*, **29**, 461-468, 1997.
- Horie, O., and G.K. Moortgat, Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations, *Acc. Chem. Res.*, **31** (7), 387-396, 1998.
- Horvath, H., Atmospheric Light Absorption – a review, *Atm. Env.*, **27A**, 1993.
- Jacob, D.J., and S.C. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, **93** (D2), 1477-1486, 1988.
- Jacobson, M.C., H.C. Hansson, K.J. Noone, and R.J. Charlson, Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, **38** (2), 267-294, 2000.
- Jaenicke, R., Aerosol physics and chemistry. *Landolt-Boernstein: Numerical Data and and functional relationships in science and technology. New Series Vol. 4 Meteorology b) Physical and chemical properties of the air.* (Herausg. G. Fischer), Springer Verlag, 391-456 Berlin, 1988.
- Jaenicke, R., Tropospheric aerosols, *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, edited by: P.V. Hobbs, Academic Press, San Diego, 1-31, 1993.
- Jang, M., and R.M. Kamens, Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of alpha-pinene with ozone, *Atmos. Environ.*, **33** (3), 459-474, 1999.
- Jeffries, H.E., Photochemical air pollution, *Photochemical air pollution*, Van Nostrum Rheinhold; New York, herausgegeben von: B. Singh, 1995.

- Jenkin, M.E., S.M. Saunders, and M.J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, **31** (1), 81-104, 1997.
- Jenkin, M.E., D.E. Shallcross, and J.N. Harvey, Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of alpha- and beta-pinene, *Atmos. Environ.*, **34** (18), 2837-2850, 2000.
- Kamens, R., M. Jang, C.-J. Chien, and K. Leach, Aerosol Formation from the Reaction of alpha-Pinene and Ozone Using a Gas-Phase Kinetics-Aerosol Partitioning Model, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1430-1438, 1999.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou, Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1028-1037, 1999.
- Kawamura, K., R. Semere, Y. Imai, Y. Fujii, and M. Hayashi, Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols, *J. Geophys. Res. - Atmospheres*, **101** (D13), 18721-18728, 1996a.
- Kawamura, K., H. Kasukabe, and L.A. Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmos. Environ.*, **30** (10-11), 1709-1722, 1996b.
- Kawamura, K., K. Yokoyama, Y. Fujii, and O. Watanabe, A Greenland ice core record of low molecular weight dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and alpha-dicarbonyls: A trend from Little Ice Age to the present (1540 to 1989 AD), *J. Geophys. Res. Atmospheres*, **106** (D1), 1331-1345, 2001a.
- Kawamura, K., S. Steinberg, L. Ng, and I.R. Kaplan, Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, *Atmos. Environ.*, **35** (23), 3917-3926, 2001b.
- Keene, W.C., R.W. Talbot, M.O. Andreae, K. Beecher, H. Berresheim, M. Castro, J.C. Farmer, J.N. Galloway, M.R. Hoffmann, L. Shao-Meng, J.R. Maben, J.W. Munger, R.B. Norton, A.P. Pszenny, H. Puxbaum, H. Westberg, and W. Winiwarter, An intercomparison of measurement systems for vapor and particulate phase concentrations of formic and acetic acids, *J. Geophys. Res.*, **94** (D5), 6457-71, 1989.
- Keller, M., and M. Lerdau, Isoprene emission from tropical forest canopy leaves, *Global Biogeochemical Cycles*, **13** (1), 19-29, 1999.
- Kerminen, V.M., A. Virkkula, R. Hillamo, A.S. Wexler, and M. Kulmala, Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, **105** (D7), 9255-9264, 2000.
- Kesselmeier, J., L. Schäfer, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, M. Frattoni, P. Foster, V. Jacob, J. Denis, J.L. Fugit, L. Dutaur, and L. Torres, Emission of monoterpenes and isoprene from a mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) project, *Atmos. Environ.*, **30** (10-11), 1841-1850, 1996.
- Kesselmeier, J., and M. Staudt, Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology [Review], *J. Atmos. Chem.*, **33** (1), 23-88, 1999.
- Kesselmeier, J., K. Bode, C. Gerlach, and E.M. Jork, Exchange Of Atmospheric Formic and Acetic Acids With Trees and Crop Plants Under Controlled Chamber and Purified Air Conditions, *Atmos. Environ.*, **32** (10), 1765-1775, 1998.

- Kesselmeier, J., Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: A compilation of field and laboratory studies, *J. Atmos. Chem.*, **39** (3), 219-233, 2001.
- Keuken, M.P.; Schoonebeeek, C:A.M.; Wensveen-Louter, A.; Slanina, Simoultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ und H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system, *J.Atmos.Environ.*, **22**, 2541-2548, 1988.
- Koch, S., R. Winterhalter, E. Uherek, A. Kolloff, P. Neeb, and G.K. Moortgat, Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Environ.*, **34** (23), 4031-4042, 2000.
- Korhonen, P., M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw, and J.H. Seinfeld, Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, **104** (D21), 26349-26353, 1999.
- Krieger, M.S., and R.A. Hites, Diffusion Denuder for the Collection of Semivolatile Organic Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1551-1555, 1992.
- Krieger, M.S., and R.A. Hites, Measurements of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air with a Diffusion Denuder, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1129-1133, 1994.
- Kroll, J.H., T.F. Hanisco, N.M. Donahue, K.L. Demerjian, and J.G. Anderson, Accurate, direct measurements of OH yields from gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF instrument, *Geophys. Res. Lett.*, **28** (20), 3863-3866, 2001**a**.
- Kroll, J.H., J.S. Clarke, N.M. Donahue, J.G. Anderson, and K.L. Demerjian, Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, pressure-dependent measurements of prompt OH yields, *J. Phys. Chem.*, **105** (9), 1554-1560, 2001**b**.
- Kroll, J.A., S.R. Sahay, J.G. Anderson, K.L. Demerjian, and N.M. Donahue, Mechanism of HOx formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH, *J. Phys. Chem. A*, **105** (18), 4446-4457, 2001**c**.
- Kubatova, A., R. Vermeylen, M. Claeys, J. Cafmeyer, W. Maenhaut, G. Roberts, and P. Artaxo, Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.*, **34** (29-30), 5037-5051, 2000.
- Kuczkowski, R.L., The structure and mechanism of formation of ozonides, *Chemical Society Reviews*, 79-83, 1992.
- Kückelmann, U., S. Warscheid, and T. Hoffmann, On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **72** (8), 1905-1912, 2000.
- Kulmala, M., U. Pirjola, and J.M. Makela, Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature*, **404** (6773), 66-69, 2000.
- Kwok, E.S.C., and R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *AE*, **29** (14), 1685-1695, 1995.
- Kwok, E.S.C., R. Atkinson, and J. Arey, Isomerisation of β-hydroxyalkoxy radicals formed from the OH radical-initiated reactions of C₄- C₈ n-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (3), 1048-1052, 1996.
- Laaksonen, A., V. Talanquer, and D.W. Oxtoby, Nucleation: Measurements, theory, and atmospheric applications, *Annual Review of Physical Chemistry*, **46** (524), 489-524, 1995.

Larsen, B.R., D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N.R. Jensen, and J. Hjorth, Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, **38** (3), 231-276, 2001.

Lewis, A.C., J.B. McQuaid, N. Carslaw, and M.J. Pilling, Diurnal cycles of short-lived tropospheric alkenes at a north Atlantic coastal site, *Atmos. Environ.*, **33** (15), 2417-2422, 1999.

Lazrus, A.L., G.L. Kok, J.A. Lind, S.N. Gitlin, B.G. Heikes, and R.E. Shetter, Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Anal. Chem.*, **58** (3), 594-597, 1986.

Lee, M., B.C. Noone, D. O' Sullivan, and B.G. Heikes, Method for the collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C₁ and C₂ hydroperoxides in the atmosphere, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **12** (5), 1060-70, 1995.

Lightfoot, P.D., *Atmos. Environ. Special issue: Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry*, pp. 1805-1964, Pergamon Press, Oxford, 1992.

Limbeck, A., H. Puxbaum, L. Otter, and M.C. Scholes, Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylysvey, RSA), *Atmos. Environ.*, **35** (10), 1853-1862, 2001.

Lloyd, A.C., R. Atkinson, F.W. Lurman, and B. Nitta, Modelling potential ozone impacts from natural hydrocarbons - 1. Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidation of Isoprene and α -Pinene under ambient conditions, *Atmos. Environ.*, **17** (10), 1931-50, 1983.

Magelli, O.L. and C.S. Sheppard, In D. Swern, *Organic Peroxides*, John Wiley & Sons: New York, **1**, 1-104, 1970.

Martin, R.S., I. Villanueva, J. Zhang, and C.J. Popp, Nonmethane hydrocarbon, monocarboxylic acid, and low molecular weight aldehyde and ketone emissions from vegetation in central New Mexico, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2186-2192, 1999.

Martinez, R.I., A new photolytic source of dioxymethylenes? Criegee intermediates without ozonolysis, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1345-1346, 1987.

Martinez, R.I., and J.T. Herron, Gas-phase reaction of SO₂ with a Criegee intermediate in the presence of water vapour., *J. Environ. Sci. Health.*, **A16** (6), 623-636, 1981.

Martinez, R.I., and J.T. Herron, Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase: Tetramethylethylene., *J. Phys. Chem.*, **91**, 946-53, 1987.

McElroy, W.J., and S.J. Waygood, Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87** (10), 1513-21, 1991.

McMurry, P.H., X.Q. Zhang, and C.T. Lee, Issues in aerosol measurement for optics assessments, *J. Geophys. Res. - Atmospheres*, **101** (D14), 19189-19197, 1996.

Mihelcic, D., M. Heitlinger, D. Kley, P. Musgen, and A. Volz-Thomas, Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of ethene, *Chem. Phys. Lett.*, **301** (5-6), 559-564, 1999.

Montero, L., P.C. Vasconcellos, S.R. Souza, M.A.F. Pires, O.R. Sanchez-Ccoyllo, M.F. Andrade, and L.R.F. Carvalho, Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in Sao Paulo city, Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (15), 3071-3081, 2001.

Moortgat, G.K., B. Veyret, and R. Lesclaux, Kinetics of the reaction of HO₂ with CH₃C(O)O₂ in the temperature range 253-368 K, *Chem. Phys. Lett.*, **160** (4), 443-447, 1989.

Neeb, P., Laboruntersuchungen zur Ozonolyse von einfachen Alkenen in der Gasphase, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 1996.

Neeb, P., O. Horie, and G.K. Moortgat, Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds, *Int. J. Chem. Kin.*, **28**, 721-730, 1996a.

Neeb, P., F. Sauer, O. Horie, and G.K. Moortgat, Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour, *Atmos. Environ.*, **31** (10), 1417-1423, 1997.

Neeb, P., O. Horie, and G.K. Moortgat, The ethene-ozone reaction in the gas phase, *J. Phys. Chem.*, **102** (34), 6778-6785, 1998.

Neeb, P., and G.K. Moortgat, Formation of OH radicals in the gas-phase reaction of propene, isobutene, and isoprene with O₃: Yields and mechanistic implications, *J. Phys. Chem.*, **103** (45), 9003-9012, 1999.

Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, and M.D. Hurley, FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene., *J. Phys. Chem.*, **91** (4), 941-946, 1987.

Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (8), 2580-2585, 1996.

Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, The atmospheric Aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, **276**, 96-99, 1997a.

Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (7), 1890-1897, 1997b.

Olzmann, M., E. Kraka, D. Cremer, R. Gutbrod, and S. Andersson, Energetics, Kinetics, and Product distributions of the Reactions of ozone with ethene and 2,3-dimethyl-2-butene, *J. Phys. Chem. A*, **101** (31), 9421-9429, 1997.

Orzechowska, G.E., and S.E. Paulson, Production of OH radicals from the reactions of C₄-C₆ internal alkenes and styrenes with ozone in the gas phase, *Atmos. Environ.*, **36** (3), 571-581, 2002.

Pankow, J.F., An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **28** (2), 185-8, 1994a.

Pankow, J.F., An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, **28** (2), 189-93, 1994b.

Pankow, J.F., J.H. Seinfeld, W.E. Asher, and G.B. Erdakos, Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the alpha-pinene/, beta-pinene/, sabinene/, Delta(3)-carene/, and cyclohexene/ozone systems, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (6), 1164-1172, 2001.

Paulson, S.E., and J.J. Orlando, The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, **23** (25), 3727-3730, 1996.

Paulson, S.E., A.D. Sen, P. Liu, J.D. Fenske, and M.J. Fox, Evidence for formation of OH radicals from the reaction of O₃ with alkenes in the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, **24** (24), 3193-3196, 1997.

- Paulson, S.E., M. Chung, A.D. Sen, and G. Orzechowska, Measurement of OH Radical Formation From the Reaction Of Ozone With Several Biogenic Alkenes, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103 (D19), 25533-25539, 1998.
- Paulson, S.E., M.Y. Chung, and A.S. Hasson, OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism, *J. Phys. Chem.*, 103 (41), 8125-8138, 1999a.
- Paulson, S.E., J.D. Fenske, A.D. Sen, and T.W. Callahan, A novel small-ratio relative rate technique for measuring OH formation yields from the reactions of O₃ with alkenes in the gas phase, and its application to the reactions of ethene and propene, *J. Phys. Chem.*, 103, 2050-2059, 1999b.
- Peeters, J., L. Vereecken, and G. Fantechi, The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of alpha-pinene: a theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (24), 5489-5504, 2001.
- Pfeiffer, T., O. Forberich, and F.J. Comes, Tropospheric OH formation by ozonolysis of terpenes, *Chem. Phys. Lett.*, 298, 351-358, 1998.
- Pio, C., C. Alves, and A. Duarte, Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, *Atmos. Environ.*, 35 (2), 389-401, 2001.
- Pirjola, L., C.D. O'Dowd, I.M. Brooks, and M. Kulmala, Can new particle formation occur in the clean marine boundary layer?, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 105 (D21), 26531-26546, 2000.
- Pöschl, U., R. von Kuhlmann, N. Poisson, and P.J. Crutzen, Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atmos. Chem.*, 37 (1), 29-52, 2000.
- Possanzini, M., P. Ciccioi, V. Di Palo, and R. Draisci, Determination of Low Boiling Aldehydes in Air and Exhaust Gases by Using Annular Denuders Combined with HPLC Techniques, *Chromatographia*, 23 (11), 829-834, 1987.
- Pui, D.Y.H., C.W. Lewis, C.J. Tsai, and B.Y.H. Liu, A Compact Coiled Denuder for Atmospheric Sampling, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (3), 307-312, 1990.
- Rathman, W.C.D., T.A. Claxton, A.R. Rickard, and G. Marston, A theoretical investigation of OH formation in the gas-phase ozonolysis of E-but-2-ene and Z-but-2-ene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (17), 3981-3985, 1999.
- Ratte, M., O. Bujok, A. Spitzky, and J. Rudolph, Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments, *J. Geophys. Res.*, 103, 5707-5717, 1998.
- Röhl, A., and G. Lammel, Low molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: Seasonal and air mass characteristics, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (1), 95-101, 2001.
- Sander, W., Carbonyloxide: Zwitterion oder Diradikale?, *Angew. Chem.*, 102, 362-372, 1990.
- Saunders, S.M., M.E. Jenkin, R.G. Derwent, and M.J. Pilling, World Wide Web site of a Master Chemical Mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmos. Environ.*, 31 (8), 1249-1249, 1997.
- Sawaki, Y., H. Kato, and Y. Ogata, Reactivity of carbonyloxides. Characteristic nucleophilic oxygen atom transfer from R₂COO beside electrophilic and radical reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (13), 3832-3837, 1981.

- Schade, G.W., A.H. Goldstein, and M.S. Lamanna, Are monoterpene emissions influenced by humidity?, *Geophys. Res. Lett.*, 26 (14), 2187-2190, 1999.
- Schäfer, C., O. Horie, J.N. Crowley, and G.K. Moortgat, Is the hydroxyl radical really formed in the gas-phase ozonolysis of alkenes?, *GRL*, 24 (13), 1611-1614, 1997.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change, *Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York*, 1998
- Semmler, F.W., Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die Konstitution von Camphen: seine Oxydation mit Ozon), *Chem. Ber.*, 42, 246-52, 1909.
- Sharkey, T.D., and E.L. Singass, Why plants emit isoprene, *Nature*, 374 (2), 769, 1995.
- Shu, Y., and R. Atkinson, Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes and OH radical formation from the O₃ reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, 26 (12), 1193-1205, 1994.
- Sillman, S., The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [Review], *Atmos. Environ.*, 33 (12), 1821-1845, 1999.
- Simon, P.K., and P.K. Dasgupta, Continuous Automated Measurements of Gaseous Nitrous and Nitric Acid and Particulate Nitrite and Nitrate, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1534-1541, 1995.
- Simonaitis, R., K.J. Olszyna, and J.F. Meagher, Production of hydrogen peroxide and organic peroxides in the gas phase reactions of ozone with natural alkenes, *Geophys. Res. Lett.*, 18 (1), 9-12, 1991.
- Skoog, D.A., and J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen*, Springer, Berlin, 1996.
- Stephanou, E.G., and N. Stratigakis, Oxocarboxylic and α,ω -Dicarboxylic Acids: Photooxidation Products of Biogenic Unsaturated Fatty Acids Present in Urban Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (7), 1403-1407, 1993.
- Souza, S.R., and L.R.F. Carvalho, *Quimica Nova*, 20, 245, 1997.
- Souza, S.R., P.C. Vasconcelos, and L.R.F. Carvalho, Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil, *Atmos. Environ.*, 33 (16), 2563-2574, 1999.
- Su, F., J.G. Calvert, and J.H. Shaw, Mechanism of the photooxidation of gaseous formaldehyde, *J. Phys. Chem.*, 83 (25), 3185-3191, 1979.
- Su, F., J.G. Calvert, and J.H. Shaw, A FTIR spectroscopic study of the ozone-ethene reaction mechanism in O₂-rich mixtures, *J. Phys. Chem.*, 84 (3), 239-246, 1980.
- Suenram, R.D., and F.J. Lovas, Dioxirane. Its synthesis, microwave spectrum, structure, and dipole moment, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (16), 5117-22, 1978.
- Suto, M., E.R. Manzanares, and L.C. Lee, Detection of sulfuric acid aerosols by ultraviolet scattering, *Environ. Sci. Technol.*, 19 (9), 815-20, 1985.
- Talbot, R.W., M.O. Andreae, T.W. Andreae and R.C. Harriss, Regional aerosol chemistry of the Amazon basin during the dry season, *J. Geophys. Res.* 93(D2), 1499-1508, 1988.

- Talbot, R.W., M.O. Andreae, H. Berresheim, D.J. Jacob, and K.M. Beecher, Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16799-811, 1990.
- Tang, I.N., Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients, *J. Geophys. Res. - Atmospheres*, 101 (D14), 19245-19250, 1996.
- Tao, Y., and H. McMurry, Vapor pressures and surface free energies of C₁₄ - C₁₈ monocarboxylic acids and C₅ and C₆ dicarboxylic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (12), 1519-1523, 1989.
- ten Wolde, P.R., D.W. Oxtoby, and D. Frenkel, Chain formation in homogeneous gas-liquid nucleation of polar fluids, *Journal of Chemical Physics*, 111 (10), 4762-4773, 1999.
- Thomas, W., F. Zabel, K.H. Becker, and E.H. Fink, A mechanistic study on the ozonolysis of ethene, in *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, pp. 207-212, Varese, Italy, 1993.
- Tobias, H.J., and P.J. Ziemann, Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ in the presence of alcohols and carboxylic acids, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (11), 2105-2115, 2000.
- Tobias, H.J., and P.J. Ziemann, Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C₁₃ stabilized Criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene, *J. Phys. Chem. A*, 105 (25), 6129-6135, 2001.
- Tuazon, E.C., S.M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson, Products Of the Gas-Phase Reactions Of O₃ With a Series Of Methyl-Substituted Ethenes, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (10), 3004-3009, 1997.
- Tuazon, E.C., S.M. Aschmann, J. Arey, and R. Atkinson, Products Of the Gas-Phase Reactions Of a Series Of Methyl Substituted Ethenes With the Oh Radical, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (14), 2106-2112, 1998.
- Turpin, B.J., J.J. Huntzicker, and S.V. Hering, Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, 28 (19), 3061-3071, 1994.
- Vecera, Z., and P.K. Dasgupta, Measurements of Atmospheric Nitric and Nitrous Acids with a Wet Effluent Diffusion Denuder and Low-Pressure Ion Chromatography-Postcolumn Reaction Detection, *Anal. Chem.*, 63, 2210-2216, 1991.
- Veyret, B., R. Lesclaux, M.-T. Rayez, G.S. Tyndall, R.A. Cox, and G.K. Moortgat, Kinetics and mechanism of the photooxidation of formaldehyde. 1. Flash photolysis study, *J. Phys. Chem.*, 93 (6), 2368-2374, 1989.
- Wadt, W.R., and W.A. Goddard, The electronic structure of the Criegee intermediate. Ramifications for the mechanism of ozonolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (11), 3004-21, 1975.
- Warscheid, B., and T. Hoffmann, On-line measurements of α -pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer, *Atmos. Environ.*, 35 (16), 2927-2940, 2001.
- Weast, R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1982.
- Went, F.W., Organic matter in the atmosphere, and its possible relation to petroleum formation, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 46, 212-221, 1960.
- Went, F.W., The nature of Aitken condensation nuclei in the atmosphere, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 51, 1259-1267, 1964.

Weschler, C.J., and H.C. Shields, Measurements Of the Hydroxyl Radical In a Manipulated But Realistic Indoor Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (12), 3719-3722, 1997.

White, J.U., Long optical paths of large aperture, *J. Opt. Soc. Am.*, 32, 285, 1942.

Williams, E.L., and D. Grosjean, Removal of Atmospheric Oxidants with Annular Denuders, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (6), 811-814, 1990.

Winiwarter, W., H. Puxbaum, S. Fuzzi, M.C. Facchini, G. Orsi, N. Beltz, K. Enderle, and W. Jaeschke, Organic acid gas and liquid-phase measurements in Po valley fall-winter conditions in the presence of fog., *Tellus, Series B* (40), 348-57, 1988.

Winterhalter, R., P. Neeb, and G.K. Moortgat, Formation of secondary organic aerosols in the ozonolysis of terpenes, in *1. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject Chemical Mechanism Development CMD*, edited by M. Ammann, and R. Lorenzen, pp. 18-22, PSI proceedings 97-02, Zürich, Switzerland, 1997.

Winterhalter, R., P. Neeb, D. Grossmann, A. Koloff, O. Horie, and G.K. Moortgat, Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene, *J. Atmos. Chem.*, 35, 165-197, 2000.

Wolff, S., A. Boddenberg, J. Thamm, W.V. Turner, and S. Gab, Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of carbonyl-oxide scavengers, *Atmos. Environ.*, 31 (18), 2965-2969, 1997.

Yu, J.Z., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (16), 2357-2370, 1998.

Yu, J.Z., D.R. Cocker, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 34 (2), 207-258, 1999.

Yu, S.C., Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review, *Atmospheric Research*, 53 (4), 185-217, 2000.

Zahn, B.C., Ozonolyse von Butadien und Isopren, Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 2000.

Zellweger, C., M. Ammann, P. Hofer, and U. Baltensperger, NO_y speciation with a combined wet effluent diffusion denuder-aerosol collector coupled to ion chromatography, *Atmos. Environ.*, 33 (7), 1131-1140, 1999.

Zhang, D., W.F. Lei, and R.Y. Zhang, Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene: kinetics and product yields, *Chem. Phys. Lett.*, 358 (3-4), 171-179, 2002.

Ziemann, P.J., H.J. Tobias, and K.S. Docherty, Chemistry of aerosol formation from reactions of cyclic alkenes and ozone, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 221, 273-ENVR, 2001.

Ziemann, P.J., Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of O₃ with cyclohexene and homologous compounds, *J. Phys. Chem. A*, 106 (17), 4390-4402, 2002.

Abkürzungen der häufigen Zeitschriften:

Analytical Chemistry	= Anal. Chem.
Atmospheric Environment	= Atmos. Environ.
Chemical Physics Letters	= Chem. Phys. Lett.
Environmental Science & Technology	= Environ. Sci. Technol.
Geophysical Research Letters	= Geophys. Res. Lett.
International Journal of Chemical Kinetics	= Int. J. Chem. Kin.
Journal of Atmospheric Chemistry	= J. Atmos. Chem.
Journal of the American Chemical Society	= J. Am. Chem. Soc.
Journal of Geophysical Research	= J. Geophys. Res.
Journal of Physical and Chemical Reference Data	= J. Phys. Chem. Ref. Data
Journal of Physical Chemistry	= J. Phys. Chem.

Lebenslauf

Geburtsdatum: 8.9.1970

Geburtsort: Rheydt

1977 – 1981 Grundschule Höhenstrasse in Rheydt-Odenkirchen

1981 – 1990 Gymnasium Odenkirchen, Abschluß: Abitur

1990 – 1997 Chemiestudium und Teilstudium Biologie an der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, Abschluß: Diplom-Chemiker

1997 Diplomarbeit an der Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie;
Thema: Nachweis laserdesorbierter Moleküle durch Gaschromatographie-
Massenspektrometrie

1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atmosphärische Umwelt-
forschung Garmisch-Partenkirchen, thematischer Schwerpunkt:
Gaschromatographische Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in
der Atmosphäre

1999-2002 Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz, Thema:
Laboruntersuchungen der mechanistischen Bildung von Carbonsäuren in der
Ozonolyse von Alkenen und ihrer Rolle bei der Aerosolbildung.

ab 2003 Koordinator des europäischen Klimainformationsprojektes ESPERE am Max-
Planck-Institut für Chemie in Mainz.