

**Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und HBr
und ihr Einfluß auf den Ozonabbau
in der polaren Stratosphäre**

**Heterogeneous reactions of N_2O_5 and HBr
and their influence onto the ozone
depletion in the polar stratosphere**

Sabine Seisel

Für Dirk

*Aristotle could have avoided the mistake of thinking that
women have fewer teeth than men
by the simple device of asking Mrs. Aristotle to open her mouth.*

Bertrand Russell

Sabine Seisel

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Columbusstraße, 27568 Bremerhaven, Bundesrepublik Deutschland

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im
November 1995 dem Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Summary	IV
1. Einleitung	1
1.1 Das Ozonloch über der Antarktis	1
1.2 Bromverbindungen in der Stratosphäre	5
1.3 Stratosphärische Oberflächen	10
1.4 Laboruntersuchungen heterogener Reaktionen	12
1.5 Zielsetzung	14
2. Experimenteller Teil	16
2.1 Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie	17
2.2 Quadrupol-Massenspektrometrie	19
2.3 Vakuumkammer zur Untersuchung heterogener Reaktionen	21
2.4 Gasmischsysteme	24
2.5 Synthese von Distickstoffpentoxid	26
2.6 Gasphasenexperimente	28
3. Spektroskopische Charakterisierung der an den Reaktionen beteiligten Spezies	30
3.1 Wasser	30
3.2 Salpetersäure	31
3.3 Distickstoffpentoxid	33
3.4 Bromwasserstoff	36
3.5 Salpetersäuretrihydrat (NAT)	37
3.6 Bromwasserstoff auf Eis	40
3.7 Bromwasserstoff auf NAT	42
4. Untersuchung der Reaktionen	44
4.1 Heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff	45
4.2 Heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff auf PSC-Oberflächen	51

4.3	Heterogene Reaktion von Bromwasserstoff auf fester Salpetersäure	59
4.4	Reaktion von Salpetersäure mit Bromwasserstoff in der Gasphase	62
4.4.1	Kinetische Untersuchungen.....	62
4.4.2	Modellrechnungen.....	68
5.	Diskussion.....	71
5.1	Identifizierung von Nitrosylbromid	71
5.2	Mechanismus der heterogenen Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff	75
5.3	Einfluß der Oberfläche auf die heterogene Reaktion von Distickstoff- pentoxid mit Bromwasserstoff.....	79
5.4	Reaktion von Salpetersäure mit Bromwasserstoff in der Gasphase	82
5.4.1	Diskussion des ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten	82
5.4.2	Mechanismus	84
6.	Auswirkungen auf die polare Stratosphäre.....	87
7.	Ausblick.....	93
	Literaturverzeichnis	96
	Danksagung.....	102

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden heterogene Reaktionen der oxidierten Stickstoffverbindungen, Distickstoffpentoxid (N_2O_5) und Salpetersäure ($HONO_2$), mit Bromwasserstoff (HBr) untersucht, wodurch Informationen über die Mechanismen dieser Reaktionen erhalten wurden. Ergänzend dazu wurde die homogene Reaktion von $HONO_2$ mit HBr in der Gasphase quantifiziert.

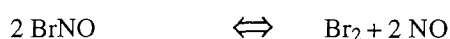
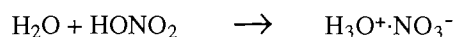
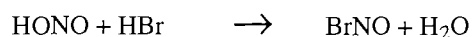
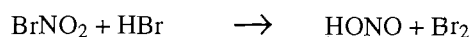
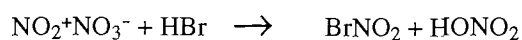
Die heterogenen Reaktionen wurden bei Temperaturen unterhalb 200 K untersucht. Hierfür wurde eine Vakuumapparatur konstruiert, mit der eine zeitgleiche Analyse der festen Phase mittels FTIR-Spektroskopie und der Gasphase mittels Massenspektrometrie gelang.

Die spektroskopische Charakterisierung der Einzelkomponenten ergab eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Die beobachteten Abweichungen waren auf Temperaturunterschiede zwischen Literatur und hier durchgeführten Experimenten zurückzuführen. Damit sind für die vorgestellten Substanzen nun FTIR-Spektren in einem breiten Temperaturbereich zugänglich.

Die Untersuchungen von HBr auf Eis- und Salpetersäuretrihydrat (NAT)-Oberflächen zeigten, daß dieses nicht nur auf Eis, sondern auch auf NAT-Oberflächen dissoziiert vorliegt.

Die heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HBr wurde auf N_2O_5 -, Eis- und NAT-Oberflächen studiert. Bei Temperaturen oberhalb von 165 K reagierten N_2O_5 und HBr miteinander. Als Reaktionsprodukte wurden in der festen Phase Salpetersäuremonohydrat (NAM), in der Gasphase Brom (Br_2) und Stickstoffmonoxid (NO) gefunden. Ein weiteres Produkt, das im FTIR-Spektrum ein Dublett mit Bandenmaxima bei 1865 cm^{-1} und 1894 cm^{-1} zeigte, wurde eindeutig als Nitrosylbromid (BrNO) identifiziert. Durch Variation der Ausgangskonzentrationen konnte der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt werden. Bei geringen Ausgangskonzentrationen wurde in der Gasphase massenspektrometrisch Salpetrige Säure (HONO) detektiert. Weiterhin wurde FTIR-spektroskopisch festgestellt, daß N_2O_5 immer in der ionischen Form ($NO_2^+NO_3^-$) vorlag. Aus diesen Fakten ergab sich folgende Reaktionsfolge für die Bildung von BrNO:

II Zusammenfassung



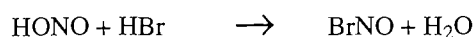
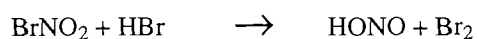
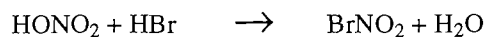
Die Dissoziation von HBr auf Eis- und auch NAT-Oberflächen führt zu der Bildung von Hydroniumionen (H_3O^+), wodurch ein zusätzlicher katalytischer Effekt des Wassers zu erwarten ist.

Auf einer N_2O_5 /Eisoberfläche wurde neben der Bildung von BrNO und NAM die Bildung von NAT beobachtet. Damit verlaufen die Reaktionen von N_2O_5 mit HBr und mit Wasser konkurrierend.

Bei sehr hohen HBr-Konzentrationen konnte eine Verlangsamung der Reaktion durch Sättigungseffekte nicht beobachtet werden, was durch die Bildung eines Flüssigkeitsfilms bestehend aus Edukten und Produkten auf der Oberfläche zu erklären ist.

Mit dem in dieser Arbeit abgeschätzten Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf einer Eis/HBr-Oberfläche von $\gamma = 3 \cdot 10^{-2}$ ist ein Einfluß dieser Reaktion auf die chemische Zusammensetzung der polaren Stratosphäre nicht auszuschließen. Jedoch wird unter stratosphärischen Bedingungen BrNO₂ das Endprodukt der Reaktion von N_2O_5 mit HBr sein.

In der Gasphase bilden HONO₂ und HBr bei Raumtemperatur unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Nitrosylbromid (BrNO) nach:



Hierbei ist die Reaktion von HONO_2 mit HBr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionsfolge. Es konnte bei Raumtemperatur ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k = (1.55 \pm 0.41) \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Druckbereich von 50 mbar bis 200 mbar für diese Reaktion bestimmt werden. Damit ist die Reaktion jedoch zu langsam, um unter atmosphärischen Bedingungen von Bedeutung zu sein. Für die Reaktion von HONO mit HBr wurde durch Vergleich von Experiment und Modellrechnung ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k = 1 \cdot 10^{(10 \pm 0.5)} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur ermittelt.

Eine heterogene Reaktion von HONO_2 mit HBr bei Temperaturen unterhalb 200 K wurde nicht beobachtet. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen gab es ebenfalls keine Hinweise auf eine heterogene Reaktion von NO_2 mit HBr .

Summary

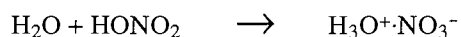
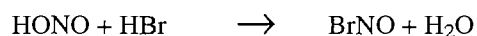
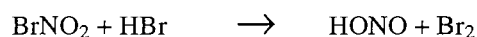
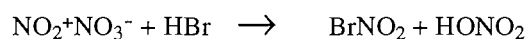
Heterogeneous reactions of dinitrogenpentoxide (N_2O_5) and nitric acid (HONO_2) with hydrogenbromide (HBr) were studied in order to get information about the products and mechanisms of these reactions. Furthermore the homogeneous gas phase reaction of HONO_2 with HBr was investigated.

The investigations of the heterogeneous reactions were performed at temperatures below 200 K analysing simultaneously the solid phase by means of FTIR-spectroscopy and the gas phase by mass spectrometry.

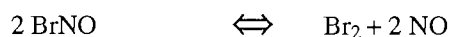
The characterization of the individual compounds was in good agreement with literature data. The observed differences were due to the different temperatures used in this investigation.

The uptake of HBr on ice and nitric acid trihydrate (NAT) resulted in a dissociation of HBr on both surfaces.

The heterogeneous reaction of N_2O_5 with HBr was studied on N_2O_5 , ice and NAT surfaces. The reaction started at temperatures above 165 K. The observed reaction products were nitric acid monohydrate (NAM) in the solid phase, molecular bromine (Br_2) and nitric oxide (NO) in the gas phase. A further product showing a doublet in the FTIR spectrum at 1865 cm^{-1} and 1894 cm^{-1} could unambiguously be identified as nitrosyl bromide (BrNO). Variation of the reactant concentrations led to some observations which allowed conclusions about the mechanism of this reaction. At low HBr concentration nitrous acid (HONO) was detected in the gas phase. Furthermore N_2O_5 was always in its ionic form $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$. Therefore the following mechanism was derived:



The formation of NO resulted from the equilibrium:



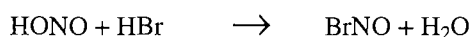
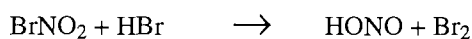
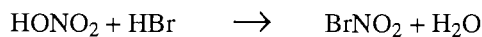
Due to dissociative uptake of HBr on ice and NAT surfaces which results in the formation of hydronium ions (H_3O^+) a catalytic effect of the ice surface had to be considered.

On a N_2O_5 /ice surface additional formation of NAT occurred. Consequently the reaction $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HBr}$ compete with the reaction $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Even at very high HBr concentration no saturating effects were observed. This is in agreement with the formation of a liquid layer composed of educts and products at the surface.

An estimation of the uptake coefficient γ be around $3 \cdot 10^{-2}$ lead to the assumption that the reaction between N_2O_5 and HBr can influence the stratospheric ozone content. However, under stratospheric conditions the reaction product should be nitryl bromide (BrNO_2).

The homogeneous gas phase reaction of HONO_2 with HBr at room temperature yielded nitrosyl bromide (BrNO):



The reaction of HONO_2 with HBr is the rate determining step of this reaction sequence. A rate coefficient of $k = (1.55 \pm 0.41) \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ was determined at room temperature in a pressure range of 50 mbar to 200 mbar. However, this reaction is too slow to be significant under atmospheric conditions. The rate coefficient for the reaction of HONO with HBr was evaluated by comparison of the experimental results with model calculations to be $k = 1 \cdot 10^{(10 \pm 0.5)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A heterogeneous reactions of HONO_2 and NO_2 with HBr at temperatures below 200 K was not observed.

1. Einleitung

Die Chemie der Stratosphäre galt lange Zeit als ein Forschungsgebiet der reinen Gasphasenkinetik. Erst mit der Entdeckung des 'Ozonlochs' im Jahre 1985 zeigte sich, daß heterogenen Reaktionen in der Stratosphäre ebenfalls eine Bedeutung zukommt [Crutzen & Arnold, 1986]. Seitdem entwickelte sich auch auf dem Gebiet der stratosphärischen Atmosphärenchemie dahingehend eine rege Forschungsaktivität. So zeigte sich, daß heterogene Reaktionen von Chlor- und Stickstoffkomponenten für den starken Ozonabbau über den Polargebieten verantwortlich sind [Solomon, 1990]. Auch in mittleren Breiten spielen diese Reaktionen eine Rolle. Besonders nach heftigen Vulkanausbrüchen, wenn dadurch eine starke temporäre Erhöhung der Aerosolkonzentration in der Stratosphäre hervorgerufen wird, können heterogene Reaktionen an den Aerosolen einen verstärkten Ozonabbau einleiten [Danilin & McConnell, 1995]. Durch diese Ergebnisse ergaben sich gleichzeitig neue Gesichtspunkte bezüglich des troposphärischen Ozons. Für die Abnahme des bodennahen Ozons im arktischen Frühling wurden z.B. Reaktionen von Stickoxiden an Seesalzpartikeln, die zu einer Erhöhung der Konzentration von reaktivem Brom führen, diskutiert [Finlayson-Pitts et al., 1990].

Heterogene Reaktionen sind also an einer Vielzahl von atmosphärischen Prozessen sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre beteiligt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die heterogenen Reaktionen von Bromverbindungen gelegt, von denen man annimmt, daß sie einen Einfluß auf den drastischen Ozonabbau über den Polargebieten haben.

1.1 Das Ozonloch über der Antarktis

Die britischen Wissenschaftler Farman, Gardiner und Shanklin konnten im Jahre 1985 anhand langjähriger Ozonmessungen an der antarktischen Station Halley Bay (76°S) zeigen, daß die Gesamtozonsäulendichte in den Jahren 1980 bis 1984 jeweils in den Monaten September und Oktober um bis zu 30 % abgenommen hatte [Farman et al., 1985]. In Höhen von 15 km bis 20 km war sogar eine Abnahme von bis zu 95% zu beobachten. Eine daraufhin erneut durchgeführte Analyse von Daten des amerikanischen

Forschungssatelliten Nimbus 7 aus den Jahren 1979 bis 1985 bestätigte diesen jährlich im antarktischen Frühjahr auftretenden Ozonabbau [Stolarski et al., 1986].

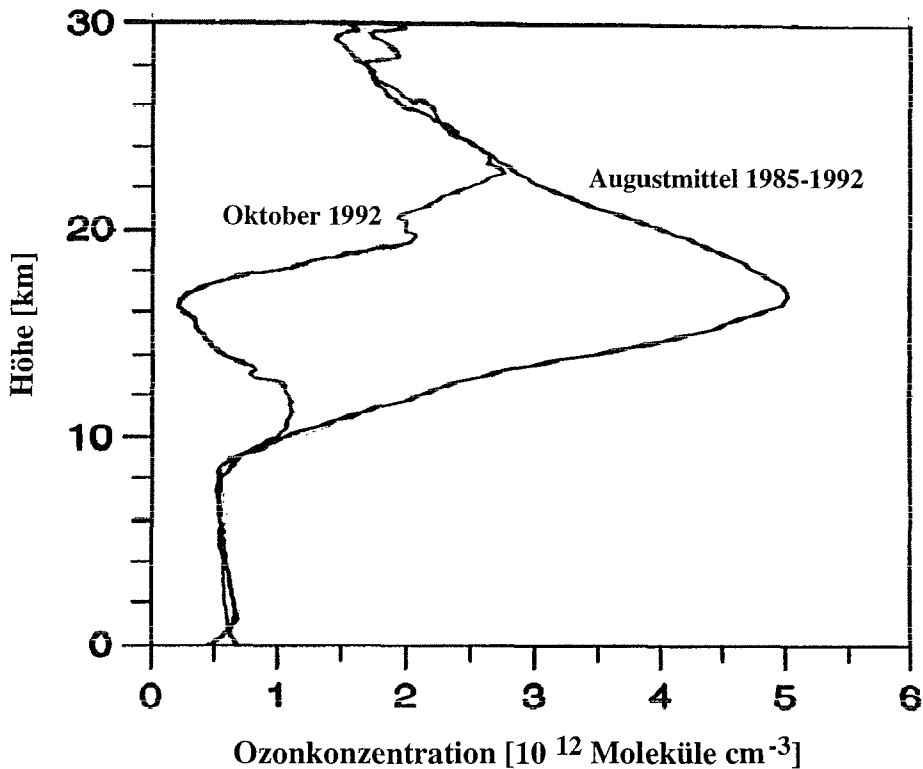
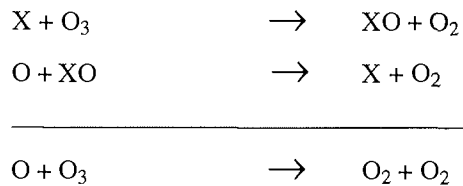
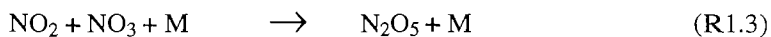


Abbildung 1.1: Ozonprofile vom August und Oktober 1992 über der Antarktis (Messungen des AWI an der Neumayer-Station, $70^{\circ}39'S$, $08^{\circ}15'W$ und der Georg Forster Station, $70^{\circ}46'S$, $11^{\circ}41'O$)

Schon 1974 postulierten Molina und Rowland, daß die anthropogen eingetragenen FCKW (FluorChlorKohlenWasserstoffe) einen Ozonabbau induzieren können [Molina & Rowland, 1974]. Die FCKW werden aufgrund ihrer Stabilität, die Verweilzeiten von bis zu einigen hundert Jahren in der Atmosphäre hervorruft, in der Troposphäre nicht abgebaut und daher bis in die Stratosphäre transportiert. Dort werden sie photolysiert, wobei atomares Chlor entsteht, das, wie auch einige andere Radikale ($X = \text{Cl}, \text{H}, \text{OH}, \text{Br}, \text{NO}$) einen katalytischen Ozonabbauzyklus initiiert.



In der Höhe des Ozonmaximums (15 km bis 20 km) ist die Konzentration an atomarem Sauerstoff jedoch sehr gering, so daß die stratosphärischen Spurengase bevorzugt miteinander reagieren.

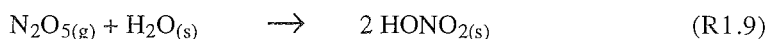
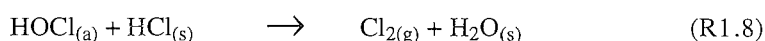
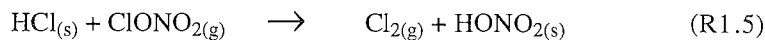


mit M = beliebiger dritter Stoßpartner

Die Produkte dieser Reaktionen stellen aufgrund ihrer längeren Lebensdauer, die Stunden, bei fehlender Sonneneinstrahlung sogar Tage betragen kann, temporäre Senken, sogenannte Reservoirs, für die verschiedenen Spurengase dar. In einer ungestörten Stratosphäre liegt ein Großteil der Spurengase als Reservoirsubstanz vor. So sind z.B. ~95% des Gesamtchlorgehaltes in HCl und ClONO₂ gebunden [WMO, 1992]. Aufgrund dieser Reservoirbildung ist es nicht möglich, den drastischen Ozonabbau im antarktischen Frühjahr mit einer reinen, durch die Photolyse der FCKW induzierten Gasphasenchemie, zu erklären [Solomon et al., 1986].

Als Ursache des 'Ozonlochs' sind in der Vergangenheit verschiedene theoretische Modellansätze diskutiert worden. Heute gilt als gesichert, daß das Zusammenspiel der besonderen meteorologischen Bedingungen der winterlichen Antarktis mit chemischen Abläufen für den Ozonabbau verantwortlich ist. Im Winter bildet sich über dem antarktischen Kontinent ein Tiefdruckwirbel aus, der die antarktischen Luftmassen gegenüber den Luftmassen der mittleren Breiten isoliert. Diese Isolierung, verbunden mit einer enormen Abkühlung der Stratosphäre bis auf Temperaturen unterhalb 190 K, hat die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSC, Polar Stratospheric Clouds) zur Folge. So konditioniert, stellt die antarktische Stratosphäre während der Polarnacht einen 'chemischen Reaktor' dar. An den Oberflächen der PSC finden heterogene Reaktionen (R1.5 bis R1.9) statt, die Chlor aus den Reservoirs freisetzen und, indem HONO₂ in

den PSC gebunden bleibt, gleichzeitig die Konzentration an NO_x (NO , NO_2 , N_2O_5) vermindern (Denoxifizierung) [Solomon, 1990].

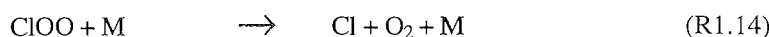
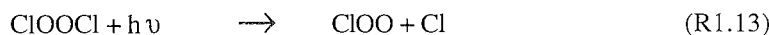


mit g = gasförmig, s = fest und a = adsorbiert

Bei wiederkehrender Sonneneinstrahlung im antarktischen Frühjahr wird molekulares Chlor (Cl_2) photolytisch in Chloratome gespalten (R1.10) und ein katalytischer Ozonabbau (R1.11 bis R1.14) beginnt [Molina & Molina, 1987]. Zusätzlich ist durch die Denoxifizierung der Stratosphäre unter anderem die Bildung des wichtigsten Chlorreservoirs -des Chlornitrats- limitiert.

Die wiederkehrende Sonneneinstrahlung hat gleichzeitig eine Temperaturerhöhung zur Folge, die das Aufbrechen des Polarwirbels bewirkt. Dadurch findet ein Austausch mit ozonreichen Luftmassen mittlerer Breiten statt, und das 'Ozonloch schließt sich wieder'.

Die heterogenen Reaktionen, ebenso wie die Reaktionen des Chlormonoxids (ClO) sind inzwischen in Laborexperimenten untersucht und in Modellrechnungen implementiert. Es zeigte sich, daß damit der drastische Ozonabbau sehr gut wiedergegeben werden kann [Granier & Brasseur, 1992]. Feldmessungen in der Antarktis unterstützen das oben beschriebene Modell ebenfalls. Im antarktischen Winter kann eine Reduktion der NO_2 -Konzentration, sowie der HCl- und der ClONO_2 - Konzentrationen beobachtet werden. Gleichzeitig mit dem jährlich wiederkehrenden Ozonabbau wird eine erhöhte ClO- Konzentration gemessen [Solomon, 1990].



Auch in der arktischen Stratosphäre ist in den letzten Jahren ein zunehmender Ozonabbau im Frühjahr beobachtet worden. Aufgrund der im Vergleich zur Antarktis unterschiedlichen meteorologischen Situation ist dieser jedoch längst nicht so stark. Die unterschiedliche Wasser/Landmassen-Verteilung bewirkt eine geringere Stabilität des arktischen Polarwirbels im Vergleich zur Antarktis und es kann während des Winters zu einem Aufbrechen des Wirbels kommen. Dies hat im Mittel höhere Temperaturen als in der Antarktis zur Folge und die Bildung von polaren stratosphärischen Wolken erfolgt nur während kurzer Zeiträume [Brune et al., 1991].

1.2 Bromverbindungen in der Stratosphäre

Der Transport von am Erdboden emittierten flüchtigen Verbindungen in die Stratosphäre benötigt etwa sieben Jahre [Warneck, 1988]. Die verglichen mit den analogen Verbindungen des Chlors instabileren Bromverbindungen werden von daher größtenteils in der Troposphäre abgebaut. Hieraus und aus der geringeren Quellstärke der bromhaltigen Gase folgt eine stratosphärische Gesamtbromkonzentration, die etwa 2 Größenordnungen unterhalb der des Chlors liegt [Danilin & McConnell, 1995].

Der Eintrag von Brom in die Stratosphäre erfolgt ausschließlich durch den Transport aus der Troposphäre. Zu den anthropogenen Quellen zählen die als Löschmittel eingesetzten Halone CF_3Br (Halon 1301), CF_2ClBr (Halon 1211) und $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ (Halon 2402) [Mc Culloch, 1992]. Das einzige natürliche Quellgas, welches aufgrund seiner hohen Konzentration teilweise bis in die Stratosphäre transportiert werden kann, ist das Methylbromid. Dieses wird hauptsächlich von marinen Organismen in die Atmosphäre abgegeben. Etwa 50 % des Gesamtgehaltes an Methylbromid in der Atmosphäre sind durch Verwendung als Pestizid in der Landwirtschaft anthropogenen Ursprungs [Khalil et al., 1993]. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Lebensdauern, Quellstärken und Konzentrationen dieser bromhaltigen Verbindungen. (Über das Halon 2402, das ausschließlich in der ehemaligen Sowjetunion produziert wird, liegen keine Daten vor.) Die Bestimmung der Konzentration dieser Verbindungen erfolgte durch ballongestützte Luftprobennahme und anschließender Analyse mittels Gaschromatographie im Heimatlabor.

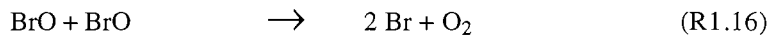
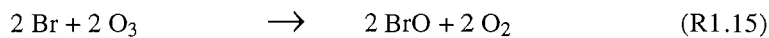
Die bis in die Stratosphäre transportierten Bromverbindungen werden dort nahezu vollständig durch kurzwellige Strahlung (185 nm bis 210 nm) unter Abgabe von Bromatomen gespalten (Tabelle 1.1). Dieser Abbau ist deutlich an den in Tabelle 1.1 gegebenen Konzentrationen zu erkennen. Die troposphärischen Konzentrationen liegen bis zu einer Größenordnung über den stratosphärischen Konzentrationen. Aufgrund der langen Lebensdauer -zumindest der Halone- sollten sich diese Verbindungen jedoch nahezu homogen in der Atmosphäre verteilen. Die starke Konzentrationsabnahme nach Eintritt in die Stratosphäre ist von daher nur über einen chemischen Abbau zu erklären.

Tabelle 1.1: Konzentrationen von bromhaltigen Quellgasen in der Atmosphäre

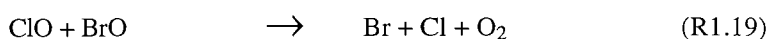
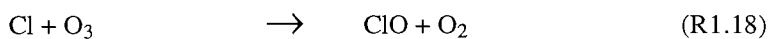
	CF ₃ Br	CF ₂ ClBr	CH ₃ Br
Gesamtquellstärke	210 t Br/Jahr ^a		70000 t Br/Jahr ^a
industrielle Produktion	12551 t/Jahr ^b	20181 t/Jahr ^b	70000 t/Jahr ^c
Lebensdauer	65 Jahre ^d	20 Jahre ^d	1.3 Jahre ^d
troposp. Konzentration	1.7 pptv ^d	2 pptv ^d	10 pptv ^d
stratosp. Konzentration (20 km Höhe)	0.2 pptv ^d	0.4 pptv ^d	

a) Yung et al., 1980, b) McCulloch, 1992, c) Khalil et al., 1993, d) Fabian et al., 1995

Eine der wichtigsten Reaktionen von Bromatomen ist die Bildung von Brommonoxid (BrO) (R1.15), wodurch ein katalytischer Ozonabbauzyklus eingeleitet werden kann (R1.15, 16).



Die Regenerierung der Bromatome kann hierbei sogar in Abwesenheit von Sonnenlicht erfolgen. Die höchsten BrO-Konzentrationen treten jedoch während des Tages auf, während der Nacht ist es nicht nachweisbar [Toohey et al., 1990]. Daher sollte dieser Zyklus (R1.15, 16) während der Polarnacht nur eine untergeordnete Rolle spielen.



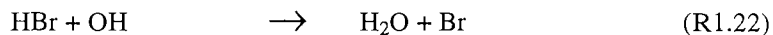
Ein weiterer sehr viel effektiverer katalytischer Zyklus ergibt sich aus der Kopplung von Chlor und Brom (R1.17 bis R1.19). Dieser trägt mit ca. 25 % zum jährlichen Ozonabbau in der Antarktis bei [Solomon et al., 1990].

Im folgenden soll noch auf einige Bromreaktionen eingegangen werden, die nicht unmittelbar zu einem Ozonabbau führen, sondern temporäre Senken für das stratosphärische Brom darstellen.

Die Reaktionen von Bromatomen mit Wasser, Methan und molekularem Wasserstoff sind im Gegensatz zu den analogen Chlorverbindungen (z.B. R1.1) aufgrund der geringen Bildungsenthalpie von HBr endotherm und von daher sehr langsam. HBr wird in der Stratosphäre hauptsächlich durch die Reaktion mit Perhydroxylradikalen (HO_2), Hydroxylradikalen (OH) und Formaldehyd (HCHO) gebildet (R1.20 bis R1.22) [Yung et al., 1980].



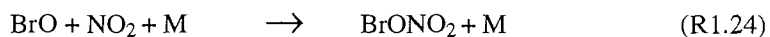
Als Hauptabbaureaktion von HBr ist die Reaktion mit Hydroxylradikalen anzusehen (R1.22) [Yung et al., 1980].



Für die Reaktion von BrO mit HO_2 (R1.21) ist noch ein weiterer Kanal (R1.23) zu diskutieren, der während des Tages die Hauptquelle für stratosphärisches HOBr darstellt [Mellouki et al., 1994].



Bromnitrat (BrONO_2) wird wie die analoge Chlorverbindung aus der Reaktion von BrO mit NO_2 gebildet (R1.24) [Yung et al., 1980].



Verglichen mit dem Homologen Chlor ist die Bildungsgeschwindigkeit der Reservoirverbindungen BrONO_2 und HBr langsamer. Zudem haben diese temporären Senken eine sehr viel kürzere Lebensdauer als die analogen Chlorverbindungen [Danilin & McConnell, 1995], da die Verbindungen sehr schnell photolysiert werden. Damit werden nur etwa 50 % des Gesamtbromgehaltes in diese Reservoirverbindungen eingebunden (Chlor: 95 % bis 99 %). Brom liegt also in der Stratosphäre zu einem großen Teil in

aktivierter Form vor und beeinflusst trotz der geringen Konzentration so die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre.

In Abbildung 1.2 sind die wichtigsten Bromreaktionen nochmals schematisch dargestellt. Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über die stratosphärischen Konzentrationen anorganischer Bromverbindungen. Ein Großteil dieser Konzentrationen ist aus Modellrechnungen abgeschätzt worden, da noch keine Feldmessungen vorliegen. Bislang sind nur HBr, HOBr und BrO quantifiziert worden. Diese Verbindungen werden in der Stratosphäre mittels ballon-, flugzeug- oder bodengestützter Spektroskopie (fernes Infrarot bzw. UV-VIS) detektiert. Die ballongetragenen Messungen können im Gegensatz zu den bodengestützten eine Höhengauflösung liefern, während die letzteren den Vorteil haben, daß sie in der Regel kontinuierlich betrieben werden können.

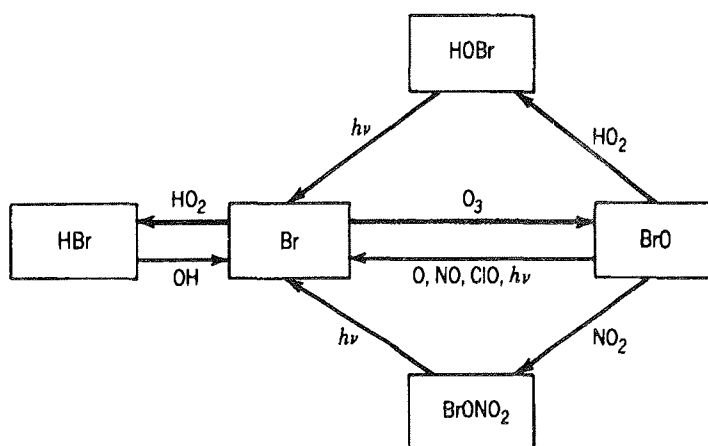


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der wichtigsten Bromreaktionen in der Stratosphäre nach Finlayson-Pitts & Pitts, 1986

Ein Vergleich der Konzentrationen am Tage und in der Nacht zeigt große Unterschiede in der Verteilung des Gesamtbromgehaltes. Während des Tages ist BrO die Hauptbromverbindung im Gegensatz zum Chlor, bei dem Chlorwasserstoff (HCl) und Chlornitrat (ClONO₂) die häufigsten Verbindungen darstellen. Während der Nacht jedoch wird BrO in die Reservoirsubstanzen BrONO₂ (R1.24) und Bromchlorid (BrCl) (R1.25) überführt und ist somit nicht mehr nachweisbar [Toohy et al., 1990].



Modellrechnungen zeigten jedoch, daß das Hauptbromreservoir während der Nacht das HOBr sein sollte. Die heterogene Hydrolyse von BrONO₂ (R1.26) an Aerosolen und polaren stratosphärischen Wolken ist schnell, und verläuft sogar in mittleren Breiten nahezu quantitativ [Danilin & McConnell, 1995].



Durch eine schnellere Photolyse von HOBr verglichen mit BrONO₂ können bei wiederkehrender Sonneneinstrahlung Bromatome gebildet werden, die einen verstärkten Ozonabbau einleiten.

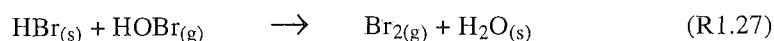
Tabelle 1.2: Stratosphärische Konzentrationen anorganischer Bromverbindungen

Verbindung	Tag		Nacht	
	Konzentration	Quelle	Konzentration	Quelle
HBr	4 - 15 pptv ^a	Feld	0.1 - 8 pptv ^c	Feld
BrONO ₂	1 pptv ^b	Modell	0.001 - 10 pptv ^b	Modell
BrCl	0.2 pptv ^b	Modell	1 pptv ^b	Modell
HOBr	0 - 20 pptv ^c	Feld	0 - 30 pptv ^c	Feld
BrO	8 pptv ^d	Feld	nicht nachweisbar ^d	Feld
Br ₂	0.01 pptv ^b	Modell	0.05 - 0.1 pptv ^b	Modell

'Feld': Konzentration wurde gemessen; 'Modell': Konzentration wurde in Modellrechnungen abgeschätzt

a) Traub et al., 1992, b) Danilin & McConnell, 1995, c) Johnson et al., 1995, d) Toohy et al., 1990.

Aufgrund der geringeren Konzentrationen der Reservoirverbindungen des Broms verglichen mit denen des Chlors sind heterogene Reaktionen dieser Spezies von untergeordneter Bedeutung. Erste Untersuchungen von BrONO₂ (R1.26), HBr und HOBr (R1.27) auf Eis- und Schwefelsäureoberflächen zeigen aber, daß diese Verbindungen prinzipiell die gleichen Reaktionen eingehen wie ihre Chloranalogen, wobei die Umsetzung zu den Produkten sogar schneller und quantitativer verläuft [Hanson & Ravishankara, 1995 und dort gegebene Referenzen].



Modellrechnungen ergaben, daß heterogen aktiviertem Brom ein Anteil bis zu etwa 3 % am Ozonabbau im polaren Frühjahr zukommt [Olbertz et al., 1995]. Auf Schwefelsäureaerosolen verlaufen diese Reaktionen sehr viel effektiver als die analogen Chlorreaktionen. Daraus ergibt sich, daß gerade in mittleren Breiten diese Reaktionen einen Anteil von etwa 30 % am Ozonabbau haben [Danilin & McConnell, 1995]. Da die Brombelastung der Atmosphäre noch weiter ansteigt [Fabian et al., 1995], kann erwartet werden, daß auch der Anteil von heterogen an Schwefelsäureaerosolen aktiviertem Brom zunimmt und so zu einer Verstärkung des Ozonabbaus in mittleren Breiten führt.

1.3 Stratosphärische Oberflächen

Eine heterogene Reaktion ist definiert als eine Reaktion, an der zwei unterschiedliche Phasen beteiligt sind. Reaktionen zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase finden in der Stratosphäre an Schwefelsäurepartikeln statt, die als sogenanntes Hintergrund-aerosol stets vorhanden sind. Bei einer Erhöhung dieses Hintergrundaerosols durch Vulkanausbrüche können heterogene Reaktionen verstärkt auftreten.

In den Polargebieten sinkt die Temperatur während des Winters so stark ab, daß Wasser (H_2O), Schwefelsäure (H_2SO_4) und HONO_2 auskristallisieren. Die festen Teilchen bilden dann die polaren stratosphärischen Wolken (PSC), die vermutlich aus einer ternären Lösung von H_2O , HONO_2 und H_2SO_4 (PSC Typ I) [Toon & Tolbert, 1995] oder aus Eis (PSC Typ II) [Crutzen & Arnold, 1986] bestehen. Bei Temperaturen unterhalb 195 K bildet sich PSC Typ I, während PSC Typ II erst bei Temperaturen unterhalb 187 K auszukristallisieren beginnt [Turco et al., 1989].

Die Existenz der PSC Typ II ist schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Anhand von Modellrechnungen postulierten Crutzen und Arnold 1986 PSC vom Typ I [Crutzen & Arnold, 1986]. Durch heterogene Reaktionen von N_2O_5 und ClONO_2 wird HONO_2 (R1.5 bis R1.9) gebildet, welches dann zusammen mit H_2O zu PSC Typ I kondensiert. Dieser Bildungsmechanismus und die genaue Zusammensetzung ist jedoch immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Da Schwefelsäure stets als Aerosol in der Stratosphäre vorhanden ist und HONO_2 , wie in Laborexperimenten gezeigt wurde, in die feste Phase eingebunden wird, lag es nahe zu vermuten, daß diese beiden Verbindungen an der Bildung von PSC Typ I beteiligt sind. Diese Vermutung wurde weiterhin durch die Denoxifizierung der polaren Stratosphäre im Winter unterstützt. Die Bestimmung von Phasendiagrammen ergab, daß unter stratosphärischen Bedingungen das Salpetersäuretrihydrat (NitricAcidTrihydrate, NAT) [Hanson & Mauersberger, 1988], sowie das Schwefelsäuretetrahydrat (SulfuricAcidTetrahydrate, SAT) [Anthony et al., 1995] thermodynamisch stabil sind.

Der gegenwärtige Stand der Forschung ergibt, daß zum einen die Schwefelsäureaerosole bei sinkender Temperatur Wasser und HONO_2 aufnehmen können und somit eine ternäre

Lösung bilden, die bei entsprechenden Temperaturen als PSC gefriert. Andererseits ist es auch möglich, daß die Aerosole bei ausreichend tiefen Temperaturen fest werden und als Kondensationskeime für PSC dienen.

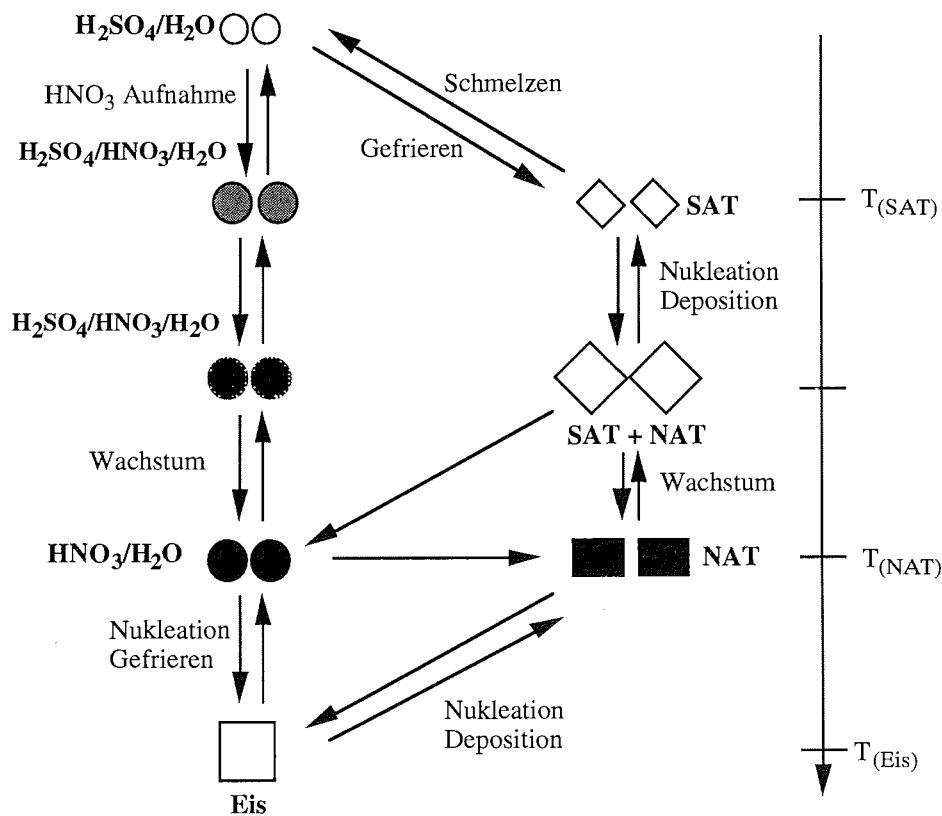


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Bildung von PSC nach Tabazadeh et al., 1994

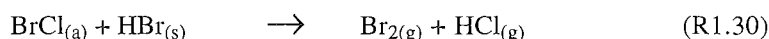
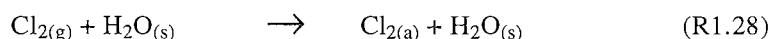
In Abbildung 1.3 sind diese Vorgänge nochmals schematisch dargestellt. Dieses Modell wird durch eine FTIR-Messung einer PSC-Wolke unterstützt. Die Auswertung der Spektren zeigte, daß sich diese mit einer ternären Lösung bestehend aus H_2O , H_2SO_4 und HONO_2 reproduzieren lassen [Toon & Tolbert, 1995]. Auch konnten mittels LIDAR-Messungen während 'PSC-Ereignissen' flüssige und feste Teilchen verschiedener Größe beobachtet werden, wobei für die unterschiedlichen Partikel jeweils eine starke Korrelation mit der Temperatur der Stratosphäre festzustellen ist [Stein, 1995].

1.4 Laboruntersuchungen heterogener Reaktionen

Um den Einfluß heterogener Reaktionen auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre abschätzen zu können, werden diese in stratosphärische Modelle implementiert. Dazu sind aussagekräftige kinetische Parameter dieser Reaktionen unerlässlich. Die benötigten Daten können in Laboruntersuchungen in Form von Aufnahmekoeffizienten (uptake coefficients) bzw. Reaktionswahrscheinlichkeiten (reaction probabilities) erhalten werden. Die Größen geben den Anteil der mit der Oberfläche stoßenden Gasmoleküle an, der an der Oberfläche adsorbiert bzw. reagiert. Bei Kenntnis des Verhältnisses von Gesamtoberfläche der Partikel zu Volumen des Luftpaketes können aus diesen Größen kinetische Daten berechnet werden [Turco et al., 1989].

Die Aufnahmekoeffizienten der Spezies, die in die heterogenen Reaktionen in der polaren Stratosphäre involviert sind (R1.5 bis R1.9), sowie die einer Reihe anderer Spurengase (z.B. HBr, BrONO₂, NO, NO₂, O₃, Cl₂), sind inzwischen Gegenstand intensiver Forschung. Das Verhalten dieser Spezies wurde in einem Temperaturbereich von etwa 180 K bis 220 K auf den verschiedensten Oberflächen wie z.B. Eis, NAT und Schwefelsäure mit unterschiedlichem Wasseranteil untersucht [DeMoore et al., 1994]. Daraus ergab sich, daß sich diese Spezies prinzipiell nach ihren Moleküleigenschaften in zwei Kategorien aufteilen lassen.

Substanzen, die aufgrund ihrer Moleküleigenschaften auf Oberflächen nicht zur Dissoziation neigen wie z.B. O₃, NO, NO₂, Cl₂ haben sehr kleine Aufnahmekoeffizienten im Bereich von $1 \cdot 10^{-6} \leq \gamma \leq 1 \cdot 10^{-3}$. Die Aufnahme dieser Spezies auf die Oberfläche kann jedoch bei Anwesenheit eines potentiellen Reaktionspartners um Größenordnungen erhöht werden (reactive uptake). Chlor (R1.28) zeigt z.B. auf einer Eisoberfläche einen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma < 7 \cdot 10^{-4}$ [Hanson & Ravishankara, 1992]. In Anwesenheit von HBr (R1.29,30) ist die Aufnahme auf die Eisoberfläche mit $\gamma \sim 0.2$ um einen Faktor 10^3 erhöht [Hanson & Ravishankara, 1992].

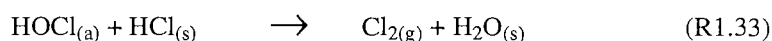
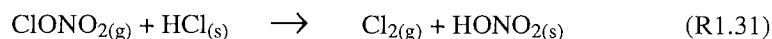


Spezies, die auf der Oberfläche dissoziieren können, wie z.B. HCl, HBr, ClONO₂ zeigen relativ hohe Aufnahmekoeffizienten von etwa $1 \cdot 10^{-4} \leq \gamma \leq 1$, wobei die Adsorption auf einer Eisoberfläche mit den höchsten Aufnahmeraten im Bereich von $\gamma = 1 \cdot 10^{-2}$ bis $\gamma = 1$ erfolgt. Für die Adsorption auf Salpetersäure/Wasser- und Schwefelsäure/Wasser-Oberflächen werden in der Regel niedrigere Aufnahmekoeffizienten gemessen. Gerade hierbei ist festzustellen, daß die Adsorption der Spezies eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt der Oberflächen zeigt. So wird z.B. für die Aufnahme

von ClONO_2 auf einer wasserreichen NAT-Oberfläche ein Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$ bestimmt [Abbatt & Molina, 1992], während auf einer salpetersäurereichen NAT-Oberfläche die Aufnahme mit einem Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$ erfolgt [Abbatt & Molina, 1992]. Die Aufnahme der dissoziierenden Spezies auf eine NAT- bzw. Schwefelsäureoberfläche kann ebenfalls durch die Anwesenheit eines potentiellen Reaktionspartners erhöht werden. So beträgt der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf einer NAT-Oberfläche in Anwesenheit von Chlorwasserstoff $\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$ [Hanson & Ravishankara, 1991], während er auf einer reinen NAT-Oberfläche einen Wert von $\gamma = 6 \cdot 10^{-4}$ besitzt [Hanson & Ravishankara, 1991]. Auf einer reinen Eisoberfläche, auf der die Aufnahme relativ hoch ist, wirkt sich die Anwesenheit eines Reaktionspartners nicht so stark aus. Während z.B. N_2O_5 auf einer Eisoberfläche einen Aufnahmekoeffizienten von $\gamma = 0.13$ zeigt [Hanson & Ravishankara, 1992a], ergibt sich bei Anwesenheit von HCl ein Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 0.27$ [Leu, 1988].

Von besonderem Interesse sind bei der Bestimmung quantitativer Daten die Ermittlung der Aufnahmekoeffizienten der Halogenwasserstoffe, da deren Konzentration auf der Oberfläche einen entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion hat. Die Halogenwasserstoffe zeigen auf Eis- und NAT-Oberflächen hohe Aufnahmekoeffizienten zwischen $0.1 \leq \gamma \leq 1$ [DeMoore et al., 1994]. Auf Schwefelsäureaerosolen jedoch ist eine starke Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten von der Schwefelsäurekonzentration festzustellen. Mit zunehmendem Anteil an H_2SO_4 und somit abnehmender Wasserkonzentration ist eine starke Verminderung der Aufnahme an Halogenwasserstoffen zu beobachten [Saastad, 1995].

Hieraus zeigt sich, daß bei der korrekten Bestimmung von Aufnahmeraten eine Reihe von Faktoren berücksichtigt werden müssen. Die Beschaffenheit der Oberfläche sowie die relative Feuchte können einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionen ausüben. Um diese Einflüsse richtig beurteilen zu können, müssen detaillierte Informationen über die ablaufenden Reaktionen bekannt sein. Dazu ist es gleichermaßen notwendig, den Mechanismus der heterogenen Reaktionen zu kennen (z.B. Langmuir-Rideal oder Langmuir-Hinshelwood), wie auch zu wissen, in welcher Form die Reaktionspartner auf der Oberfläche vorliegen. Eine Dissoziation in Ionen kann z.B. Hinweise auf bestimmte Zwischenprodukte und Mechanismen liefern. Weiterhin sollten Informationen über den Einfluß der Oberflächen auf diese Mechanismen vorliegen. Diese Fragestellungen werden zur Zeit verstärkt behandelt und erste Ergebnisse sind verfügbar. So verläuft die Reaktion von ClONO_2 und HCl auf einer NAT-Oberfläche wahrscheinlich in einem Schritt (R1.31), während sie auf einer reinen Eisoberfläche über einen Zweischnittmechanismus abläuft (R1.32,33) [Hanson & Ravishankara, 1992a].



Mechanistische Informationen dieser Art stehen zur Zeit kaum zur Verfügung. Sie sind jedoch unerlässlich, um die in der Atmosphäre ablaufenden Vorgänge vollständig zu verstehen.

1.5 Zielsetzung

Der Einfluß, den die heterogenen Reaktionen der Bromkomponenten auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre ausüben, ist erst in den letzten Jahren deutlicher geworden. Daher sind über diese Reaktionen bei weitem weniger Daten verfügbar als zu den analogen Reaktionen des Chlors. Weiterhin fehlen zur Zeit noch grundlegende mechanistische Informationen bezüglich heterogener Reaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher einige zentrale heterogene Reaktionen von HBr studiert werden. Dafür wurden die Reaktionssysteme $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{NAT}$ ausgewählt, die aus folgenden Gründen wichtig erscheinen:

- Durch die Reaktion von N_2O_5 mit HCl werden zwei NO_x -Moleküle aus der Stratosphäre entfernt, gleichzeitig findet eine Chloraktivierung statt. Eine analoge Reaktion des Broms könnte ebenfalls von Bedeutung sein.
- In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Aufnahmerate von N_2O_5 auf einer NAT-Oberfläche durch die Anwesenheit von HBr etwa um den Faktor 5 verstärkt wird [Hanson & Ravishankara, 1992].
- Informationen über die Produkte dieses Reaktionssystems lagen noch nicht vor.

Um die hieraus resultierenden Fragestellungen zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Ziele verfolgt:

- Der Aufbau eines Experimentes mit dem gleichzeitig die Gasphase und die feste Phase untersucht werden kann, um möglichst alle Zwischenprodukte und Produkte zu detektieren.
- Die spektroskopische Charakterisierung der Einzelkomponenten unter den experimentellen Bedingungen, die während der Untersuchung der Reaktionen vorlagen.
- Die Untersuchung von jeweils zwei Komponenten des Reaktionssystems, um den Einfluß der Oberfläche und der Einzelkomponenten auf die Reaktion zu beobachten. Hierbei lag ein Schwerpunkt auf dem System HONO_2/HBr , da HONO_2 zum einen Hydrolyseprodukt des N_2O_5 und zum anderen ein Bestandteil des Salpetersäuretrihydrats (NAT) ist. Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung

des Systems $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}$, um mechanistische Informationen bezüglich des unten genannten Reaktionssystems zu erhalten.

- Untersuchung der ternären Systeme $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{Eis}$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{NAT}$ im Hinblick auf Reaktionsprodukte, den Mechanismus der Reaktion und den Einfluß der Oberfläche.

Damit kann ein wichtiger Beitrag zur heterogenen Chemie von Bromverbindungen geleistet werden. Weiterhin ist zu erwarten, daß sich die hier gemachten mechanistischen Beobachtungen auf das chloranaloge System übertragen lassen, so daß sich für dieses System ebenfalls nützliche Informationen ergeben.

2. Experimenteller Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen (HBr, HONO₂, N₂O₅, H₂O) sowie ein Großteil der möglichen Produkte, die aus den Reaktionen dieser Verbindungen entstehen, besitzen im infraroten Spektralbereich ($\tilde{\nu} = 10^2 \text{ cm}^{-1} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$) charakteristische Absorptionsbanden. Daher wurde als Detektionsmethode die FTIR-Spektroskopie (FourierTransformations-InfraRot) gewählt, mit der eine Identifizierung aller Spezies mit IR-aktiven Schwingungen möglich war. Ein Vorteil der FTIR-Spektroskopie liegt in der geringen Energie der zur Analyse benutzten IR-Strahlung, womit ein Einfluß auf die untersuchten Reaktionssysteme nahezu ausgeschlossen werden kann. Wie aus dem Lambert-Beer-Gesetz

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon c d \quad (2.1)$$

mit: ε = Absorptionskoeffizient
 A = Absorption
 I_0 = Anfangsintensität
 I = Intensität nach Durchgang durch die Probe
 c = Konzentration der Probe
 d = optische Weglänge

hervorgeht, ist die Absorption proportional zur Konzentration der Probe und zur optischen Weglänge. Bei den Untersuchungen der heterogenen Reaktionen konnten die gasförmigen Komponenten aufgrund von geringen Konzentrationen und einer durch den experimentellen Aufbau bedingten kurzen optischen Weglänge mittels FTIR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Um auch diese Substanzen identifizieren zu können, wurde als weitere Detektionsmethode die Massenspektrometrie eingesetzt.

2.1 Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie

Das zentrale Element eines FTIR-Spektrometers, das Zweistrahlinterferometer nach Michelson (Abb. 2.1), ist schon seit etwa 100 Jahren bekannt. Aber erst mit der Entwicklung der Mikrocomputer vor ca. 25 Jahren konnte sich die FTIR-Spektroskopie zu einer viel genutzten Technik entfalten. Das zentrale Element eines Michelson-Interferometers ist ein Strahlteiler, der das im 45° Winkel einfallende Licht im Idealfall zu 50% auf einen parallel zur optischen Achse feststehenden Spiegel reflektiert und zu 50% auf einen in Richtung der optischen Achse beweglichen Spiegel durchläßt. Beide Teilstrahlen werden an den Spiegeln reflektiert und treffen wieder auf den Strahlteiler, wo sie miteinander interferieren und zum Detektor bzw. zurück zur Quelle gelangen [Griffiths & deHaseth, 1986].

Befinden sich beide Spiegel im gleichen Abstand zum Strahlteiler, so interferieren alle Wellenlängen der Teilstrahlen konstruktiv, die maximale Energie gelangt an den Detektor. Wird der bewegliche Spiegel bezüglich einer Wellenlänge um $\lambda/4$ verschoben, so beträgt der Gangunterschied zwischen den beiden Teilstrahlen $\lambda/2$. Es kommt zu destruktiver Interferenz, die entsprechende Wellenlänge wird ausgelöscht und erreicht den Detektor nicht.

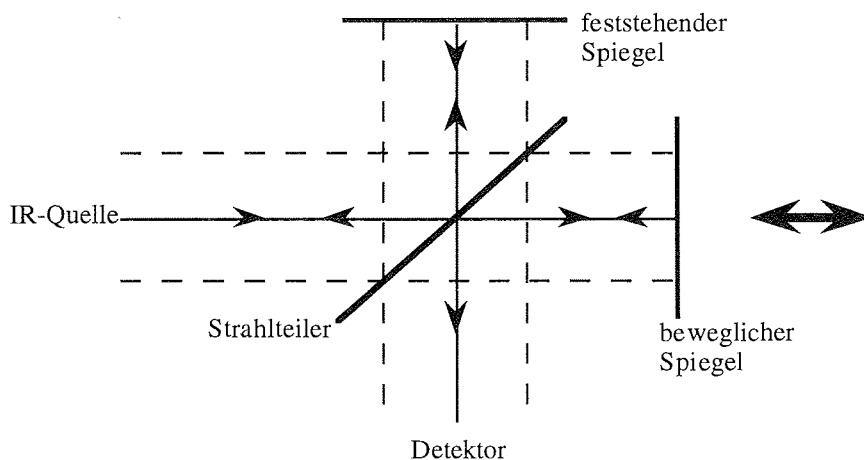


Abbildung 2.1: Strahlengang im Michelson-Interferometer

Durch kontinuierliches Verschieben des Spiegels ergibt sich für je eine Wellenlänge ein Cosinussignal im Detektor, welches beschrieben werden kann durch [Griffiths & deHaseth, 1986]:

$$I(\delta) = 0.5 I(\tilde{\nu}) + 0.5 I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \quad (2.1.1)$$

mit: $I(\delta)$ = Intensität am Detektor
 $I(\tilde{\nu})$ = eingestrahlte Intensität
 δ = Gangunterschied
 $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

Der modulierte Teil des Signals ($I(\delta) = 0.5 I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)$), das sogenannte Interferogramm, wird zur Auswertung der Experimente herangezogen. Unter Berücksichtigung eines wellenlängenabhängigen, gerätespezifischen Korrekturfaktors ergibt sich für eine polychromatische Lichtquelle:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (2.1.2)$$

mit: $B(\tilde{\nu}) = 0.5 H(\tilde{\nu}) I(\tilde{\nu})$
 $H(\tilde{\nu})$ = Korrekturfaktor für Geräteparameter

Alle spektralen Informationen und somit das eigentliche Spektrum sind in dem wellenlängenabhängigen Faktor $B(\tilde{\nu})$ enthalten, der mittels einer Fouriertransformation von $I(\delta)$ berechnet werden kann.

Durch die endliche Auslenkung des Spiegels wird nicht das ganze Signal aufgenommen, sondern nur der Teil, der durch die maximale Spiegelauslenkung definiert ist. Dadurch zeigt das durch Fouriertransformation erhaltene Spektrum verbreiterte Banden (die Verbreiterung ist abhängig von der maximalen Spiegelauslenkung), die von kleinen Seitenbanden umgeben sind. Um zu verhindern, daß diese Seitenbanden kleinere Absorptionsbanden überdecken, wird das Interferogramm mit einer Apodisierungsfunktion gefaltet, durch die eine größere Gewichtung der zentralen Bande erreicht wird. Die Apodisierung kann mit jeder Funktion vorgenommen werden, die bei einer Auslenkung von $\delta = 0$ den Wert 1 besitzt und mit zunehmender Spiegelauslenkung abnimmt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden mit der Happ-Genzel-Funktion apodisiert, die gegeben ist durch [Griffiths & deHaseth, 1986]:

$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{\delta_{\max}}\right) \quad (2.1.3)$$

Aus der Begrenzung der Spiegelauslenkung folgt ebenfalls eine Beschränkung der Auflösung des Spektrums. Für die maximale Auflösung eines FTIR-Spektrometers gilt:

$$\Delta\tilde{\nu}_{max} = 1/\Delta = 2\delta \quad (2.1.4)$$

mit: $\Delta = 1/2\delta =$ maximale Spiegelauslenkung

Die größtmögliche Auflösung ist durch die maximale Spiegelauslenkung gegeben und daher für alle Wellenlängen gleich. Hier liegt ein wesentlicher Vorteil der FTIR-Spektroskopie gegenüber der dispersiven IR-Spektroskopie. Weitere Vorteile ergeben sich z.B. aus der Verwendung von kreisförmigen Blenden und eines daraus resultierenden größeren Strahlungsdurchsatzes als bei herkömmlichen dispersiven Geräten. Auch wird durch die zeitgleiche Vermessung aller Frequenzen eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erreicht.

Für die hier vorgestellten Messungen wurden zwei verschiedene FTIR-Spektrometer verwendet. Es handelte sich dabei einmal um ein Gerät der Firma Bomem, Modell DA3.002. Die maximale Auflösung, die hiermit erreicht werden konnte, betrug 0.002 cm^{-1} . Das zweite FTIR-Spektrometer war ein Gerät der Firma Bruker, Modell IFS 66v. Die maximale Auflösung betrug 0.1 cm^{-1} .

Die Spektren wurden in einem Spektralbereich von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , bzw. 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Strahlungsquelle war in allen Fällen ein auf 1500 K beheizter Globar (Silicium-Carbid-Stab). Als Material für die Fenster, durch die das IR-Licht ausgekoppelt wurde, wurde Kaliumbromid gewählt. Die Strahlteiler bestanden aus Kaliumbromidplatten, die mit Germanium bedampft waren. Die Detektion erfolgte jeweils mittels eines mit flüssigem Stickstoff gekühltem MCT-Detektors (Mercury-Cadmium-Tellurid).

2.2 Quadrupol-Massenspektrometrie

In einem Quadrupol-Massenspektrometer wird eine Massentrennung von Ionen durch ein sich zeitlich änderndes elektrisches Quadrupolfeld erreicht. Dieses Feld wird im Idealfall mittels vier hyperbolischer Stabelektroden mit einem Scheitelabstand von $2r_0$ (Abb. 2.2) erzeugt, wobei sich das Potential Φ_0 aus einer Gleichspannung U und einer hochfrequenten Wechselspannung $V\cos\omega t$ zusammensetzt [March & Hughes, 1989].

$$\Phi_0 = \pm (U - V \cos \omega t) \quad (2.2.1)$$

In der Praxis werden die Hyperbelflächen durch kreiszylindrische Stäbe mit einem Radius von $r = 1.16 \cdot r_0$ angenähert. Werden die erzeugten Ionen in Richtung der Feldachse

eingeschossen, so vollführen sie unter dem Einfluß des Quadrupolfeldes Schwingungen senkrecht zur Feldachse. Die Schwingungsamplituden für ein gegebenes Potential Φ sind massenabhängig, so daß nur solche Massen das Trennfeld ungehindert passieren und zum Detektor gelangen können, deren Schwingungsamplituden kleiner als r_0 sind. Das Quadrupolfeld wirkt demnach als ein Massenfilter. In Abbildung 2.2 ist der prinzipielle Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers gezeigt.

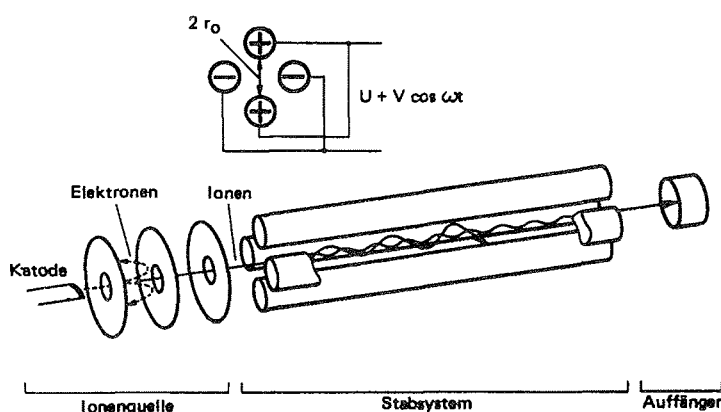


Abbildung 2.2: Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers [Balzers]

Die Trajektorien der Ionen im Quadrupolfeld lassen sich durch die Matthieuschen Differentialgleichungen [Benninghoven et al., 1987] beschreiben. Es ergibt sich, daß die Schwingungsamplituden der jeweiligen Masse durch die angelegte Gleich- und Wechselspannung bestimmt sind und sich in stabile (Schwingungsamplituden kleiner als r_0) und instabile (Schwingungsamplituden größer als r_0) Zonen einteilen lassen. Durch eine kontinuierliche Erhöhung des Potentials können die zu untersuchenden Massen nacheinander abgetastet werden. Das Verhältnis von Gleichspannung U und Wechselspannung V bestimmt dabei die Auflösung $M/\Delta M$ der Massen. Wird die Gleichspannungskomponente auf Null gesetzt, ist es möglich, alle Ionen gleichzeitig zu detektieren und somit den Totaldruck zu bestimmen.

Um zu verhindern, daß bei einer hinreichenden Trennung der höheren Massen im unteren Massenbereich eine unnötig hohe Auflösung erreicht wird, wird in der Praxis das Massenspektrum nicht mit einer konstanten Auflösung $M/\Delta M$, sondern mit einer konstanten Linienbreite ΔM gemessen. Dies kann durch einen zusätzlichen Gleichspannungsbeitrag (Offset) erreicht werden. Der Nachteil hierbei ist jedoch eine Massendiskriminierung für höhere Massen.

Im Vergleich zu herkömmlichen Sektorfeld-Massenspektrometern, die mit einer Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld arbeiten, zeigt das Quadrupol-Massenspektrometer einige Vorteile. Es ist kompakter als Sektorfeldgeräte und kann von daher variabel eingesetzt werden. Die Trennung der Ionen ist unabhängig von deren Einschubenergie. Auch sind elektrische Felder sehr viel besser und genauer zu kontrollieren als magnetische. Werden jedoch hohe Auflösungen oder hohe Empfindlichkeiten gefordert, so ist das Sektorfeld-Gerät vorzuziehen. Weiterhin ist das Quadrupol-Massenspektrometer durch die oben erwähnte Massendiskriminierung nicht für beliebig hohe Massen einsetzbar.

Zur Durchführung der Experimente standen zwei Massenspektrometer zur Verfügung. Es handelte sich dabei einmal um ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG421-4 der Firma Balzers mit einem Stabsystem von 200 mm Länge und einem Stabdurchmesser von 8 mm (Massenbereich 0-512 amu). Zur Ionenerzeugung wurde eine Crossbeam-Elektronenstoß-Ionenquelle mit einstellbarer Elektronenenergie verwendet, wobei in dieser Arbeit mit einem Wert von 70 eV gearbeitet wurde. Detektiert werden konnte wahlweise mit einem in Richtung der Feldachse installierten Faraday-Auffänger oder mit einem SEV (Sekundärelektronenvervielfacher), der senkrecht zur Feldachse montiert war. Zur Vakuumerzeugung wurde ein Pumpstand der Firma Varian bestehend aus einer Membranpumpe MV2 und einer Turbo-Molekular-Pumpe Turbo-V-70LP verwendet.

Das zweite Quadrupol-Massenspektrometer war ein Micromass PC der Firma Fisons. Hier besaßen die Quadrupolstäbe eine Länge von 125 mm und einen Durchmesser von 6.3 mm (Massenbereich 0-200 amu). Als Ionenquelle wurde eine radiale Elektronenstoß-Ionenquelle verwendet, wobei die Elektronenenergie 63 eV betrug. Zur Detektion waren in Richtung der Feldachse ein Faraday-Auffänger und ein Channeltron montiert, die gleichzeitig einsetzbar waren. Das Massenspektrometer wurde mit einem Pumpsystem der Firma Balzers, bestehend aus einer zweistufigen ölgedichteten Drehschieberpumpe DUO 016B und einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe TPU520M evakuiert. Mit beiden Pumpsystemen konnte ein Vakuum besser 10^{-6} mbar erreicht werden.

2.3 Vakuumkammer zur Untersuchung heterogener Reaktionen

Die Untersuchungen der heterogenen Reaktionen wurden bei Temperaturen zwischen 80 K und 200 K durchgeführt, wobei eine zeitgleiche Analyse von Gasphase und fester Phase vorgenommen werden sollte. Dazu wurde eine zylinderförmige Vakuumkammer aus Aluminium konstruiert und angefertigt (Abb. 2.3). Diese wurde an einen handelsüblichen Stickstoff-Bad-Kryostaten der Firma KGW angekoppelt. In der Vakuumkammer befand sich ein Probenträger aus Aluminium (70mm x 34 mm x 5 mm), dessen Oberfläche optisch poliert war. Der Probenträger stand über einen Kupferblock mit dem

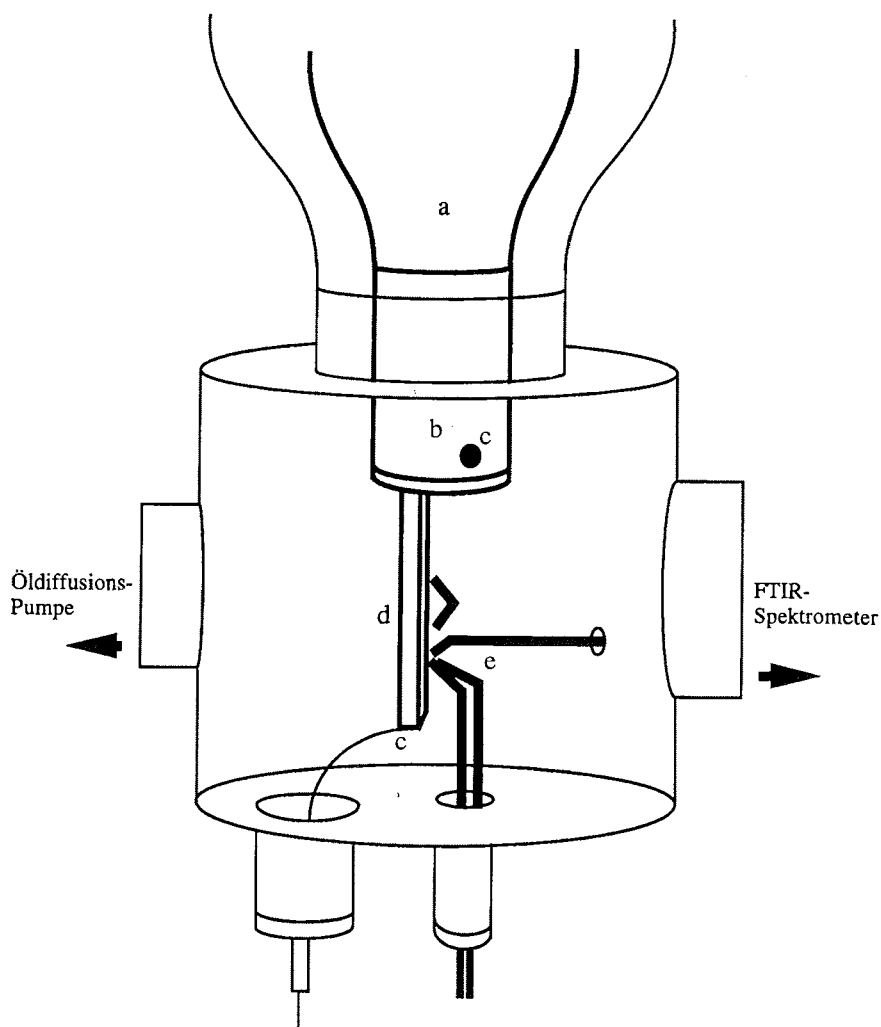
Kältereservoir in thermischem Kontakt. Der Kupferblock war mit Heizdrähten umwickelt und mit einem Platinwiderstand (Pt-100) zur Temperaturmessung versehen. Der aktuelle Temperatur- bzw. Widerstandswert wurde einer Temperaturkontrolleinheit (Lake Shore Cryotronics DRC93C) zugeführt, welche durch Vergleich mit einem eingestellten Temperatursollwert die Heizung steuerte. Damit war ein Temperaturbereich zwischen 80 K und 400 K mit einer Konstanz von 0.5 K erreichbar. Um einen möglichen Temperaturgradienten zwischen dem Kupferblock und dem Probenträger zu kontrollieren, wurde am unteren Ende des Probenträgers ein weiterer Temperaturmeßfühler (Pt-100) montiert, wobei der aktuelle Temperaturwert durch ein Temperaturmeßgerät der Firma KGW (Kryostat TVE 3215) ausgelesen wurde. In der Regel wurde hierbei ein Temperaturgradient von 2 K gemessen.

Die Vakuumkammer konnte mittels eines Pumpstandes der Firma Edwards, bestehend aus einer Öldiffusionspumpe (Diffstak 100) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe (E2M8), auf Drücke besser 10^{-6} mbar evakuiert werden. Zur Druckmessung wurden zwei Ionisationsmeßröhren der Firma Leybold (IE10: Meßbereich 1 mbar bis 10^{-5} mbar, IE21: Meßbereich 10^{-3} mbar bis 10^{-8} mbar) und ein Kapazitätsmanometer (MKS Baratron 0-1 Torr) verwendet.

Die Ankopplung des FTIR-Spektrometers erfolgte über ein parallel zum Probenträger in die Vakuumkammer eingelassenes KBr-Fenster (\varnothing 60 mm, D 8 mm), so daß der IR-Strahl nahezu senkrecht auf den Probenträger auftraf und dort reflektiert wurde. Der Raum zwischen FTIR-Spektrometer und Vakuumkammer wurde mit über einen Adsorptionstrockner (Zander KE30MS-TE) aufbereiteter Luft gespült. Die Spektrenaufnahme erfolgte mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} und einer Mittelung über 100 Scans.

Das Massenspektrometer war mittels Flanschverbindungen und zwei Balgzugschiebern an die Vakuumkammer angeschlossen. In einen der Balgzugschieber konnte eine kreisförmige Blende zur Druckuntersetzung eingesetzt werden. Es standen Blenden zwischen 0.01 mm und 1 mm zur Verfügung, wobei in den meisten Fällen mit der 1 mm-Blende gearbeitet wurde. Mit dieser Blendengröße wurde der bestmögliche Kompromiß zwischen Druckreduzierung und Meßempfindlichkeit erreicht.

In die Bodenplatte der Vakuumkammer waren zwei Kleinflansche mit Rohransatz eingeschraubt. Der eine war mit der Stromdurchführung für die Platinwiderstände versehen. Durch den anderen wurden zwei 200 mm lange Edelstahlrohre (Außendurchmesser 1/8") geführt, die innerhalb der Vakuumkammer auf den Probenträger gerichtet waren und zum Aufdampfen der Substanzen dienten. Eine dritte Aufdampfleitung war in den Mantel der Vakuumkammer eingelassen. Das UV-Fenster konnte bei Bedarf gegen eine vierte Aufdampfleitung aus Teflon ausgetauscht werden. Die Regelung der Gasströme erfolgte jeweils über Nadelventile, die direkt an die Aufdampfleitungen angeschlossen waren. Die auf den Probenträger geleiteten Gase kondensierten dort bei den entsprechenden Temperaturen aus. Die Nadelventile wurden jeweils mit Helium und Argon geeicht, so daß eine genaue Einstellung der Durchflußrate vorgenommen werden konnte.



- a: Reservoir für flüssigen Stickstoff b: Kupferblock mit Heizwicklungen
c: Temperaturmessung und Heizregelung d: Optisch polierte Aluminium-Platte
e: Aufdampfleitungen

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Vakuumkammer (Eigenbau). Die Ankopplung des Massenspektrometers erfolgte über eine Flanschverbindung, die im 90° Winkel zur Kopplung des FTIR-Spektrometers in den Mantel der Vakuumkammer eingelassen war. Der Übersicht halber ist dieses in der Zeichnung nicht dargestellt.

Die Abschätzung der Schichtdicken der präparierten Oberflächen erfolgte unter der Annahme, daß die Ausbildung der Oberfläche kreisförmig über den Durchmesser des Probenträgers erfolgte. Mit einem Durchmesser des Probenträgers von 34 mm und der Annahme, daß 10^{15} Moleküle pro cm^2 kondensieren, konnte bei bekannter Molzahl die Schichtdicke der Oberfläche ermittelt werden.

Die Vakuumkammer wurde so konstruiert, daß die Möglichkeit bestand, eine Photoolyse der Proben vorzunehmen. Dazu war in den Mantel der Vakuumkammer im 15° Winkel ein Quarzfenster eingelassen. Durch einen UV-Spiegel im Inneren der Vakuumkammer konnte das einfallende UV-Licht auf den Probenträger umgelenkt werden. (In Abbildung 2.3 nicht gezeigt.)

Mit Hilfe dieser Apparatur konnten heterogene Reaktionen zwischen der festen und der gasförmigen Phase beobachtet werden. Die simultane Untersuchung der Gasphase mittels Massenspektrometrie und der festen Phase mittels FTIR-Spektroskopie ermöglichte neben einer qualitativen Analyse der Reaktionssysteme eine Bestimmung der entstehenden Produkte sowie Rückschlüsse auf die entsprechenden Mechanismen. Es war jedoch mit diesem experimentellen Aufbau nicht möglich, die gewonnenen Daten zu quantifizieren, d.h. Aufnahmekoeffizienten der hier betrachteten Reaktionen zu ermitteln.

2.4 Gasmischsysteme

Zur Herstellung der Gasmischungen standen drei verschiedene Apparaturen zur Verfügung, die jeweils nach den chemischen Eigenschaften der zu mischenden Gase gewählt wurden. Zwei der Gasmischsysteme waren aus Glas und mit unterschiedlichen Hochvakuumspindelventilen (Teflonspindeln oder Glasspindeln mit Vitondichtungen) bestückt. Das dritte Gasmischsystem bestand aus Edelstahlrohren (Außendurchmesser 6 mm), die über Swagelock-Edelstahlverbindungen und -ventile miteinander verbunden waren. Die Kühlfinger für die Substanzen, Gasflaschen und Kolben wurden mittels Kleinflanschverbindungen an die Gasmischsysteme angeschlossen.

An jeder Gasmischlinie befand sich zur Volumenvergrößerung ein Glaskolben, womit sich für die Edelstahlgasmischlinie ein Volumen von 1.5 l ergab. Die Glasapparaturen besaßen jeweils ein Volumen von 2.2 l. Für Arbeiten mit lichtempfindlichen Substanzen wurden Glasgeräte aus Braunglas verwendet oder die entsprechenden Geräte mit Aluminiumfolie abgedunkelt. Abbildung 2.4 zeigt den experimentellen Aufbau mit Gasmischsystemen und Vakuumkammer.

Zur Herstellung der Gasmischungen wurden die zu untersuchenden Substanzen bis zu dem gewünschten Partialdruck in das auf etwa 10^{-5} mbar evakuierte Gasmischsystem eingelassen und mit einem Edelgas (Argon, Helium) auf etwa 1000 mbar verdünnt. Die Druckmessung und damit auch die Konzentrationsbestimmung erfolgte über Kapazitätsmanometer (MKS Baratron 0-1000 Torr).

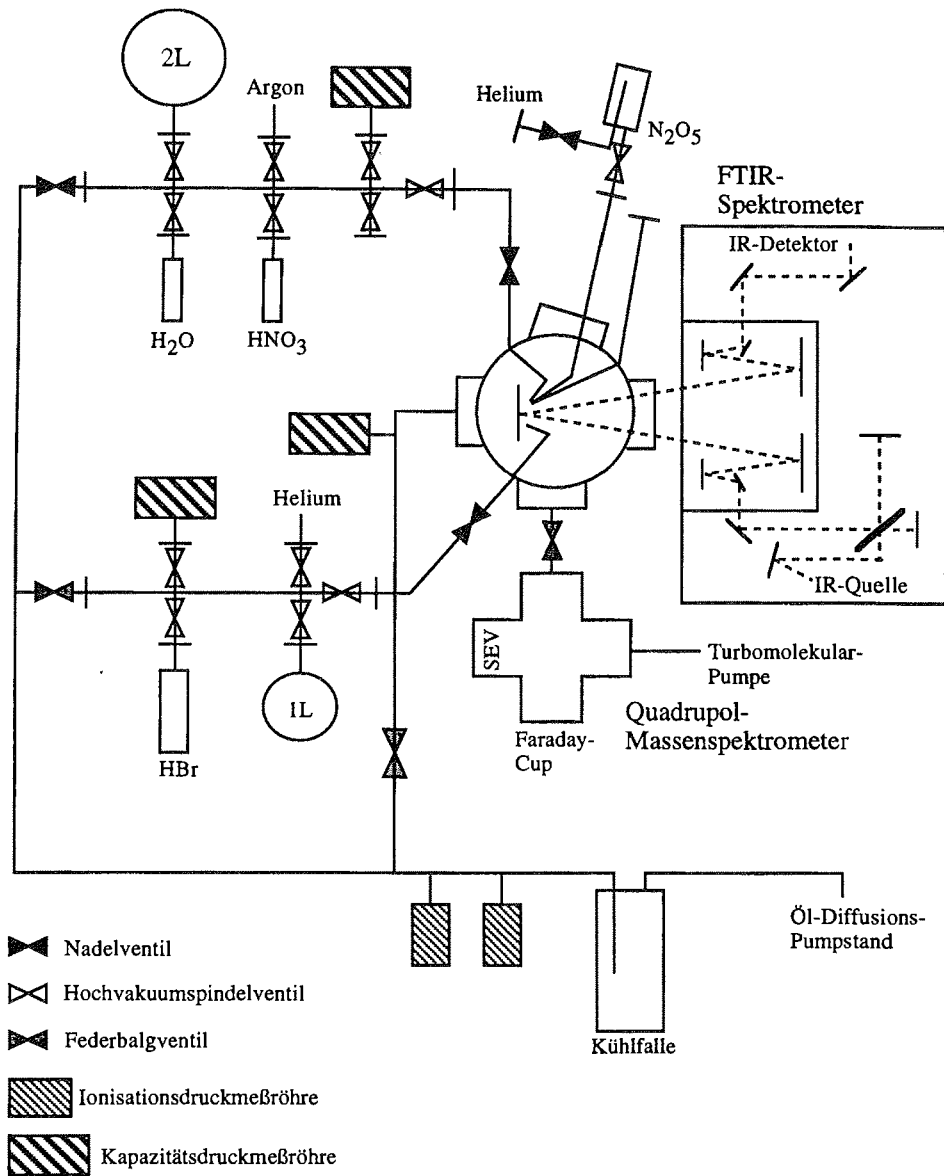


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Gas-mischsysteme und der Vakuumkammer

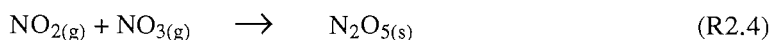
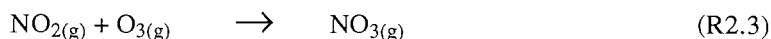
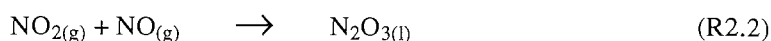
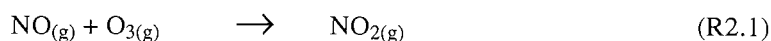
In Tabelle 2.1 sind die verwendeten Substanzen und deren Reinheit aufgeführt. Die Gase wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Das eingesetzte Wasser war durch ein Ionenaustauschersystem der Firma Millipore (Super-Q Water Purification System ZFSQ 23004, Milli-Q-Wasser) gereinigt worden. Salpetersäure wurde vor der Verwendung mit Helium gespült, um leicht flüchtige Stickoxide auszutreiben. Zusätzlich wurde die Salpetersäure und das Wasser vor jedem Experiment durch wiederholtes Ausfrieren und Abpumpen sorgfältig entgast.

Tabelle 2.1: Verwendete Substanzen

Substanz	Reinheit	Hersteller
Argon	4.8 (99.998 %)	Messer Griesheim
Helium	5.0 (99.999 %)	Messer Griesheim
Stickstoff	4.6 (99.996 %)	Messer Griesheim
Sauerstoff	4.5 (99.995 %)	Messer Griesheim
Bromwasserstoff	2.8 (99.8%)	Praxair
Stickstoffmonoxid	2.0 (99.0 %)	Praxair
Salpetersäure	100% rauchend p.a.	Merck

2.5 Synthese von Distickstoffpentoxid

Distickstoffpentoxid wurde durch Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Ozon synthetisiert [Davidson et al., 1978].



Die Synthese wurde in einer Glasapparatur durchgeführt, die aus zwei Kühlfingern und einem zylindrischen Reaktionsvolumen ($V = 2 \text{ l}$) bestand (Abb. 2.5). Alle Ventile, Verbindungen und Zuleitungen bestanden aus PFA (Perfluoracrylat) bzw. aus Teflon. Die Zuleitungen der Reaktionsgase waren über Dreiwegeventile an die Kühlfinger angeschlossen.

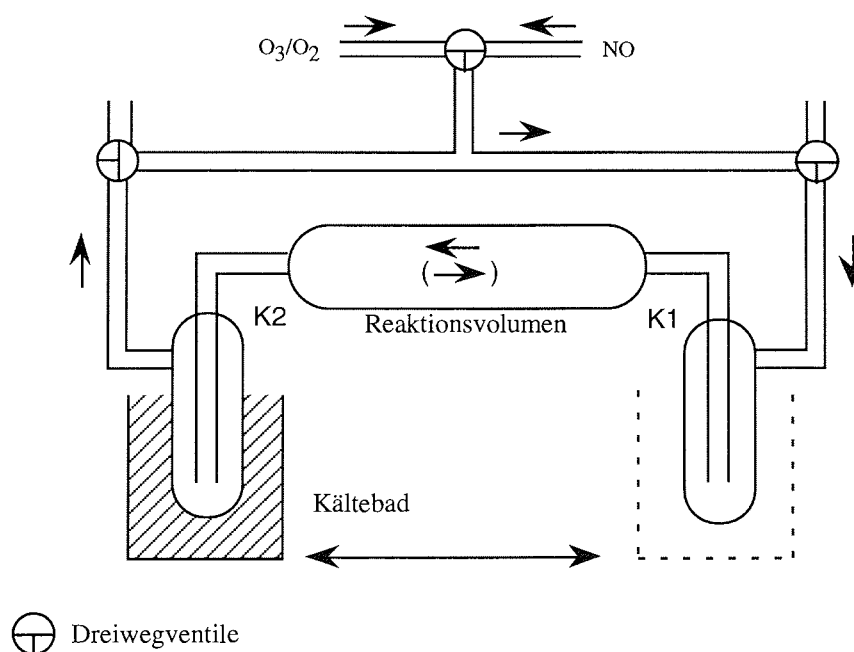


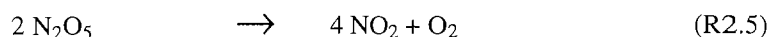
Abbildung 2.5: Apparatur zur N_2O_5 -Synthese

Mit einem Ozongenerator (Sorbus GSG001.2) wurde eine 3%ige Mischung von Ozon in Sauerstoff hergestellt. Ein konstanter Fluß von O_3/O_2 und Stickstoffmonoxid wurde eingestellt und die Gase über zwei Teflonleitungen in die Apparatur eingelassen. Das $\text{NO}/\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemisch reagierte während es den ersten Kühlfinger (K1) und das Reaktionsvolumen passierte. Im zweiten, mittels eines Kältebades (Trockeneis/Ethanol) auf 196 K gekühlten Kühlfinger (K2) kondensierte das Rohprodukt ($\text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{NO}$) aus. Nachdem ca. 10 cm^3 des Rohproduktes in dem zweiten Kühlfinger (K2) kondensiert waren, wurde der Stickstoffmonoxid-Fluß abgestellt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Kältebad unter den anderen Kühlfinger (K1) gebracht und über die Dreiwegventile die Flußrichtung des O_3/O_2 -Gemisches gewechselt. Das Rohprodukt wurde damit unter Weiterreaktion in den anderen Kühlfinger überführt. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis weißes, kristallines Distickstoffpentoxid vorlag. Dieses wurde dann durch wiederholtes Ausfrieren und Abpumpen gereinigt und bei 195 K in der Dunkelheit aufbewahrt.

Zur Durchführung der Experimente wurde der mit N_2O_5 gefüllte Kühlfinger über eine Kleinflanschverbindung direkt an die Teflonleitung der Vakuumkammer angeschlossen (siehe Abb. 2.4). Das N_2O_5 wurde auf den Probenträger gebracht, indem das Kältebad

solange entfernt wurde, bis sich ein Dampfdruck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar eingestellt hatte. In einigen Experimenten wurde durch den mit N_2O_5 befüllten Kühlfinger bei 196 K ein trockener Heliumstrom geleitet, der sich dabei mit N_2O_5 sättigte ($p(N_2O_5) \sim 1 \cdot 10^{-3}$ mbar bei $T = 195$ K [Hanson & Ravishankara, 1991]).

Der Umgang mit Distickstoffpentoxid erfordert besondere Sorgfalt, da es innerhalb weniger Stunden thermisch zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff (R2.5) zerfällt [T. Koch, 1994]. Mit an den Wänden adsorbiertem Wasser erfolgt sehr leicht die Hydrolyse von N_2O_5 zu $HONO_2$ (R2.6) [Wilkins & Hisatsune, 1976].



Vor jedem Experiment wurde N_2O_5 nochmals sorgfältig durch Evakuieren gereinigt und die Reinheit FTIR-spektroskopisch kontrolliert. Etwa alle 7 Tage wurde eine neue Synthese vorgenommen, da sich auch bei 196 K in der Dunkelheit das N_2O_5 langsam zersetzte. Trotz dieser Maßnahmen konnte eine geringe Salpetersäureverunreinigung nicht vermieden werden, da sich N_2O_5 sogar während des Aufdampfens an den Wänden der Aufdampfleitungen zersetzte.

2.6 Gasphasenexperimente

Die Untersuchungen der Gasphasenreaktion von HBr mit $HONO_2$ wurde in einer Gaszelle aus Glas ($V = 927$ ml) durchgeführt, die an das hochauflösende FTIR-Spektrometer angekoppelt war. Die Zelle war mit einem Spiegelsystem nach White versehen (Basislänge 14.5 cm), womit eine optische Weglänge von 2.32 m erreicht wurde. Um photolytisch induzierte Reaktionen ausschliessen zu können, war die Zelle sorgfältig mit Aluminiumfolie abgedunkelt worden. Die benötigten Gasmischungen wurden in den unter 2.4 beschriebenen Gasmischsystemen hergestellt. Die HBr-Gasmischungen wurden über eine Teflonleitung in die Zelle gegeben, während $HONO_2$ -Gasmischungen in Glaskolben abgefüllt wurden, die direkt an die Zelle angekoppelt wurden.

Vor jedem Experiment wurde die Gaszelle mittels einer Öldiffusionspumpe auf einen Druck von kleiner 10^{-5} mbar evakuiert. Eine Mischung von HBr in Helium (30 mbar - 40 mbar Gesamtdruck) wurde vorgelegt und eine Mischung von $HONO_2$ in Argon innerhalb von 15 s zugegeben. Die Mischungsverhältnisse wurden so gewählt, daß sich nach Zugabe von $HONO_2$ Gesamtdrucke von 50 mbar, 100 mbar und 200 mbar ergaben. Die Bestimmung der Partialdrücke von HBr und $HONO_2$ in den Gasmischungen erfolgte über Kapazitätsdruckmeßgeräte (MKS Baratron 0-1000 Torr). Vor Zugabe der $HONO_2$ -Gasmischungen wurde die HBr-Konzentration zweimal im Abstand von 10

min FTIR-spektroskopisch kontrolliert. Ein Vergleich mit berechneten Spektren [E. Becker, 1994] zeigte, daß die spektroskopisch ermittelte nicht signifikant von der manometrisch ermittelten abwich. Bei Zugabe des HONO₂/Argon-Gemisches (t = 0) wurde die Spektrenaufnahme gestartet. Die Auflösung betrug 8 cm⁻¹ und es wurde über 50 Scans gemittelt. Mit dieser Einstellung konnte eine Zeitauflösung von 35 s erreicht werden.

3. Spektroskopische Charakterisierung der an den Reaktionen beteiligten Spezies

Ziel dieser Arbeit war, mechanistische Informationen zu den Reaktionssystemen $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{NAT}$ zu erhalten. Dazu wurden zunächst die Einzelkomponenten FTIR-spektroskopisch untersucht und anhand von Literaturdaten charakterisiert, um zu ermitteln wie sich die Einzelsubstanzen unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen verhalten. Der nächste Schritt in der Analyse dieser Systeme war die Untersuchung von verschiedenen binären Systemen, z.B. Wasser-Salpetersäure und Wasser-Bromwasserstoff. Im folgenden Kapitel werden die Einzelkomponenten und die binären Systeme, die bei den untersuchten ternären Systemen als Oberflächen dienen, vorgestellt.

3.1 Wasser

Zur Herstellung von Eisoberflächen wurde eine Gasmischung bestehend aus Milli-Q-Wasser und Argon ($p(\text{H}_2\text{O}) \approx 20$ mbar, $p_{\text{ges}} \approx 1000$ mbar) bei 80 K auf das Substrat kondensiert. Bei dieser Temperatur kondensiert Wasser auf dem Substrat, während Argon gasförmig bleibt. Die Gesamtmenge an Wasser betrug etwa 0.1 mmol, wobei $1 \cdot 10^{-6}$ mol min^{-1} kondensierten. Bei den Untersuchungen der ternären Systeme wurde ein Kühlfinger mit Milli-Q-Wasser direkt an die Aufdampfleitung angeschlossen und der Dampfdruck von 31.7 mbar bei 298 K [Weast & Astle, 1980] durch Abkühlen auf 223 K auf $1 \cdot 10^{-2}$ mbar herabgesetzt.

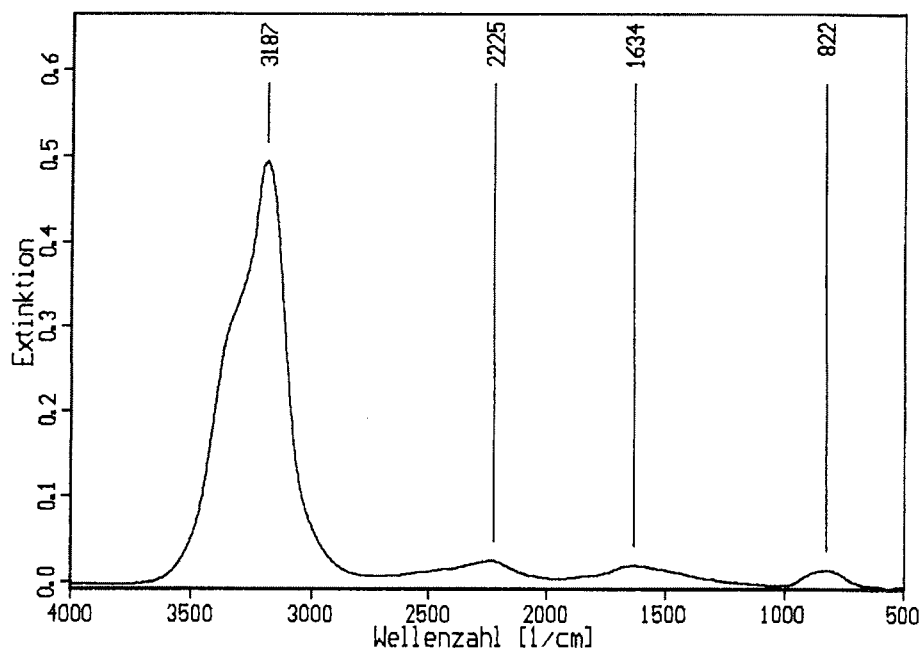
In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit beobachteten Absorptionsbanden von Eis bei einer Temperatur von 165 K und deren Zuordnungen aufgeführt. Abbildung 3.1 zeigt ein FTIR-Spektrum von Eis mit einer Schichtdicke von etwa 3 μm bei einer Temperatur von 165 K.

Bei einer Erhöhung der Temperatur wurde bei etwa 190 K im FTIR-Spektrum das Abdampfen von Wasser beobachtet. Gleichzeitig konnte im Massenspektrum ein Anstieg der Massen-Ladungs-Verhältnisse $m/e = 17$ und $m/e = 18$ beobachtet werden.

Tabelle 3.1: Schwingungsfrequenzen von Eis bei $T = 165\text{ K}$

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 140 K	Zuordnung
ν_1, ν_3	3187 cm^{-1}	3157 cm^{-1}	$\nu\text{ OH}$
$3\nu_L$	2225 cm^{-1}	2235 cm^{-1}	
ν_2	1634 cm^{-1}	1615 cm^{-1}	$\delta\text{ HOH}$
ν_L	822 cm^{-1}		$\tau\text{ HOH}$

a) diese Arbeit, b) Hagen et al., 1981

**Abbildung 3.1:** FTIR-Spektrum von Eis bei $T = 165\text{ K}$ [diese Arbeit]

3.2 Salpetersäure

Salpetersäure wurde ebenfalls aus einer Gasmischung mit Argon ($p(\text{HONO}_2) \approx 20\text{ mbar}$, $p_{\text{ges}} \approx 1000\text{ mbar}$) auf den Probenträger kondensiert. Die Gesamtmenge an HONO_2 betrug dabei ca. $4 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$, wobei $1,3 \cdot 10^{-6}\text{ mol min}^{-1}$ kondensierten.

In Abbildung 3.2 ist ein FTIR-Spektrum von kristalliner HONO_2 bei 160 K dargestellt. Tabelle 3.2 enthält die hier beobachteten Schwingungsfrequenzen von HONO_2 bei 160 K und deren Zuordnungen. Die Schichtdicke beträgt etwa $2 \mu\text{m}$. Verunreinigungen durch verschiedene Stickoxide (NO_2 , NO) wurden FTIR-spektroskopisch detektiert und waren geringer als 5%. Bei Temperaturen über 180 K konnte das Abdampfen der HONO_2 im FTIR-Spektrum beobachtet werden. Im Massenspektrum war gleichzeitig ein Intensitätsanstieg von gasförmiger HONO_2 zu beobachten ($m/e = 30, 46, 62, 63$).

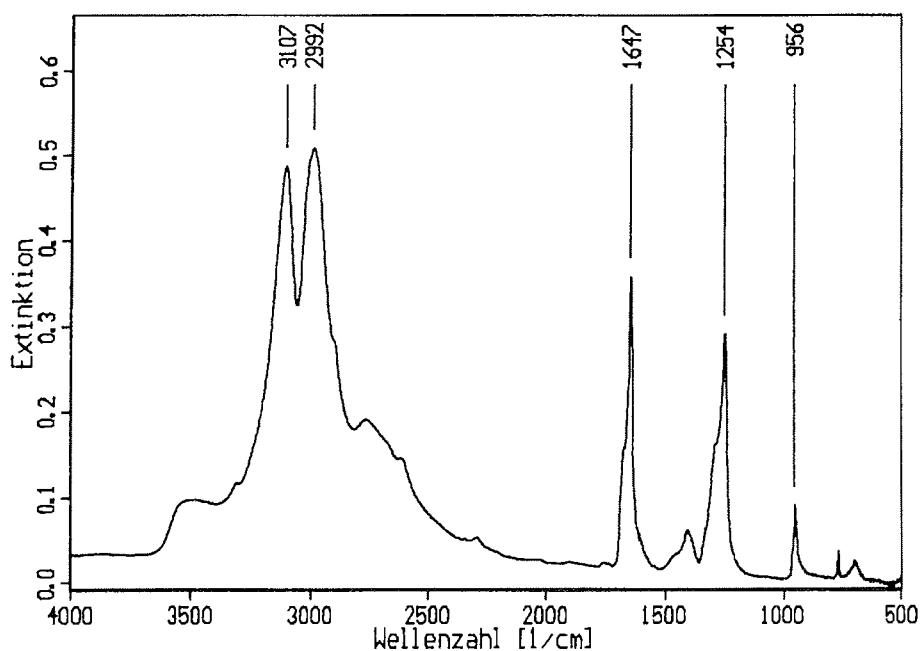


Abbildung 3.2: FTIR-Spektrum von HONO_2 bei $T = 160 \text{ K}$ [diese Arbeit]

HONO_2 kristallisiert in einer monoklinen Form unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [Stern & Mullhaupt, 1960]. Durch diese Ausbildung verringert sich die OH-Bindungsstärke, was durch eine Rotverschiebung der OH-Schwingungsfrequenz zu beobachten ist (siehe Tabelle 3.2 und 4.2). Gleichzeitig wird die NOH-Biegeschwingung zu höheren Energien verschoben, da die Bewegungsfreiheit des Wasserstoffatoms eingeschränkt wird [Chen et al., 1992]. Die Aufspaltung der OH-Schwingungsbande bei 3050 cm^{-1} in ein Dublett wird durch eine unsymmetrische Anordnung der Wasserstoffatome und damit auch der Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen [Stern & Mullhaupt, 1960].

Tabelle 3.2: Schwingungsfrequenzen von HONO₂ bei T = 160 K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 188 K	Zuordnung
ν_1	3050 cm ⁻¹	3060 cm ⁻¹	ν OH
ν_2	1647 cm ⁻¹	1650 cm ⁻¹	ν_{asym} NO ₂
ν_3	1413 cm ⁻¹	1460 cm ⁻¹	δ NOH
ν_4	1254 cm ⁻¹	1339 cm ⁻¹	ν_{sym} NO ₂
ν_6	956 cm ⁻¹	960 cm ⁻¹	ν NO'
ν_8	772 cm ⁻¹	772 cm ⁻¹	γ NO ₂
ν_5	704 cm ⁻¹	704 cm ⁻¹	δ NO ₂

a) diese Arbeit, b) Smith et al., 1991

3.3 Distickstoffpentoxid

Distickstoffpentoxid wurde, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, direkt aus einem Kühlfinger bei 80 K auf den Probenträger aufgebracht.

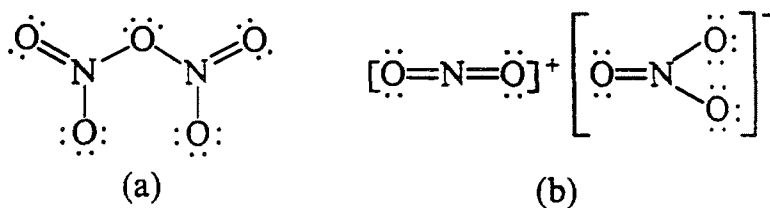


Abbildung 3.3: Struktur von Distickstoffpentoxid a) kovalent b) ionisch [Holleman&Wiberg, 1985]

In der Gasphase liegt N₂O₅ in einer kovalenten Form vor (Abb. 3.3a). Wird N₂O₅ bei tiefen Temperaturen (T < 100 K) kondensiert, bleibt diese kovalente Struktur erhalten. Beim Erwärmen (T > 100 K) geht Distickstoffpentoxid irreversibel in das Nitrylnitrat mit einer ionischen Struktur über (Abb. 3.3b) [Horn et al., 1994], in der das Nitrylnitrat in einer hexagonalen Kristallstruktur vorliegt [Teranishi & Decius, 1954]. Die Einheitszelle wird aus zwei NO₂⁺NO₃⁻-Molekülen gebildet, wobei jedes NO₂⁺-Ion von jeweils 3

NO_3^- -Ionen umgeben ist [T. Koch, 1994]. Diese Umwandlung ist im FTIR-Spektrum deutlich zu erkennen. Die Schwingungen der NO_2 -Gruppen des N_2O_5 und der NON-Bindung (Abb. 3.4 a) verschwinden vollständig, während die Schwingungen des NO_2^+ -Ions und des NO_3^- -Ions mit völlig anderen Bandenlagen zu erkennen sind (Abb. 3.4 b). Aufgrund der hohen Symmetrie des NO_3^- -Ions und der Linearität des NO_2^+ -Ions sind die symmetrischen Streckschwingungen dieser Ionen im Gegensatz zum kovalenten N_2O_5 nicht mehr IR-aktiv und somit sind im FTIR-Spektrum neben einigen Biegeschwingungen nur die asymmetrischen Streckschwingungen zu erkennen.

In den Tabellen 3.3 a und 3.3 b sind die in dieser Arbeit beobachteten Absorptionsbanden der beiden Formen von N_2O_5 aufgeführt. Abbildung 3.4 zeigt FTIR-Spektren der beiden Formen des N_2O_5 bei Temperaturen von 80 K (Abb. 3.4a) und 160 K (Abb. 3.4b).

Tabelle 3.3 a: Schwingungsfrequenzen von kovalentem N_2O_5 bei $T = 80$ K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 93 K	Zuordnung
ν_1	1720 cm^{-1}	1742 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_2$
ν_2	1337 cm^{-1}	1335 cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}} \text{NO}_2$
ν_{12}	1232 cm^{-1}	1245 cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}} \text{NO}_2$
ν_{13}	862 cm^{-1}	853 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NON}$
ν_{14}	724 cm^{-1}	732 cm^{-1}	δNO_2
ν_9	557 cm^{-1}	580 cm^{-1}	ωNO_2

Tabelle 3.3 b: Schwingungsfrequenzen von ionischem N_2O_5 bei $T = 160$ K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 190 K	Zuordnung
$\nu_3 \text{NO}_2^+$	2368 cm^{-1}	2365 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_2^+$
$\nu_1 + \nu_3 \text{NO}_3^-$	1766 cm^{-1}	1765 cm^{-1}	
$\nu_{3a} \text{NO}_3^-$	1373 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_{3b} \text{NO}_3^-$	1285 cm^{-1}	1288 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_2 \text{NO}_3^-$	820 cm^{-1}	819 cm^{-1}	γNO_3^-
$\nu_2 \text{NO}_2^+$	535 cm^{-1}	538 cm^{-1}	δNO_2^+

a) diese Arbeit b) Hisatsune et al., 1962

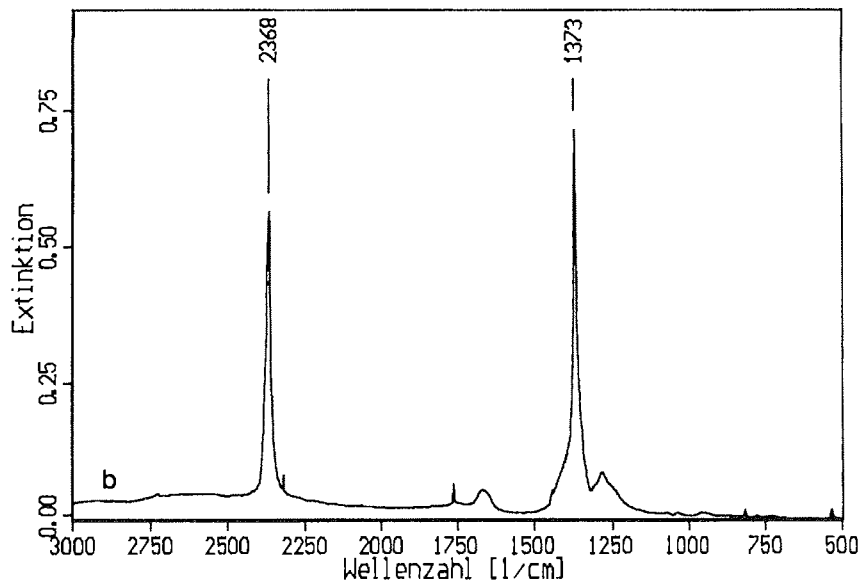
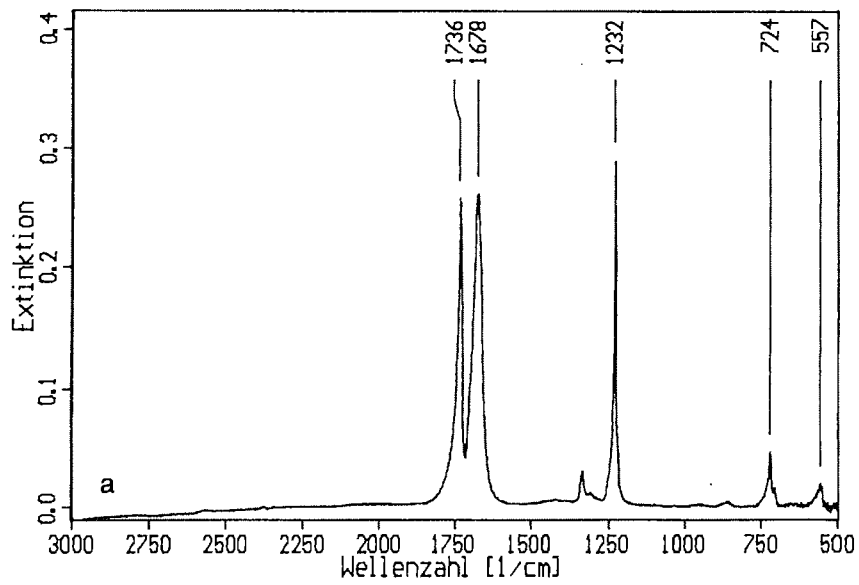


Abbildung 3.4: FTIR-Spektren von N₂O₅ [diese Arbeit]
 a) Kovalente Struktur, T = 80 K, b) Ionische Struktur, T = 160 K

Unter den hier herrschenden experimentellen Bedingungen geht N_2O_5 bei Temperaturen über 200 K in die Gasphase über. Im FTIR-Spektrum wurde bei dieser Temperatur das Verschwinden der Absorptionsbanden der NO_2^+ - und NO_3^- -Ionen beobachtet, während im Massenspektrum ein Anstieg der Massen-Ladungs-Verhältnisse $m/e = 30$ (NO) und $m/e = 46$ (NO_2) zu sehen war. Das Muttermolekül war nicht zu detektieren.

3.4 Bromwasserstoff

Bromwasserstoff besitzt auch bei tiefen Temperaturen einen sehr hohen Dampfdruck ($p_{\text{HBr}}(80\text{ K}) = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p_{\text{HBr}}(100\text{ K}) = 2 \cdot 10^{-3}$ mbar) [Weast & Astle, 1980]. Daher war eine Kondensation auf das Substrat unter den herrschenden experimentellen Bedingungen nur bei Temperaturen unterhalb 85 K möglich. Abbildung 3.5 zeigt ein FTIR-Spektrum von etwa 1 mmol festem HBr bei 80 K.

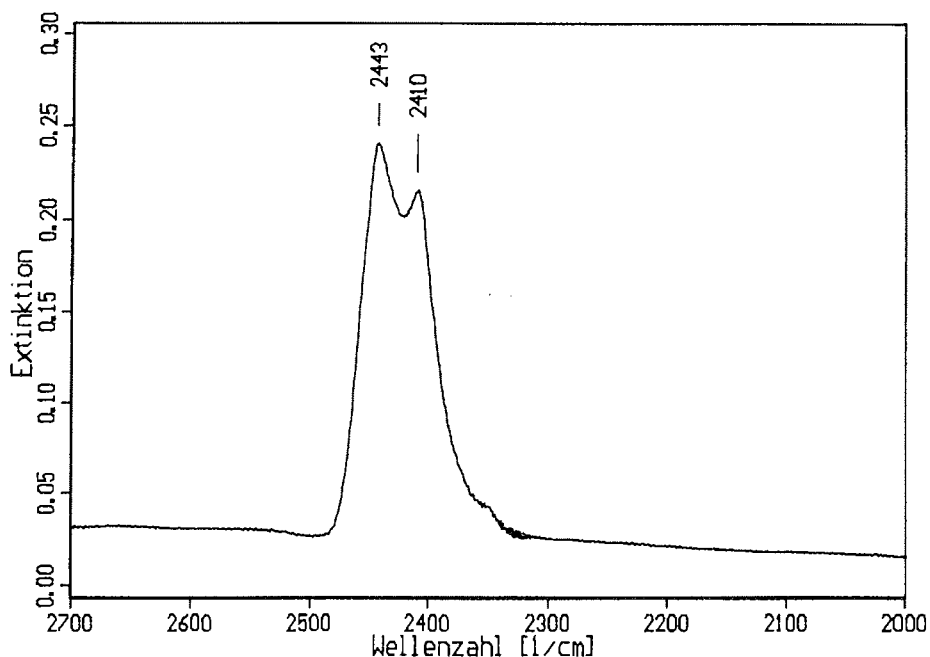


Abbildung 3.5: FTIR-Spektrum von festem HBr bei $T = 80\text{ K}$ [diese Arbeit]

Kondensierter Bromwasserstoff absorbiert im Vergleich zur Gasphase ($\nu_{\text{HBr}} = 2556\text{ cm}^{-1}$) bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (2443 cm^{-1} und 2410 cm^{-1}). Die Aufspaltung in ein Dublett ergibt sich aus einer kettenförmigen Anordnung (Zick-Zack-Kette)

im Festkörper, wobei die einzelnen Bromwasserstoffmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind [Hornig & Osberg, 1955]. Die Ausbildung dieser Wasserstoffbrückenbindungen führt gleichzeitig durch eine Schwächung der H-Br-Bindung zu einer Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz.

Bei Temperaturen über 85 K geht HBr unter den hier herrschenden experimentellen Bedingungen in die Gasphase über. Im Massenspektrum konnten gleichzeitig die Massen-Ladungs-Verhältnisse $m/e = 79, 80, 81$ und 82 beobachtet werden.

3.5 Salpetersäuretrihydrat

In Kapitel 1 wurde erläutert, daß heterogene Reaktionen in der polaren Stratosphäre an polaren stratosphärischen Wolken (PSC) stattfinden und daß diese entweder aus Wasser (Typ II) oder einer ternären Mischung aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser (Typ I) bestehen. Die genaue Zusammensetzung der PSC vom Typ I ist noch nicht bekannt. Es wird jedoch angenommen, daß ein Salpetersäurehydrat involviert ist [Toon & Tolbert, 1995]. Unter stratosphärischen Bedingungen ist das Salpetersäuretrihydrat (NAT) das thermodynamisch stabilste [Hanson & Mauersberger, 1988]. Deshalb wurde als Modelloberfläche für PSC Typ I NAT gewählt.

Die NAT-Oberflächen konnten auf unterschiedliche Weise präpariert werden. Eine Mischung von 50 Gew.% HONO_2 und 50 Gew.% Wasser wurde über ein Nadelventil bei 80 K auf den Probenträger kondensiert. Eine weitere Möglichkeit war, HONO_2 und Wasser aus zwei Kühlfingern gleichzeitig bei 80 K auf das Substrat zu bringen. Es bildete sich jeweils ein amorphes Hydrat, welches beim Erwärmen auf 170 K in ein kristallines Trihydrat, α -NAT (Abbildung 3.6a) überging [Peil et al., 1993]. Bei weiterem Erwärmen auf 175 K wandelte sich das α -NAT in das thermodynamisch stabilere β -NAT (Abbildung 3.6b) um [Koehler et al., 1992, Peil et al., 1993]. In Tabelle 3.5 sind die in dieser Arbeit beobachteten Absorptionsbanden mit den jeweiligen Zuordnungen verzeichnet.

Die Aufspaltung der OH-Absorptionsbande (ν_1, ν_3) in ein Dublett wird durch unterschiedlich koordinierte Wassermoleküle hervorgerufen. Die OH-Streckschwingung bei 3196 cm^{-1} (3206 cm^{-1}) ist auf wasserstoffbrückengebundene Wassermoleküle zurückzuführen, während die OH-Streckschwingung bei 3424 cm^{-1} (3344 cm^{-1}) durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wassermolekül und einem Sauerstoffatom der Nitratgruppe zustande kommt [Smith et al., 1991].

Die Umwandlung des α -NAT in das β -NAT ist im FTIR-Spektrum u.a. durch eine charakteristische Verschiebung der Absorptionbanden der OH-Streckschwingungen gekennzeichnet. Diese Verschiebung wird auf den Übergang des NAT in eine geordnetere und damit stabilere Kristallstruktur zurückgeführt.

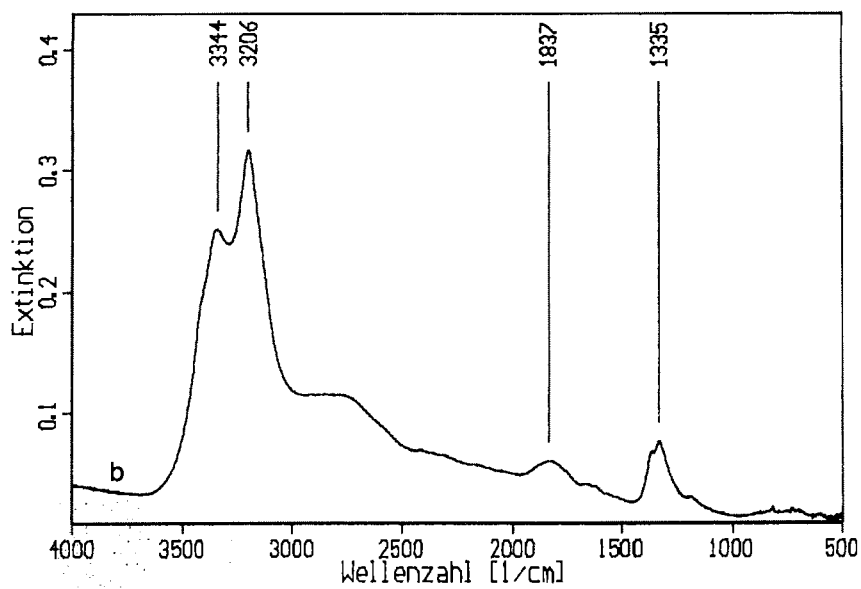
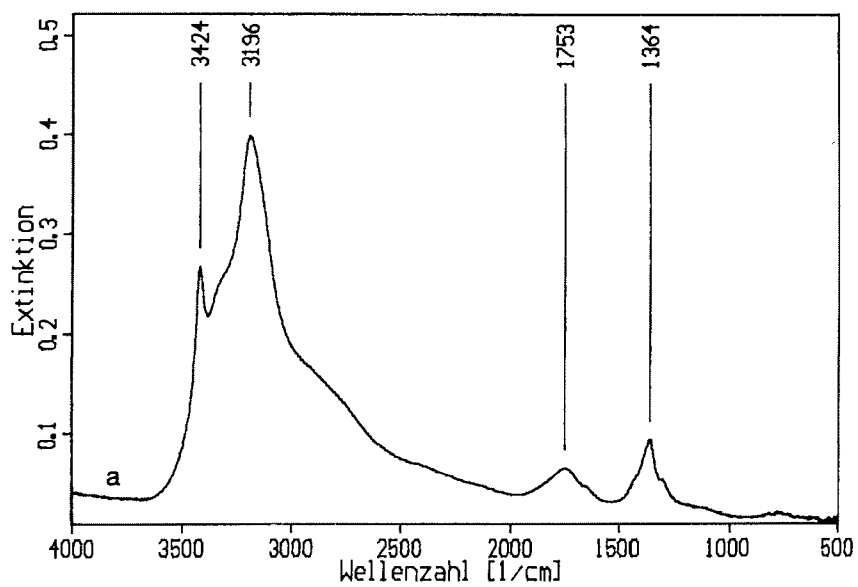


Abbildung 3.6: FTIR-Spektren von NAT [diese Arbeit]
a) α -NAT, $T = 170$ K b) β -NAT, $T = 175$ K

Die Zusammensetzung des Hydrates bleibt jedoch unverändert [Koehler et al., 1992]. Das FTIR-Spektrum wird im weiteren durch H_3O^+ und NO_3^- - Banden charakterisiert. Absorptionsbanden von molekularer HONO_2 (siehe Tabelle 3.2) treten nicht auf. Die Salpetersäure liegt also in NAT vollständig dissoziiert vor.

Tabelle 3.4 a: Schwingungsfrequenzen von α -NAT bei $T = 170$ K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 183 K	Zuordnung
$\nu_{1,3} \text{H}_2\text{O}$	3424 cm^{-1}	3430 cm^{-1}	$\nu \text{ OH}$
$\nu_{1,3} \text{H}_2\text{O}$	3196 cm^{-1}	3215 cm^{-1}	$\nu \text{ OH}$
$\nu_{1,3} \text{H}_3\text{O}^+$	2800 cm^{-1}		$\nu \text{ OH}$
$\nu_4 \text{H}_3\text{O}^+$	1753 cm^{-1}	1760 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}} \text{H}_3\text{O}^+$
$\nu_2 \text{H}_3\text{O}^+$	1045 cm^{-1}		$\delta_{\text{sym}} \text{H}_3\text{O}^+$
$\nu_3 \text{NO}_3^-$	1364 cm^{-1}	1385 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_2 \text{NO}_3^-$	820 cm^{-1}		$\delta_{\text{sym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_4 \text{NO}_3^-$	774 cm^{-1}	750 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$

Tabelle 3.4 b: Schwingungsfrequenzen von β -NAT bei $T = 175$ K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 185 K	Zuordnung
$\nu_{1,3} \text{H}_2\text{O}$	3344 cm^{-1}	3375 cm^{-1}	$\nu \text{ OH}$
$\nu_{1,3} \text{H}_2\text{O}$	3206 cm^{-1}	3220 cm^{-1}	$\nu \text{ OH}$
$\nu_{1,3} \text{H}_3\text{O}^+$	2853 cm^{-1}	2760 cm^{-1}	$\nu \text{ OH}$
$\nu_4 \text{H}_3\text{O}^+$	1837 cm^{-1}	1850 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}} \text{H}_3\text{O}^+$
$\nu_2 \text{H}_3\text{O}^+$	1050 cm^{-1}		$\delta_{\text{sym}} \text{H}_3\text{O}^+$
$\nu_3 \text{NO}_3^-$	1335 cm^{-1}	1375 cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_2 \text{NO}_3^-$	821 cm^{-1}		$\delta_{\text{sym}} \text{NO}_3^-$
$\nu_4 \text{NO}_3^-$	750 cm^{-1}	720 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}} \text{NO}_3^-$

a) diese Arbeit, b) Koehler et al., 1992

Diese Interpretation wird durch eine Kristallstrukturanalyse von NAT unterstützt [Tasler et al., 1975]. NAT kristallisiert in einer orthorhombischen Form, wobei das Gitter aus über Wasserstoffbrückenbindungen spiralförmig verknüpften $\text{H}_7\text{O}_3^+\text{NO}_3^-$ -Einheiten

besteht. Die innere Struktur des $\text{H}_7\text{O}_3^+\text{NO}_3^-$ -Komplexes ist sehr unsymmetrisch. Möglicherweise ist der Übergang des α -NAT in das β -NAT in einer inneren Umstrukturierung des $\text{H}_7\text{O}_3^+\text{NO}_3^-$ -Komplexes zu suchen.

Bei Temperaturen über 175 K konnte im FTIR-Spektrum das Abdampfen von β -NAT beobachtet werden. Gleichzeitig wurde im Massenspektrum eine Intensitätszunahme von HONO_2 und Wasser (m/e 17, 18, 19, 30, 46, 62, 63) beobachtet. Die Gesamtmenge an Wasser war um einen Faktor 6 größer als die der HONO_2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{HONO}_2 = 6/1$). Köhler et al. [1992] bestimmten ein kleineres Verhältnis von 3 bis 4 : 1. In dieser Arbeit wurden jedoch HONO_2 und Wasser nicht in genau stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt, sondern Wasser lag immer in geringem Überschuß vor, so daß es zu einer Einlagerung von zusätzlichem Kristallwasser kommen konnte.

Die NAT-Oberfläche konnte auch aus Distickstoffpentoxid und Wasser hergestellt werden. Dazu wurden die beiden Substanzen, wie oben beschrieben, nacheinander bei 80 K auf den Probenträger aufgedampft. Erwärmen auf etwa 165 K bis 170 K führte über Hydrolyse des N_2O_5 (Anhydrid der Salpetersäure) zu HONO_2 .



Mit drei weiteren Wassermolekülen bildete die entstandene HONO_2 NAT [Peil et al., 1995]. Während der Experimente wurde die Bildung von HONO_2 nicht beobachtet. Daher ist anzunehmen, daß die NAT-Bildung gegenüber der Hydrolyse von N_2O_5 bevorzugt abläuft. Diese Methode wurde bei der Untersuchung der Reaktion von festem N_2O_5 mit gasförmigem HBr auf einer NAT-Oberfläche gewählt, da nichtverbrauchtetes N_2O_5 zur Reaktion mit HBr zur Verfügung stand.

3.6 Bromwasserstoff auf Eis

Um das chemische Verhalten von HBr auf Eis-Oberflächen zu charakterisieren, wurden Eis-Oberflächen, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, präpariert. Eine Gasmischung von HBr in Helium ($[\text{HBr}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) wurde bei 100 K über die Oberfläche geleitet. Anschließend wurde langsam bis auf 170 K erwärmt. Die Gesamtmenge an aufgedampftem HBr betrug dabei $1 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ entsprechend $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol min}^{-1}$.

Auf einer Eisoberfläche bildete HBr bei tiefen Temperaturen ein amorphes Hydrat (Abb. 3.7a), das sich bei Temperaturen über 150 K in das kristalline Monohydrat umwandelte (Abb. 3.7b). In den Spektren zeigten sich Absorptionsbanden von unterschiedlich koordinierten Hydroniumionen. Die für Halogenwasserstoffhydrate charakteristische

Absorption im Energiebereich von 2500 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} wird hierbei durch eine Komplexierung des Hydroniumions mit einem Bromidion hervorgerufen [Delzeit et al., 1993]. Molekularer Bromwasserstoff, der bei 2420 cm^{-1} absorbieren sollte, wurde in den Experimenten nicht beobachtet. HBr liegt daher vollständig dissoziiert vor [Peil et al., 1995]. In Tabelle 3.5 sind die beobachteten Absorptionsbanden des kristallinen Monohydrats sowie deren Zuordnungen aufgeführt.

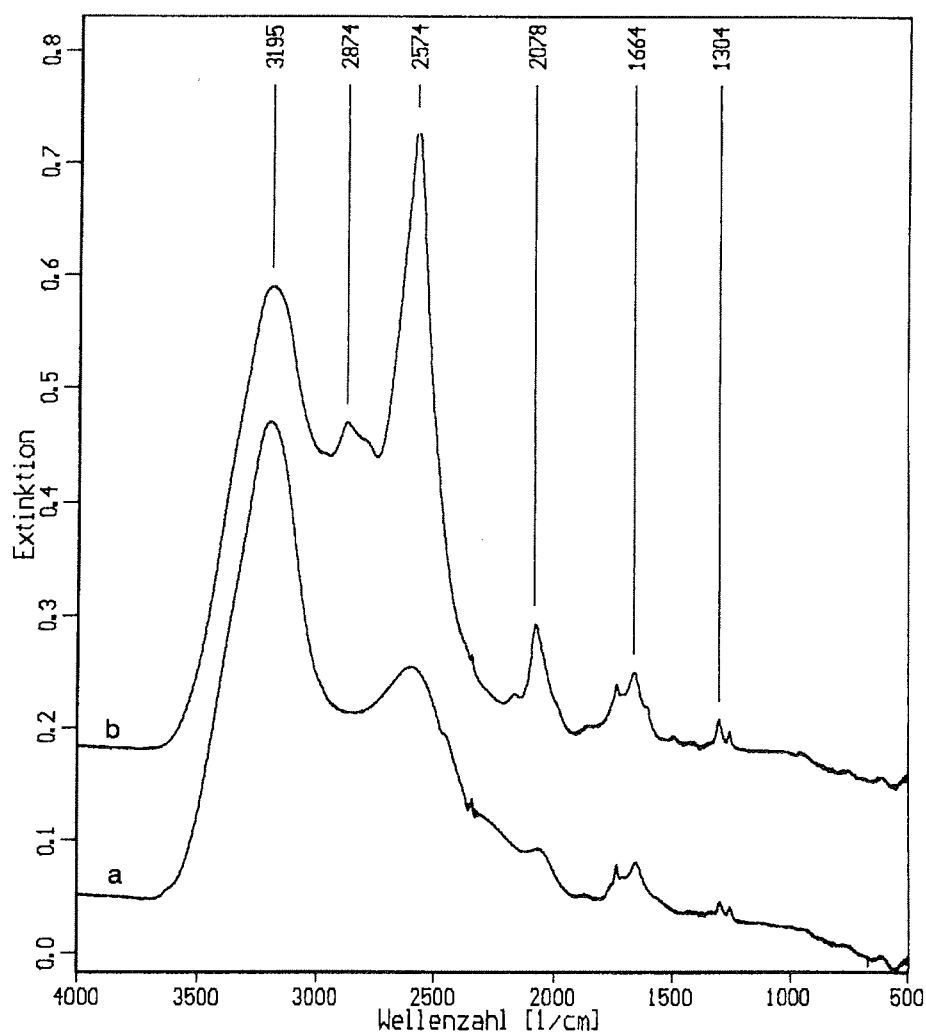


Abbildung 3.7: FTIR-Spektren von HBr auf Eis [diese Arbeit]

a) amorphes Hydrat bei 100 K, b) kristallines Monohydrat bei 150 K

Tabelle 3.5: Schwingungsfrequenzen von kristallinem Bromwasserstoffmonohydrat bei $T = 150\text{ K}$

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b 155 K	Zuordnung
ν_1, ν_3	3195 cm^{-1}	3130 cm^{-1}	$\nu\text{ OH (H}_2\text{O)}$
ν_1, ν_3	2874 cm^{-1}	2870 cm^{-1}	$\nu\text{ H}_3\text{O}^+$
ν_1, ν_3	2574 cm^{-1}	2590 cm^{-1}	$\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{Br}^-$
$\nu_2+\nu_L$	2078 cm^{-1}	2054 cm^{-1}	
ν_4	1737 cm^{-1}	1700 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}}\text{ H}_3\text{O}^+$
ν_4	1664 cm^{-1}	1560 cm^{-1}	$\delta_{\text{asym}}\text{ H}_3\text{O}^+$
ν_2	1304 cm^{-1}		$\delta_{\text{sym}}\text{ H}_3\text{O}^+$
ν_2	1258 cm^{-1}	1080 cm^{-1}	$\delta_{\text{sym}}\text{ H}_3\text{O}^+$

a) diese Arbeit, b) Delzeit et al., 1993

3.7 Bromwasserstoff auf NAT

Um das Verhalten von HBr auf einer NAT-Oberfläche zu untersuchen, wurden α -NAT-Oberflächen, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, präpariert. Über diese wurde eine Gas-mischung von HBr in Helium ($[\text{HBr}] = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mol cm}^{-3}$) bei einer Temperatur von 170 K geleitet. Die Gesamtmenge an HBr betrug dabei $2 \cdot 10^{-2}\text{ mmol}$ entsprechend $1 \cdot 10^{-7}\text{ mol min}^{-1}$.

Weder die Bildung von stöchiometrischen Hydraten, noch molekularer Bromwasserstoff, der bei 2420 cm^{-1} absorbieren sollte, konnten beobachtet werden. Es wurden jedoch zwei Produktbanden bei 2965 cm^{-1} und bei 1266 cm^{-1} detektiert (Abb. 3.8). Diese liegen im Absorptionsbereich der ν_1, ν_3 -Schwingungen und der ν_2 -Schwingung des Hydroniumions (siehe Tabelle 3.6), die zusammen mit der ν_4 -Schwingung ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) die intensivsten Absorptionsbanden des Hydroniumions darstellen [Gilbert & Sheppard, 1973]. Aufgrund der breiten Absorptionsbande des NAT um 1750 cm^{-1} konnte die ν_4 -Schwingung nicht beobachtet werden. Die beobachteten Produktbanden werden somit als ν_1, ν_3 -Schwingung und ν_2 -Schwingung des Hydroniumions interpretiert. HBr liegt von daher auch auf NAT-Oberflächen dissoziiert vor.

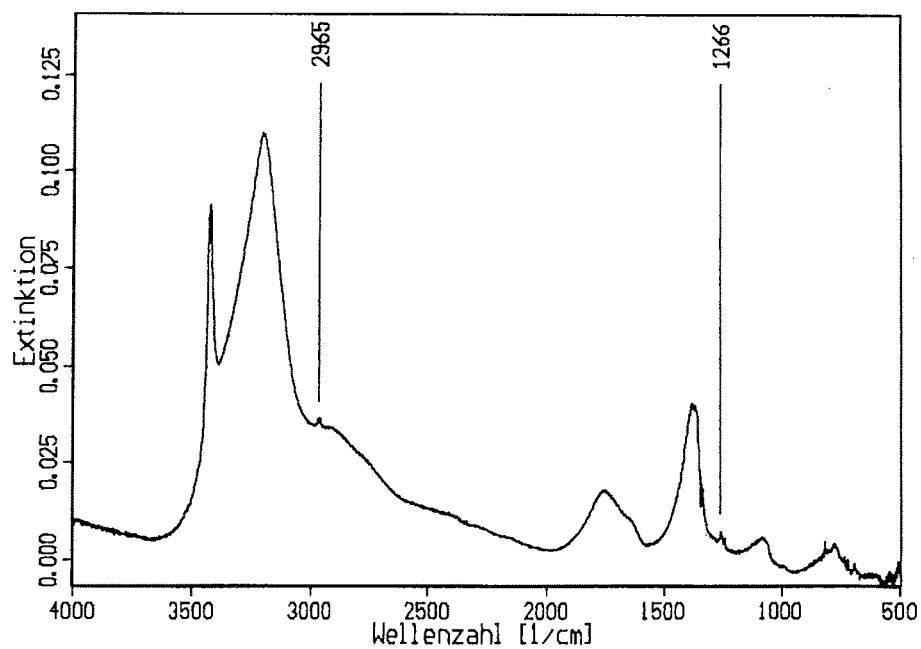


Abbildung 3.8: FTIR-Spektrum von HBr auf einer NAT-Oberfläche bei $T = 170$ K
[diese Arbeit]

4. Untersuchung der Reaktionen

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der homogenen und heterogenen Reaktionen von N_2O_5 und HONO_2 mit HBr vorgestellt. Gerade bei der Interpretation der heterogenen Reaktionen ist mit besonderer Sorgfalt vorzugehen. Hierbei ist es nicht möglich anhand eines Einzelexperimentes zuverlässige Aussagen über eine Reaktion zu treffen. Vielmehr muß eine große Anzahl von Experimenten unter gleichen aber auch unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen betrachtet werden, um den verschiedensten Einflüssen, denen heterogene Reaktionen unterliegen, Rechnung zu tragen.

Hierbei ist als erstes die Oberfläche zu nennen. Auch in einem geordneten Kristall treten immer wieder Fehlstellen auf und besonders die Oberfläche eines Kristalls ist geprägt durch Ecken, Kanten und Stufen. Gerade diese mikroskopische, nicht reproduzierbare Struktur kann einen entscheidenden Einfluß auf die heterogene Reaktion nehmen, da diese Stellen in der Regel die reaktiven Plätze darstellen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß eine heterogene Reaktion über verschiedene Prozesse verläuft:

- Diffusion des Gasmoleküls an die Oberfläche
- Adsorption des Gasmoleküls an der Oberfläche
- eventuelle Chemisorption des Gasmoleküls an der Oberfläche
- Reaktion
- Desorption der Produkte von der Oberfläche oder Diffusion in das Substrat hinein

Die Reaktion an sich ist also nur ein Schritt einer komplexen Prozessfolge, der durch die übrigen Reaktionssequenzen beeinflusst werden kann.

4.1 Heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff

Die Reaktion von festem N_2O_5 mit gasförmigem HBr wurde im Temperaturbereich von $80 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$ untersucht. N_2O_5 wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bei 80 K auf dem Substrat kondensiert. Die so präparierten Distickstoffpentoxidoberflächen wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Gasmischungen von HBr in Helium bedampft. Bei den insgesamt 27 durchgeführten Experimenten wurden die HBr -Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ variiert. Der Gesamtdruck der Gasmischung betrug jeweils etwa 1000 mbar . Die HBr -Partialdrücke in der Vakuumkammer lagen zwischen $4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, entsprechend Flußraten von $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol min}^{-1}$ bis $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$.

Bei etwa 100 K wurde die Umwandlung von N_2O_5 von der kovalenten in die ionische Form FTIR-spektroskopisch beobachtet. Erst bei Temperaturen oberhalb von 165 K waren im FTIR-Spektrum weitere Absorptionsbanden (Abb. 4.1b) zu detektieren, die weder dem N_2O_5 noch dem HBr zuzuordnen waren.

Bei HBr -Partialdrücken größer als $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und Temperaturen zwischen 165 K und 175 K zeigte sich im FTIR-Spektrum eine breite Absorptionsbande bei $\sim 1875 \text{ cm}^{-1}$. Bei weiterem Bedampfen mit HBr ging diese Bande in ein Dublett mit Bandenzentren bei 1894 cm^{-1} und 1865 cm^{-1} über (Abb. 4.1b). Zur Charakterisierung dieser Bande wird im weiteren die Lage des Minimums zwischen den Bandenmaxima $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Im Massenspektrum wurde zeitgleich ein kurzzeitiger Anstieg der Br_2 - und NO -Intensitäten (Br_2 : m/e 158, 160 und 162, NO : m/e 30) beobachtet (Abb. 4.2). Im Verhältnis war der Anstieg der Br_2 -Intensität in allen Experimenten stärker als der Anstieg der NO -Intensität. Eine exakte Ermittlung des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Komponenten konnte aufgrund der Massendiskriminierung des Broms nicht vorgenommen werden. Eine Änderung der NO_2 -Intensität (NO_2 : m/e 46) wurde nicht beobachtet.

Während des Aufdampfens von HBr führte eine Temperaturerhöhung von 165 K auf 170 K (es wurde schrittweise geheizt mit einer Heizrate von etwa 5 K min^{-1}) zu einer weiteren Intensitätszunahme der Bande bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin konnte das Erscheinen weiterer Banden (Abb. 4.1b) beobachtet werden. Diese Banden konnten auf der Basis von Literaturdaten [Smith et al., 1991] eindeutig dem Salpetersäuremonohydrat (NAM) zugeordnet werden (Tabelle 4.1).

Im Massenspektrum folgte dem Temperaturanstieg eine weitere kurzzeitige Erhöhung der Br_2 - und NO -Intensitäten. Nach maximalem Anstieg der Br_2 - und NO -Intensität, war ein Anstieg der HBr -Intensität ($m/e = 79, 80$) zu detektieren (Abb. 4.2). Bei Temperaturen oberhalb von 175 K wurde das Verschwinden der Bande bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Abb. 4.1c).

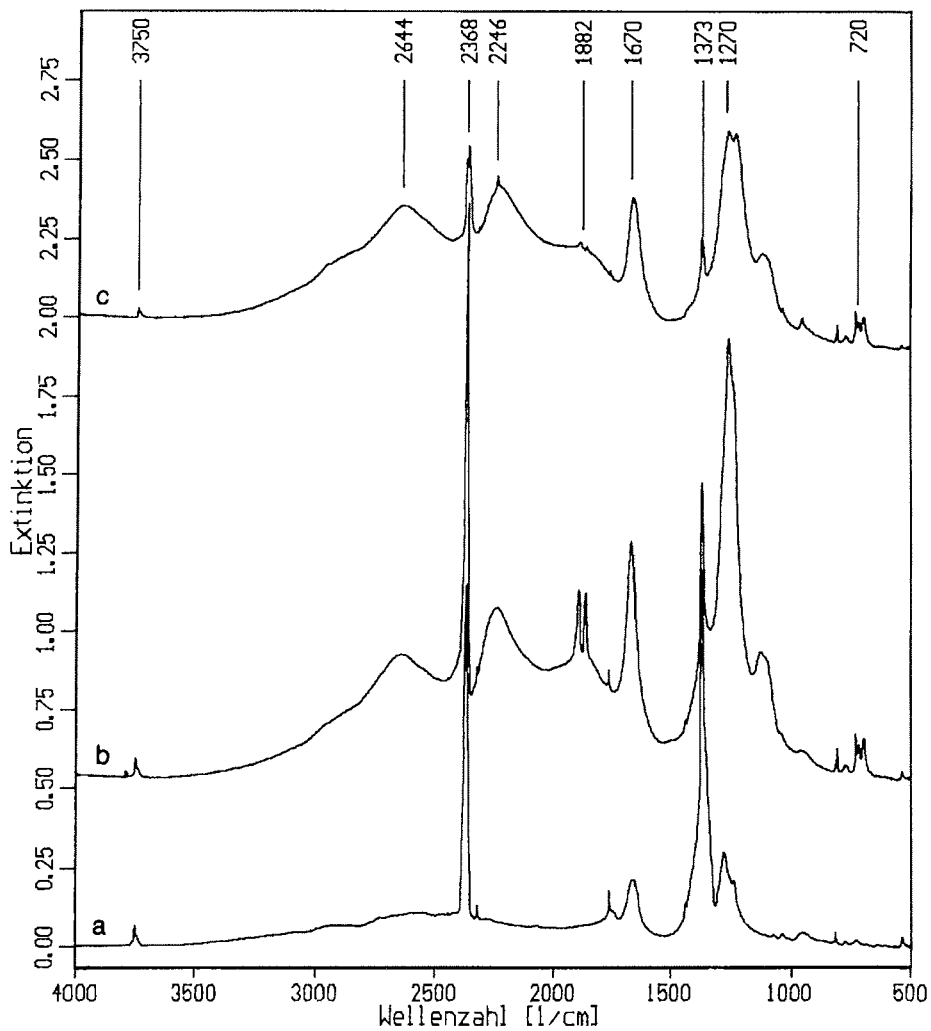


Abbildung 4.1: FTIR-Spektren während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr
 ($p(HBr) > 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) a) 150 K, b) 170 K, c) 200 K

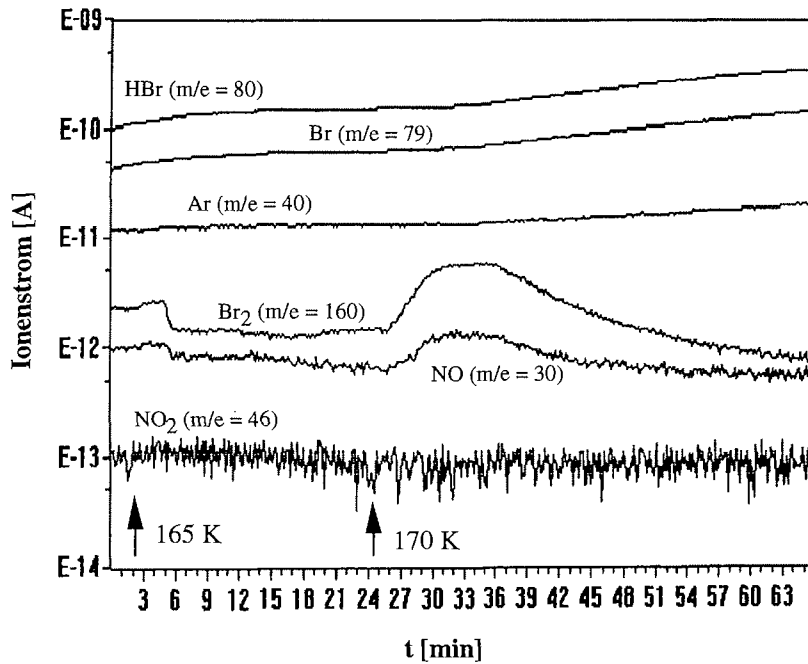


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf relevanter Massen während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr ($p(\text{HBr}) > 2 \cdot 10^{-5}$ mbar)

Tabelle 4.1: Schwingungsfrequenzen von aus der Reaktion von festem N_2O_5 mit HBr gebildetem Salpetersäuremonohydrat bei $T = 175$ K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b $T = 188$ K	Zuordnung
$\nu_3 \text{H}_3\text{O}^+$	2644 cm^{-1}	2644 cm^{-1}	ν_{asym}
$\nu_1 \text{H}_3\text{O}^+$	2246 cm^{-1}	2230 cm^{-1}	ν_{sym}
$\nu_4 \text{H}_3\text{O}^+$	1670 cm^{-1}	1671 cm^{-1}	δ_{asym}
$\nu_3 \text{NO}_3^-$	1281 cm^{-1}	1260 cm^{-1}	δ_{asym}
$\nu_2 \text{H}_3\text{O}^+$	1130 cm^{-1}	1115 cm^{-1}	δ_{sym}
$\nu_2 \text{NO}_3^-$	810 cm^{-1}	813 cm^{-1}	δ_{sym}
$\nu_4 \text{NO}_3^-$	720 cm^{-1}	722 cm^{-1}	δ_{asym}

a) diese Arbeit, b) Smith et al., 1991

In einigen Experimenten wurde die Bildung des Dubletts bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ zeitabhängig verfolgt. Es zeigte sich, daß die integrierten Absorptionssignale (Integrationsbereich: 1925 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1}) für eine konstante Temperatur linear mit der Zeit ansteigen. In Abbildung 4.3 ist diese lineare Abhängigkeit dargestellt. Sie entspricht im Massenspektrum dem Zeitbereich, in dem die Br_2 - und NO -Intensitäten ansteigen (Abb. 4.2: 26 min bis 37 min). Die Steigung der Geraden war umso größer, je größer der HBr -Partialdruck in der Vakuumkammer war.

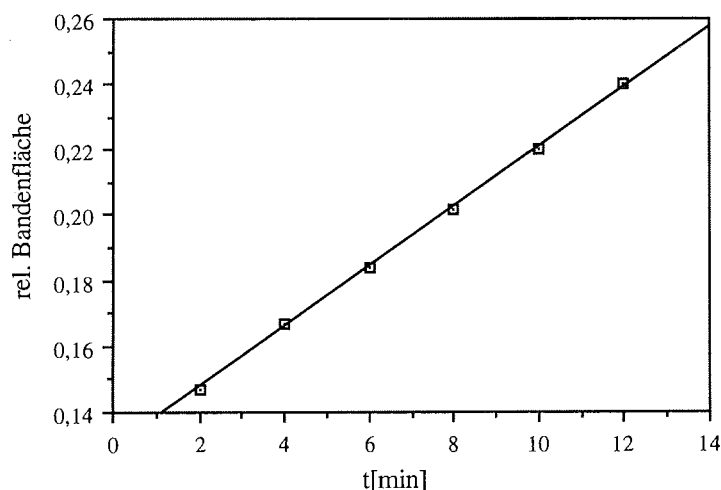


Abbildung 4.3: Integrierte Absorptionssignale des während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Dubletts in Abhängigkeit von der Zeit

Bei HBr -Partialdrücken kleiner $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ war die Absorptionsbande bei 1875 cm^{-1} nur noch sehr schwach zu erkennen und die Aufspaltung in ein Dublett konnte nicht beobachtet werden. Im Massenspektrum wurde neben molekularem Br_2 und NO Salpetrige Säure (HONO : m/e 47) beobachtet (Abb. 4.4).

Um zu klären, ob das für die Bildung von NAM benötigte Wasser aus der Reaktion von N_2O_5 mit HBr entstand oder ob es als Verunreinigung bereits vorhanden war, wurde eine weitere Reihe von Experimenten durchgeführt. Eine Distickstoffpentoxidoberfläche wurde, wie oben beschrieben, präpariert und für die Dauer einer halben Stunde auf 170 K erwärmt. Dabei wurde im FTIR-Spektrum lediglich die Umwandlung von der kovalenten in die ionische Form beobachtet (siehe Kapitel 3.3). Daraufhin wurde die Oberfläche mit dem zur Bereitung der HBr -Gasmischung verwendeten Helium eine halbe Stunde lang bedampft. Auch hier konnte keine signifikante Veränderung des FTIR-

Spektrums festgestellt werden. Weiterhin wurde eine HBr-Gasmischung hergestellt, die bei 120 K auf den Probenträger geleitet wurde. Bei dieser Temperatur sollte vorhandenes Wasser, nicht jedoch HBr auskondensieren (siehe Kapitel 3.4). Innerhalb einer Stunde konnte FTIR-spektroskopisch die Kondensation von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mmol Wasser beobachtet werden. Das entspricht einer Verunreinigung der HBr-Gasmischung mit 0.1 % Wasser. Aufgrund dieser geringen Konzentration muß das zur Bildung von Salpetersäuremonohydrat benötigte Wasser das Produkt einer Reaktion von N_2O_5 mit HBr sein.

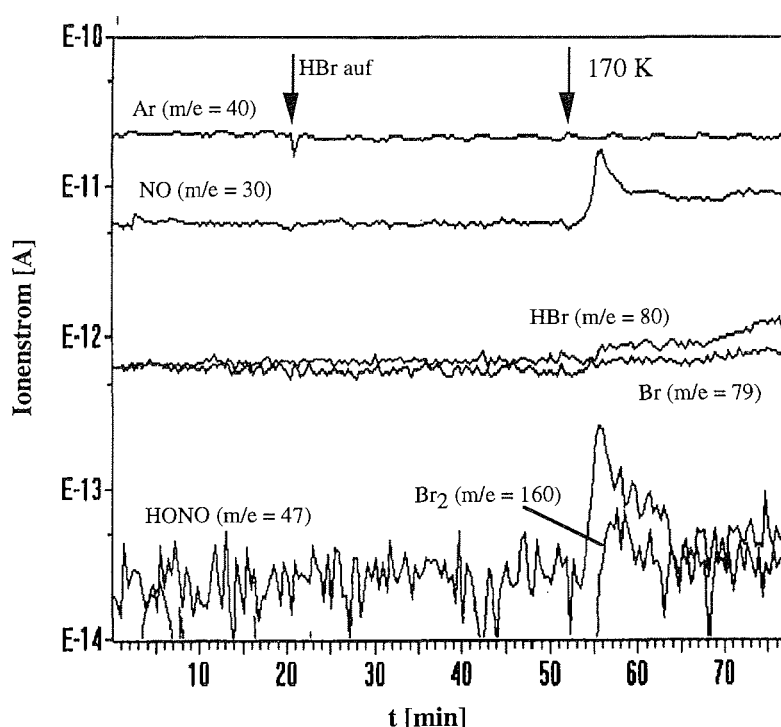


Abbildung 4.4: Zeitlicher Verlauf relevanter Massen während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr ($p(\text{HBr}) < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar). Für NO_2 ($m/e = 46$) wurde während des gesamten Zeitraumes ein nahezu konstanter Wert von $8 \cdot 10^{-13}$ A detektiert. Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung verzichtet.

Die gleichzeitige Kondensation von N_2O_5 und HBr bei einer Temperatur von 90 K führte im FTIR-Spektrum neben den Absorptionsbanden von N_2O_5 zur Ausbildung einer weiteren Bande bei 1896 cm^{-1} (Abb. 4.5a). Im Massenspektrum wurde zeitgleich eine Erniedrigung der HBr-Intensität (Abb. 4.6) beobachtet, während die NO- und NO_2 -Intensitäten anstiegen. Bei Temperaturerhöhung erniedrigte sich die Intensität der Absorp-

tionsbande bei 1896 cm^{-1} und gleichzeitig wurde deren Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet (Abb. 4.5b). Im Massenspektrum wurde dabei die Bildung von NO detektiert. Bei einer Temperatur von 140 K war weiterhin das Abdampfen einer geringen Menge HBr festzustellen. Bei etwa 160 K wandelte sich die Bande bei 1896 cm^{-1} in ein Dublett mit $\nu_{\text{zent}} = 1882\text{ cm}^{-1}$ um (Abb. 4.5c). Bei Temperaturerhöhung auf über 170 K verschwand diese Bande vollständig. Im Massenspektrum wurde zu Beginn die Bildung von Br_2 und NO und im weiteren Verlauf NO und NO_2 beobachtet (Abb. 4.6). Die gleichzeitige Detektion von NO und NO_2 deutet auf das Verdampfen von N_2O_5 hin. Das Dublett bei $\nu_{\text{zent}} = 1882\text{ cm}^{-1}$ ist identisch mit der Produktbande bei der Reaktion von festem N_2O_5 mit HBr. Da diese Produktbande erst bei Temperaturen über 165 K beobachtet werden konnte, ist bei diesem Experiment davon auszugehen, daß N_2O_5 und HBr bereits in der Gasphase zu diesem Produkt reagieren.

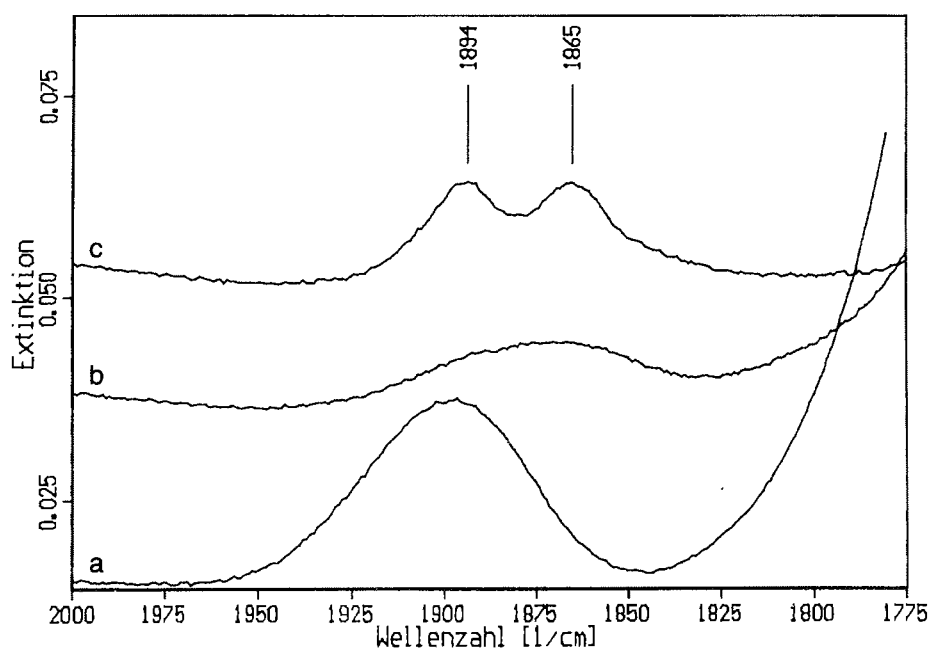


Abbildung 4.5: FTIR-Spektren nach gleichzeitiger Kondensation von N_2O_5 und HBr
a) 90 K, b) 140 K, c) 160 K.

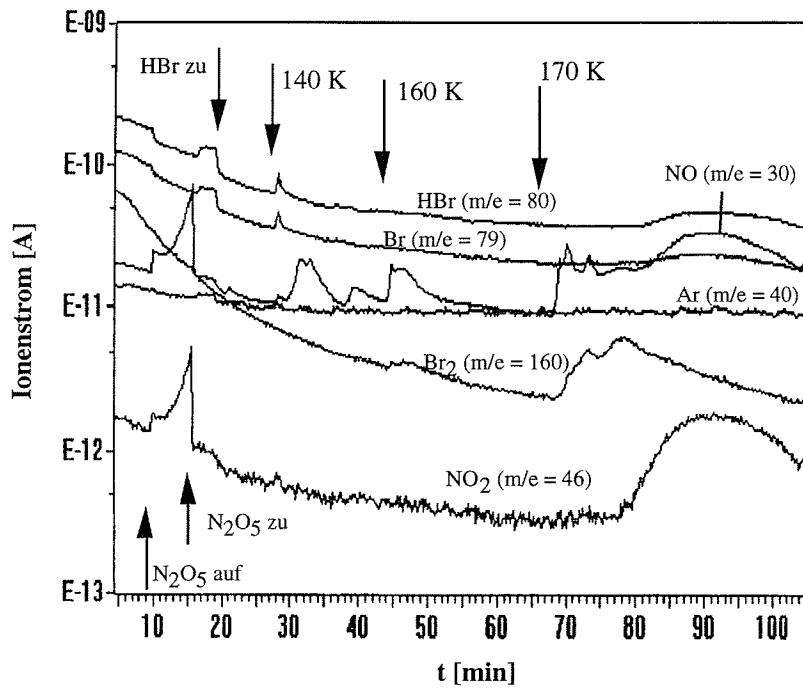


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf relevanter Massen bei gleichzeitiger Kondensation von N_2O_5 und HBr

4.2 Heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff auf PSC-Oberflächen

Die Reaktion von N_2O_5 mit HBr wurde auf Eisoberflächen (PSC Typ II) und auf Salpetersäuretrihydratoberflächen (NAT, repräsentativ für PSC Typ I) im Temperaturbereich von $120 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$ untersucht. Die Oberflächen wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, präpariert. Bei den 21 insgesamt durchgeführten Experimenten variierten die HBr -Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$. Der Gesamtdruck der Gasmischungen betrug jeweils etwa 1000 mbar. Die HBr -Partialdrücke in der Vakuumkammer betragen $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ bis $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, entsprechend Flußraten von $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol min}^{-1}$ bis $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$. Die N_2O_5 -Partialdrücke wurden zwischen $2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ variiert. Der Wasserpartialdruck betrug während des Aufdampfens etwa $1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$. Zur Untersuchung der Reaktionen auf Eisoberflächen wurden folgende Experimente durchgeführt:

- Bei einer Temperatur von 80 K wurde N_2O_5 auf einer Eisoberfläche kondensiert. Nach Erwärmen auf 120 K wurde eine Gasmischung von HBr in Helium über die Oberfläche geleitet und dabei sukzessive die Temperatur bis $T = 180$ K erhöht.
- Auf dem Substrat wurde bei einer Temperatur von 80 K erst N_2O_5 und nachfolgend Wasser kondensiert. Nach Erwärmen auf 150 K wurde eine Gasmischung von HBr in Helium über die Oberfläche geleitet und die Temperatur auf $T = 170$ K angehoben.
- Eine Gasmischung von HBr in Helium und Wasser wurde gleichzeitig bei 80 K kondensiert. Nach Erwärmen auf 170 K wurde über die Oberfläche N_2O_5 geleitet, das mittels eines Heliumstroms aus dem Kühlfinger ausgetrieben wurde.
- Bei einer Temperatur von $T = 170$ K wurde erst eine Gasmischung von HBr in Helium über eine Oberfläche geleitet und anschließend N_2O_5 auf dieser Oberfläche kondensiert.

Wurde N_2O_5 bei einer Temperatur von 80 K kondensiert, so konnte während des Erwärmens bei einer Temperatur von 100 K die Umwandlung von der kovalenten in die ionische Form FTIR-spektroskopisch beobachtet werden (siehe Kapitel 3.3). Die Kondensation von N_2O_5 bei höheren Temperaturen (> 100 K) führte sofort zur Ausbildung der ionischen Form. Bei allen Experimenten wurde bei Temperaturen von 165 K bis 170 K in Anwesenheit von HBr die Bildung von Salpetersäuremonohydrat (NAM) und Salpetersäuretrihydrat (NAT) im FTIR-Spektrum beobachtet (Abb. 4.9). Lag N_2O_5 jedoch in großem Überschuß im Vergleich zu Wasser auf der Oberfläche vor, so konnte nur die Bildung von NAM detektiert werden (Abb. 4.7).

Bei Temperaturen über 165 K wurde eine weitere Produktbande im Bereich von 1870 cm^{-1} bis 1895 cm^{-1} beobachtet. Diese zeigte in Abhängigkeit von den eingesetzten HBr-Konzentrationen unterschiedliches Verhalten, welches im folgenden näher beschrieben werden soll.

Wurde eine HBr-Gasmischung über eine Eis/Distickstoffpentoxid-Oberfläche geleitet, so wurde:

- a) Bei HBr-Partialdrücken $> 2 \cdot 10^{-5}$ mbar eine breite Bande bei $\sim 1875\text{ cm}^{-1}$ detektiert, die im Laufe des Experimentes in ein Dublett mit $\nu_{\text{zent}} = 1882\text{ cm}^{-1}$ überging (Abb. 4.7b). Im Massenspektrum wurde ein Anstieg der Br_2 - und NO-Intensitäten ($m/e = 158, 160, 162$ und $m/e = 30$) detektiert. Weiterhin konnte ein Anstieg der HBr-Intensität ($m/e = 80, 82$) beobachtet werden, sobald die Br_2 - und NO-Intensitäten einen maximalen Wert erreicht hatten (Abb. 4.8).

- b) Bei HBr-Partialdrücken $< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar eine schwache breite Bande im Energiebereich von 1870 cm^{-1} beobachtet, die ebenfalls in ein Dublett aufspaltete (Abb. 4.9). Bei sehr niedrigen Bromwasserstoffpartialdrücken war im Massenspektrum ein kurzzeitiger Anstieg der Intensitäten von NO, HONO, NO_2 und Br ($m/e = 79, 81$) zu beobachten (Abb. 4.10). Im FTIR-Spektrum war die Aufspaltung in ein Dublett nicht mehr zu erkennen (Abb. 4.11).

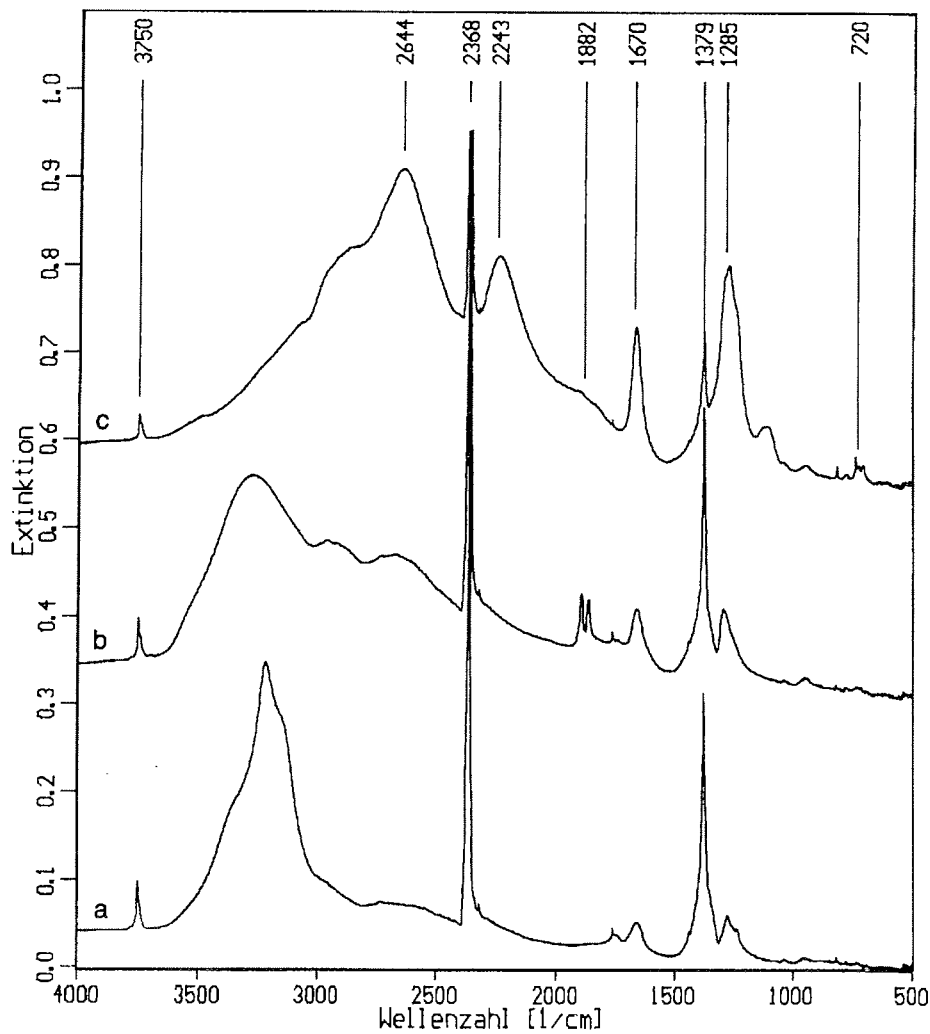


Abbildung 4.7: FTIR-Spektren von N_2O_5 und HBr auf einer Eisoberfläche ($p(\text{HBr}) > 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) a) 150 K, b) 170 K, c) 180 K

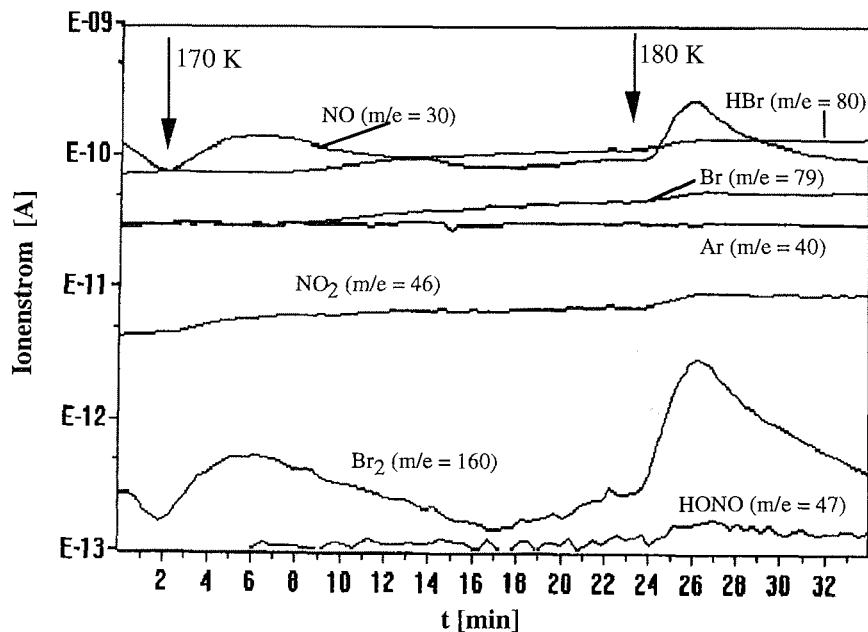


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf relevanter Massen während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf einer Eisoberfläche ($p(\text{HBr}) > 2 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Gleichzeitige Kondensation von Wasser und HBr und anschließendes Bedampfen mit N_2O_5 führte:

- Im FTIR-Spektrum bei HBr-Partialdrücken $> 2 \cdot 10^{-5}$ mbar zu einem Dublett bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin konnte die Bildung von NAM und NAT beobachtet werden, wobei die Absorptionsbanden des Monohydrats dominierten.
- Bei HBr-Partialdrücken $< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar zur Ausbildung einer schwachen breiten Bande bei etwa 1870 cm^{-1} im FTIR-Spektrum. Die Bildung von NAM und NAT wurde ebenfalls beobachtet, wobei unter diesen Bedingungen die Absorptionsbanden des Trihydrates dominierten. Massenspektrometrisch wurde im Gegensatz zu den Experimenten mit hohen Partialdrücken HONO ($m/e = 47$) detektiert.

Wurde eine Eisoberfläche zuerst mit einer HBr-Gasmischung und anschließend mit N_2O_5 bedampft, so zeigte sich:

- Bei hohem HBr-Partialdruck ($> 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) eine breite Bande bei $\sim 1875 \text{ cm}^{-1}$, die mit fortschreitender Zeit in ein Dublett überging. Die Intensitäten der Absorptionsbanden von NAM waren hier viel höher im Vergleich zu geringen HBr-Partialdrücken.

- b) Bei niedrigem HBr-Partialdruck ($< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) eine breite schwache Bande bei $\sim 1875 \text{ cm}^{-1}$.
- c) daß die Bildung von NAT unabhängig vom HBr-Partialdruck nur in geringem Maß zu beobachten war.

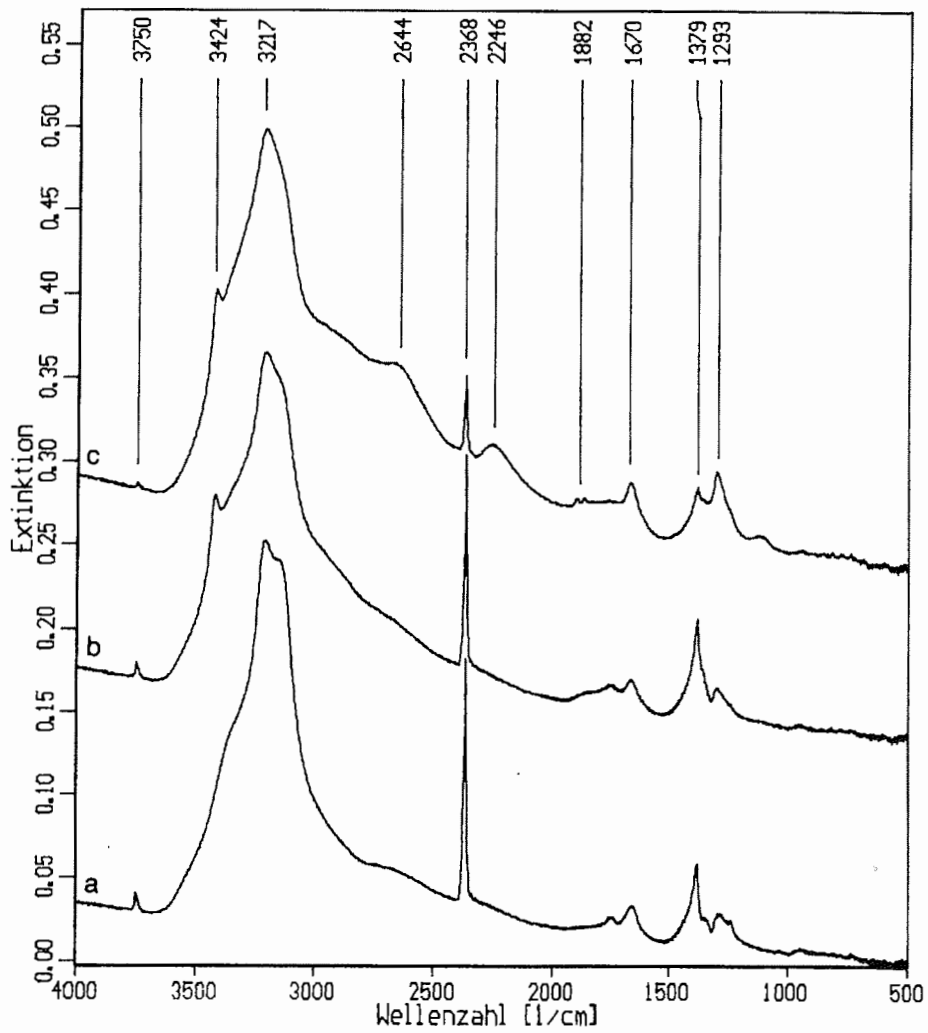


Abbildung 4.9: FTIR-Spektren von N_2O_5 und HBr auf einer Eisoberfläche ($p(\text{HBr}) < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) a) 160 K, b) 165 K, c) 170 K

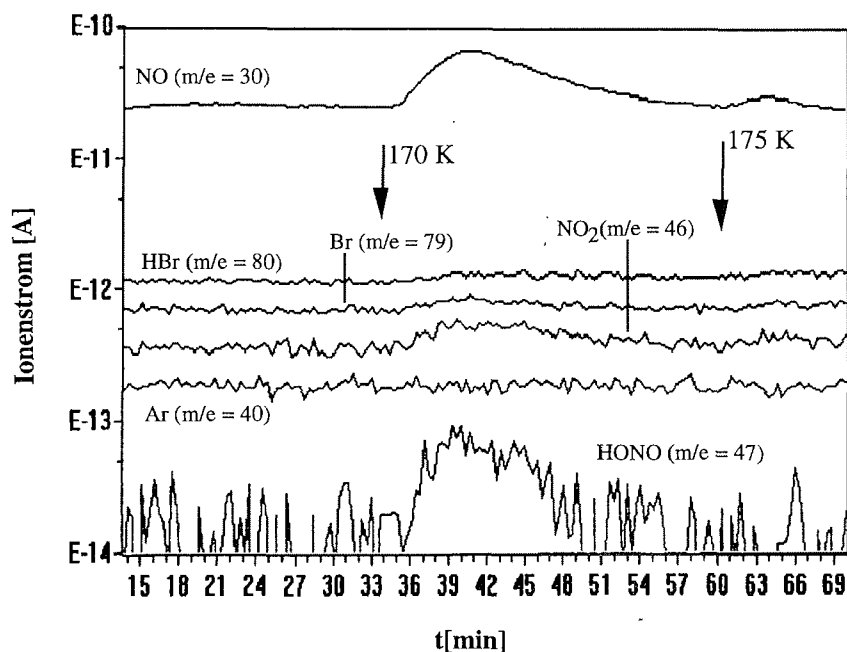


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf relevanter Massen während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf einer Eisoberfläche ($p(\text{HBr}) \approx 4 \cdot 10^{-7}$ mbar)

Als Resultat der verschiedenen Experimente ergab sich zusammenfassend, daß während der Reaktion N_2O_5 mit HBr FTIR-spektroskopisch Salpetersäuremonohydrat, Salpetersäuretrihydrat und eine nicht zugeordnete Bande bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wurden.

- Bei HBr-Partialdrücken $> 2 \cdot 10^{-5}$ mbar waren die unbekannte Produktbande und die Absorptionsbanden von NAM stark ausgeprägt, während NAT nur in geringen Mengen gebildet wurde. Im Massenspektrum wurde Br_2 und NO detektiert.
- Bei HBr-Partialdrücken $< 2 \cdot 10^{-5}$ mbar war die Bildung des unbekanntes Produktes ebenso wie die Bildung von NAM in geringerem Maß zu beobachten. Gleichzeitig war im Massenspektrum aber HONO zu detektieren. NAT wurde bei diesen Experimenten in stärkerem Maß gebildet.
- Bei den Experimenten, in denen zuerst HBr und dann N_2O_5 auf der Oberfläche kondensiert wurde, war nur eine geringe NAT-Bildung zu beobachten.

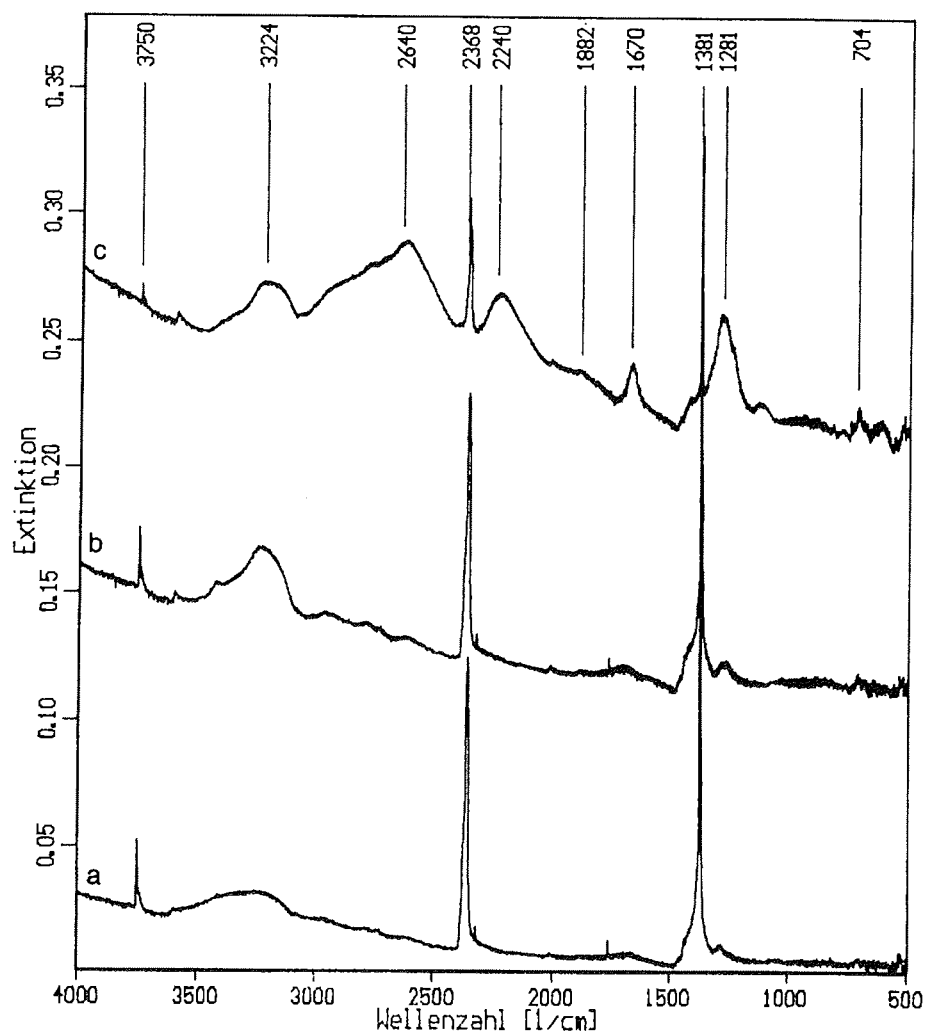


Abbildung 4.11: FTIR-Spektren von N_2O_5 und HBr auf einer Eisoberfläche bei 170 K ($p(\text{HBr}) = 4 \cdot 10^{-7}$ mbar)
 a) N_2O_5 auf Eis, b) mit HBr nach 60 min, c) mit HBr bei 180 K

Zur Untersuchung der Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf einer NAT-Oberfläche wurde die Oberfläche, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, präpariert und eine Gasmischung von HBr in Helium bei $T = 170$ K über die Oberfläche geleitet. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 180 K konnte FTIR-spektroskopisch eine schwache Bande bei 1878 cm^{-1} detektiert wer-

den. Der Übergang in ein Dublett wurde nicht beobachtet. Gleichzeitig mit dem Erscheinen der schwachen Absorption bei 1875 cm^{-1} war die Bildung von NAM zu verfolgen (Abb. 4.12).

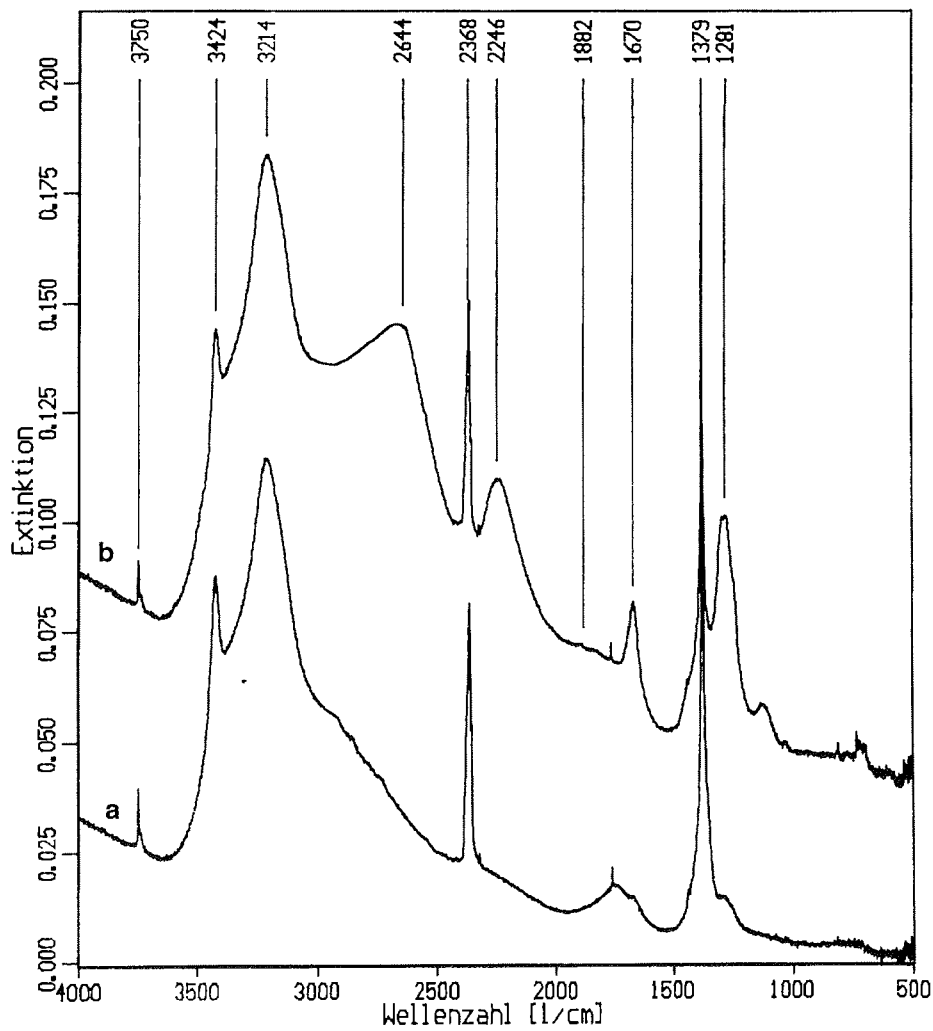


Abbildung 4.12: FTIR-Spektren von N_2O_5 mit HBr auf einer NAT-Oberfläche ($p(\text{HBr}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) a) 170 K b) 180 K

4.3 Heterogene Reaktion von Bromwasserstoff auf fester Salpetersäure

Salpetersäure ist einerseits Bestandteil der polaren stratosphärischen Wolken (siehe Kapitel 1), andererseits Hydrolyseprodukt von N_2O_5 . HONO_2 ist von daher sowohl als Oberflächenbestandteil als auch als mögliches Produkt in die Reaktionssysteme $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HBr}/\text{NAT}$ involviert. Ziel der im folgenden vorgestellten Untersuchungen war, aufzuklären, ob HONO_2 einen Einfluß auf die Reaktionen von N_2O_5 mit HBr ausübt.

Hierzu wurden Experimente von HBr auf festen Salpetersäureoberflächen durchgeführt. Die Salpetersäureoberfläche wurde bei einer Temperatur von 80 K, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, präpariert. Eine Gasmischung von HBr in Helium ($8 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} < [\text{HBr}] < 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) wurde bei Temperaturen zwischen 80 K und 160 K über diese Oberflächen geleitet. In weiteren Experimenten wurde das Verhalten von HONO_2 auf HBr/Eis -Oberflächen studiert. Dazu wurde die Oberfläche, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, präpariert und HONO_2 bei einer Temperatur von 160 K auf die Oberfläche kondensiert.

Insgesamt wurden hierzu 40 Einzelexperimente durchgeführt. Eine Reaktion zwischen HONO_2 und HBr wurde nicht beobachtet. Unterhalb einer Temperatur von 90 K wurde molekulares HBr auf der Oberfläche physisorbiert. Dies war im FTIR-Spektrum durch eine Absorptionsbande bei 2430 cm^{-1} zu beobachten. Bei Temperaturen oberhalb von 90 K dampfte HBr wieder von der Oberfläche ab und es wurden die für reine Salpetersäure typischen FTIR-Spektren beobachtet (siehe Kapitel 3.2). Die gleichzeitig aufgenommenen Massenspektren zeigten keinerlei Hinweise, die auf eine Reaktion zwischen HONO_2 und HBr schließen ließen. Eine Variation des NO_2 - sowie des Wasser-Gehaltes der Oberfläche hatten keinen Einfluß. Damit sollte ebenfalls eine heterogene Reaktion zwischen HBr und NO_2 unter den hier herrschenden Bedingungen ausgeschlossen sein.

Nur in fünf Experimenten bei Temperaturen von 100 K, 130 K und 160 K wurden zusätzliche Absorptionsbanden beobachtet. Hierbei wurde eine Gasmischung von HBr in Helium ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$) über feste HONO_2 geleitet. Innerhalb weniger Minuten nach Beginn des Aufdampfens konnte eine Produktbande bei 1894 cm^{-1} (Abb. 4.13b) detektiert werden, die bei Temperaturen über 150 K in ein Dublett bei $\nu_{\text{zent}} = 1881 \text{ cm}^{-1}$ aufspaltete (Abb. 4.13c). Weitere, schwächere Banden konnten bei 487 cm^{-1} , 1806 cm^{-1} , 2115 cm^{-1} und 3737 cm^{-1} beobachtet werden. Aufgrund der Identität der Bande bei $\nu_{\text{zent}} = 1881 \text{ cm}^{-1}$ mit der nicht identifizierten Bande des Produktes aus der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr , wurde versucht, die Herkunft dieser Absorptionsbanden zu klären.

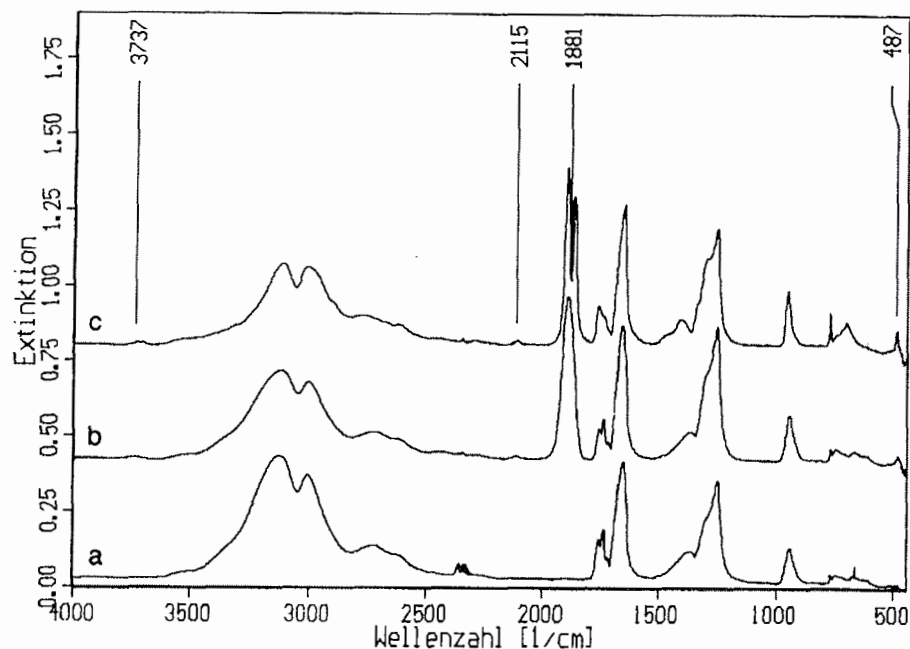


Abbildung 4.13: FTIR-Spektren von HBr auf einer Oberfläche aus fester Salpetersäure: a) HONO₂ bei 100 K, b) HONO₂ und HBr bei 100 K, c) nach Erwärmung auf 160 K

Da sich die Produktbanden erst bei Aufdampfen von HBr zeigten, konnte eine Verunreinigung von HONO₂ als Ursache ausgeschlossen werden.

Als Ursache kam daher nur eine Verunreinigung der HBr-Gasmischapparatur in Frage. Diese und die HONO₂-Gasmischapparatur wurden über dasselbe Pumpsystem evakuiert. Hierdurch wäre eine Verunreinigung der Gasmischapparaturen möglich. Eine FTIR-spektroskopische Untersuchung einer Gasmischung bestehend aus HONO₂ und HBr zeigte Produktbanden bei 2064 cm⁻¹, 1799 cm⁻¹ und 542 cm⁻¹, die auf der Basis von Literaturdaten [Burns & Bernstein, 1950] eindeutig dem Nitrosylbromid (BrNO) zugeordnet werden konnten. Um den Verdacht auf Verunreinigung zu prüfen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem eine Gasmischung aus mit 5% HONO₂ und HBr bei einer Temperatur von 100 K über feste Salpetersäure geleitet wurde. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.13 ließen sich damit vollständig reproduzieren. Die in Abbildung 4.13 gezeigten Produktbanden (3737 cm⁻¹, 2115 cm⁻¹, 1894 cm⁻¹, 1806 cm⁻¹ und 487 cm⁻¹)

könnten damit auf aus einer Gasphasenreaktion entstandenem BrNO oder dessen Folgeprodukte zurückzuführen sein.

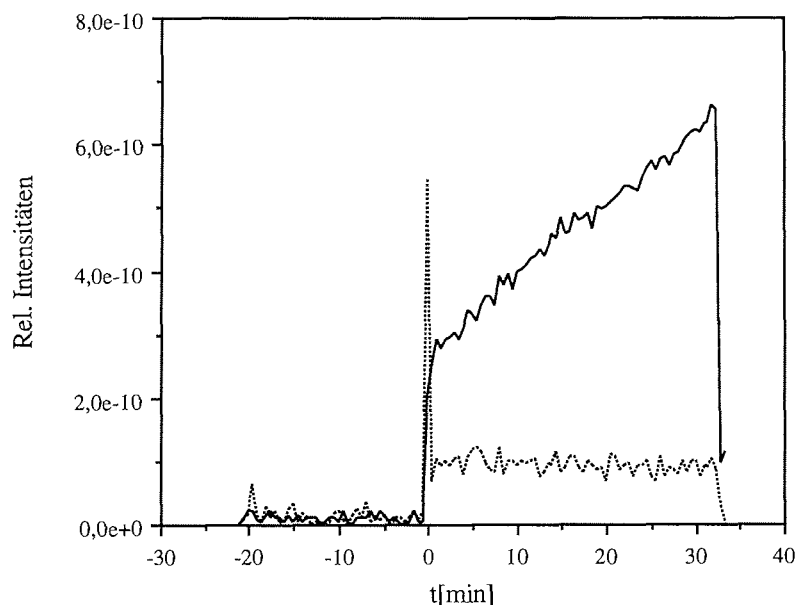
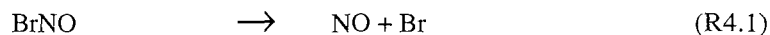


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf von NO ($m/e = 30$, durchgezogene Linie) und Argon ($m/e = 40$, gepunktete Linie) während des Aufdampfens von HBr bei 100 K auf einer Oberfläche aus fester Salpetersäure

Das während des Aufdampfens von HBr aufgenommene Massenspektrum (Abbildung 4.14 stellt einen Ausschnitt dar) zeigte einen Intensitätsanstieg von NO ($m/e = 30$). Dieser Befund ließ vermuten, daß die Absorptionsschwingungsbande bei 1894 cm^{-1} der Streckschwingung des NO zuzuordnen ist. NO absorbiert in der Gasphase bei 1876 cm^{-1} [deSaxce et al., 1994] und ist ein Zerfallsprodukt von BrNO (R4.1).



Eine daraufhin durchgeführte FTIR-spektroskopische Untersuchung von NO auf einer Salpetersäureoberfläche in einem Temperaturbereich von 100 K bis 160 K ergab jedoch, daß die NO-Streckschwingung unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen bei 1860 cm^{-1} zu finden ist. Da NO aufgrund des ungepaarten Elektrons in der kondensierten Phase sehr leicht zu Distickstoffdioxid (NO_2) dimerisiert [deSaxce et al., 1994], ist die

Bandenverschiebung von $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Gasphase auf die Bildung von $(\text{NO})_2$ zurückzuführen. Die oben beschriebene Aufspaltung der Bande bei $\nu_{\text{zent}} = 1881 \text{ cm}^{-1}$ in ein Dublett bei Temperaturen oberhalb 150 K konnte nicht beobachtet werden.

4.4 Reaktion von Salpetersäure mit Bromwasserstoff in der Gasphase

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, daß bei Raumtemperatur Salpetersäure und Bromwasserstoff in einer Gasphasenreaktion Nitrosylbromid bilden. Die analoge heterogene Reaktion konnte bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden. Zum Reaktionssystem HONO_2/HBr wurden in der Vergangenheit nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Es liegen einige Arbeiten über die Oxidation von Bromidionen durch HONO_2 in wässriger Phase vor [Feilchenfeld et al, 1972; Longstaff, 1957]. Über die Reaktion von HONO_2 mit HBr in der Gasphase waren der Literatur keine Daten zu entnehmen. Um den Einfluß dieser Reaktion auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre abschätzen zu können, sind kinetische Daten jedoch unerlässlich. Daher wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Gasphasenreaktion von HONO_2 mit HBr bei Raumtemperatur bestimmt.

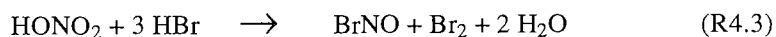
4.4.1 Kinetische Untersuchungen

Wie in Kapitel 4.3 diskutiert wurde, bildet sich aus einer Mischung von gasförmiger HONO_2 und gasförmigem HBr innerhalb weniger Minuten BrNO . Nach ca. 10 min wurde weiterhin eine geringe Menge an NO ($\nu_1 = 1876 \text{ cm}^{-1}$ [deSaxce et al., 1994]) detektiert. Dies ist auf die Einstellung des Gleichgewichts, nach



$$K_p = 150 \text{ atm}^{-1} \text{ für } T = 298 \text{ K}$$

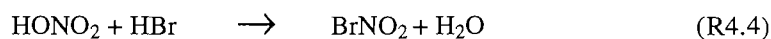
zurückzuführen [Houel & van den Bergh, 1977]. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet. Dies läßt sich mit folgender Bruttogleichung vereinbaren:



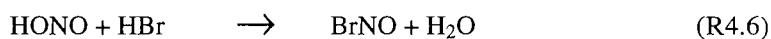
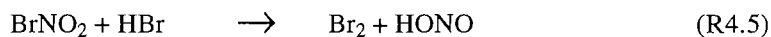
Die Bilanz der Reaktion R4.3 ist mit $\Delta G^\circ = -137.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergonisch [Chase et al., 1985]. Daher sollte sie im Falle einer thermodynamischen Kontrolle spontan unter der Bildung von BrNO ablaufen.

Als einleitender Schritt dieser Reaktion ist der durch die Reaktorwände katalysierte Zerfall von HONO₂ zu diskutieren. Die Zersetzungsprodukte (NO₂, NO) bilden mit HBr BrNO [Addecott & Thomas, 1961]. Das Verhalten von HONO₂ wurde in Abwesenheit von HBr FTIR-spektroskopisch untersucht. Die experimentellen Bedingungen waren dabei bis auf die Abwesenheit von HBr identisch mit denen der im weiteren beschriebenen Experimente zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R4.4. Die Abnahme der HONO₂-Konzentration erfolgte in Abwesenheit von HBr mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Es muß davon ausgegangen werden, daß HONO₂ lediglich an den Reaktorwänden adsorbiert, da keinerlei Produktbildung zu beobachten war. Dieser Adsorptionsprozeß war aber zu langsam, um auf der Zeitskala der Experimente von signifikanter Bedeutung zu sein.

Zu Beginn eines jeden Einzelexperimentes wurde die HBr-Konzentration in der Reaktionszelle im Abstand von 10 min zweimal spektroskopisch kontrolliert. Konzentrationsänderungen wurden nicht festgestellt. Auf der Basis dieser Ergebnisse ist, als einleitender Schritt der Reaktionsfolge von HONO₂ mit HBr, die Bildung von BrNO₂ anzunehmen.



Die freie Reaktionsenthalpie für Reaktion R4.4 beträgt $\Delta G^\circ_{\text{R}} = -5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Chase et al., 1985; Kreutter et al., 1991]. Das Endprodukt BrNO wird anschließend durch Folgereaktionen von BrNO₂ gebildet.



Beide Reaktionen sind mit $\Delta G^\circ_{\text{R}} = -81.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta G^\circ_{\text{R}} = -50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ respektive exergonisch [Chase et al., 1985; Kreutter et al., 1991].

Bei einem ausreichenden Überschuß an HBr ergibt sich aus Reaktion 4.4 für den zeitlichen Verlauf der Salpetersäurekonzentration folgendes Gesetz:

$$\frac{d[\text{HONO}_2]}{dt} = -k_4 [\text{HONO}_2][\text{HBr}] \quad (4.4.1)$$

Die Integration ergibt:

$$\ln [HONO_2(t)] = -k_4 [HBr] t + \ln [HONO_2(0)] \quad (4.4.2)$$

Für die Bildung von BrNO ergibt sich unter der Annahme, daß dieses keine Folgereaktionen eingeht, folgendes Geschwindigkeitsgesetz :

$$\frac{d [BrNO]}{d t} = k_6 [HONO] [HBr] \quad (4.4.3)$$

Unter quasistationären Bedingungen für BrNO₂ und HONO ergibt sich für die Konzentration an HONO:

$$[HONO] = \frac{k_4 [HONO_2]}{k_6} \quad (4.4.4)$$

Für den zeitlichen Verlauf der BrNO-Konzentration gilt dann:

$$\frac{d [BrNO]}{d t} = k_4 [HONO_2] [HBr] \quad (4.4.5)$$

Die momentane HONO₂-Konzentration sollte in erster Näherung immer der HONO₂-Konzentration zum Zeitpunkt t = 0 abzüglich der momentanen BrNO-Konzentration entsprechen.

$$[HONO_2] = [HONO_2(0)] - [BrNO] \quad (4.4.6)$$

Einsetzen von Gleichung 4.4.6 in Gleichung 4.4.5 und anschließende Integration führt zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz:

$$\ln([HONO_2(0)] - [BrNO]) = -k_4 [HBr] t \quad (4.4.7)$$

Aus einer logarithmischen Auftragung der HONO₂-Konzentration gegen die Zeit kann nach Gleichung 4.4.2 und 4.4.7 bei Kenntnis der HBr-Konzentration der Geschwindigkeitskoeffizient k₄ ermittelt werden (Abb. 4.16).

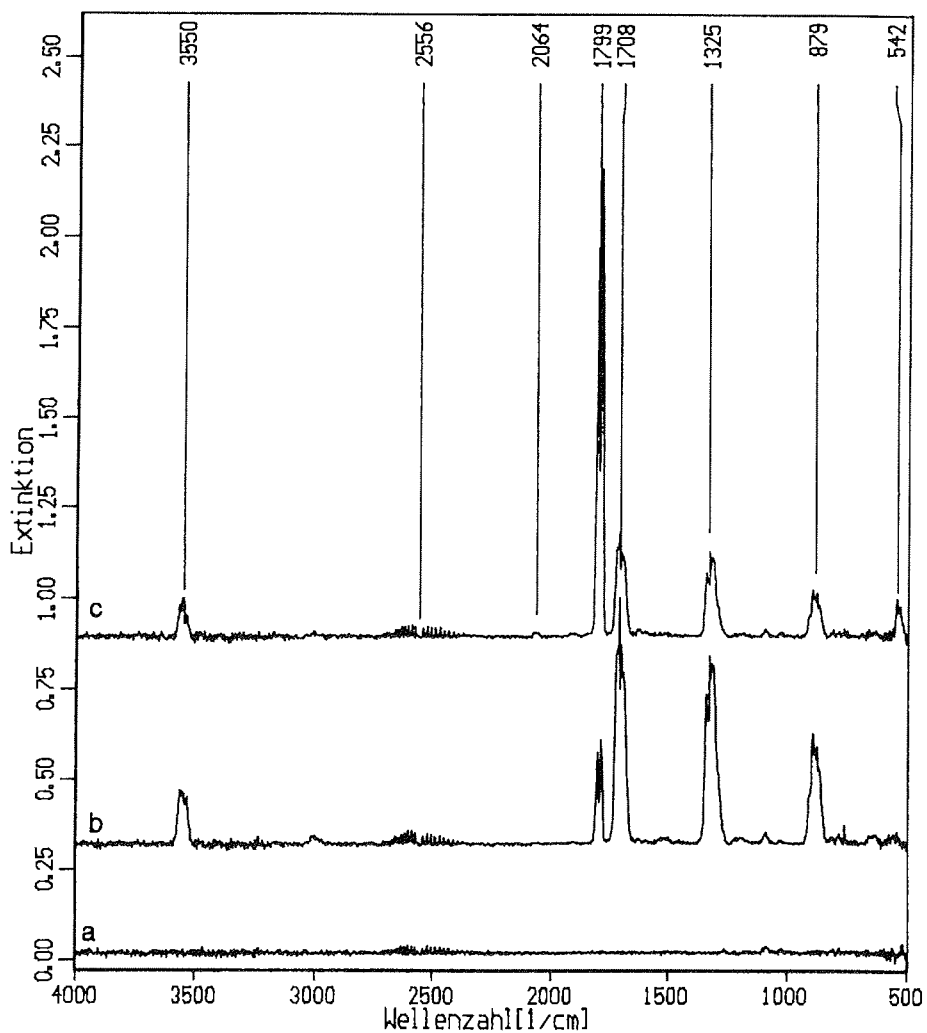


Abbildung 4.15: FTIR-Spektren aufgenommen während der Reaktion von HONO₂ mit HBr in der Gasphase bei T = 300 K
a) vor Salpetersäurezugabe
b) 30 s nach Salpetersäurezugabe
c) 2 min nach Salpetersäurezugabe

Die kinetischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit dem in Kapitel 2.5 beschriebenen experimentellen Aufbau durchgeführt. Vor jedem Experiment wurde ein FTIR-Spektrum der leeren Gaszelle aufgenommen, womit kontrolliert werden konnte, ob HONO₂ mit den Kaliumbromidfenstern reagiert hatte. Es konnte jedoch über die gesamte

Meßdauer keine Veränderung beobachtet werden. Daraus ergibt sich, daß der Bromwasserstoffüberschuss ausreichte, um eine Reaktion von HONO₂ mit Kaliumbromid auf der Zeitskala der Experimente zu verhindern. Gasmischungen von 1.3 mbar bis 4.1 mbar HBr in 30 bis 40 mbar Helium wurden vorgelegt. Dazu wurden innerhalb von 15 s Gasmischungen von HONO₂ (0.1 mbar bis 0.6 mbar) in Argon gegeben. Die Salpetersäuremischungen wurden so eingestellt, daß in der Zelle Gesamtdrücke von 50 mbar, 100 mbar bzw. 200 mbar herrschten.

Tabelle 4.2: Schwingungsfrequenzen von HONO₂ in der Gasphase bei T = 300 K

Schwingung	Frequenz ^a	Frequenz ^b	Zuordnung
ν_1	3550 cm ⁻¹	3550 cm ⁻¹	ν OH
ν_2	1708 cm ⁻¹	1710 cm ⁻¹	ν_{asym} NO ₂
ν_3	1303 cm ⁻¹	1303 cm ⁻¹	δ NOH
ν_4	1322 cm ⁻¹	1325 cm ⁻¹	ν_{sym} NO ₂
ν_6	879 cm ⁻¹	879 cm ⁻¹	ν NO'
ν_8	763 cm ⁻¹	763 cm ⁻¹	γ NO ₂
ν_5	647 cm ⁻¹	647 cm ⁻¹	δ NO ₂
ν_7	580 cm ⁻¹	580 cm ⁻¹	δ ONO'
ν_9	457 cm ⁻¹	458 cm ⁻¹	τ OH

a) diese Arbeit, b) Chen et al., 1992

In Tabelle 4.2 sind die in dieser Arbeit gemessenen Schwingungsfrequenzen von gasförmiger HONO₂ und deren Zuordnungen aufgeführt. HBr absorbiert bei 2556 cm⁻¹. Abbildung 4.15 zeigt FTIR-Spektren vor und nach der Zugabe von HONO₂ zu einer HBr-Gasmischung. Während der Reaktion wurde neben den Absorptionsbanden der Produkte BrNO und NO noch das Entstehen einer weiteren Bande bei 1617 cm⁻¹ beobachtet. Die Absorption war jedoch so schwach, daß sie in Abbildung 4.15 nicht zu sehen ist. Diese wurde der ν_1 -Schwingung des NO₂ [Finlayson-Pitts et al., 1989] zugeordnet.

Die Bildung von Wasser konnte aufgrund der hier gewählten niedrigen spektralen Auflösung (8 cm⁻¹) und der Verarmung der Gasphase an Wasser durch Adsorption an den Reaktorwänden nicht detektiert werden. Um die notwendige Zeitauflösung für die kinetischen Experimente zu gewährleisten, war es jedoch nicht möglich, mit einer höheren spektralen Auflösung zu arbeiten.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_4 nach pseudo-erster-Ordnung (Gleichung 4.4.2) war es nicht notwendig, die tatsächlichen Konzentrationen von

HONO₂ durch Eichmessungen zu ermitteln. Da HONO₂ bis zu einer spektralen Auflösung von 0.5 cm⁻¹ sehr breite Absorptionsschwingungsbanden (ca. $\Delta\nu = 80 \text{ cm}^{-1}$) ohne Rotationsstrukturen zeigt, können bei den hier eingesetzten HONO₂-Konzentrationen die Integrale über die Absorptionsbanden (Bandenflächen) als proportional zur Konzentration angenommen werden.

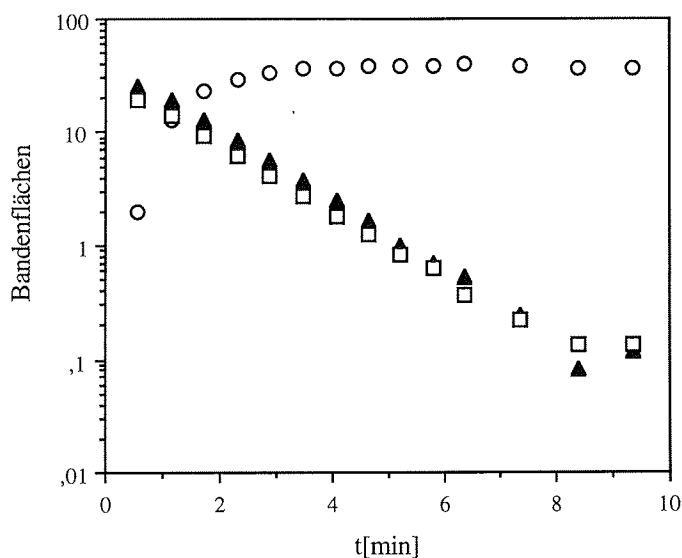


Abbildung 4.16: Zeitlicher Verlauf der HONO₂- und der BrNO-Konzentration während der Reaktion von HONO_{2(g)} und HBr_(g).
 □ = $\nu_3, \nu_4(\text{HONO}_2)$, ▲ = $\nu_2(\text{HONO}_2)$, ○ = BrNO

Zur Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_4 wurden die Absorptionsbanden von HONO₂ ν_3, ν_4 (1303 cm⁻¹, 1326 cm⁻¹) über einen Bereich von 1375 cm⁻¹ bis 1280 cm⁻¹ und die Absorptionsbande ν_2 (1710 cm⁻¹) über einen Wellenzahlenbereich von 1760 cm⁻¹ bis 1650 cm⁻¹ integriert. Der zeitliche Verlauf der BrNO-Konzentration wurde durch Integration der Absorptionsbande ν_1 (1799 cm⁻¹) über einen Wellenzahlenbereich von 1840 cm⁻¹ bis 1760 cm⁻¹ ermittelt. In Abbildung 4.16 sind die Integrationsergebnisse in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Im Gegensatz zu HONO₂ ist für BrNO die Proportionalität zwischen Konzentration und Bandenfläche unter den experimentellen Bedingungen nur für kleine Absorptionen, also geringe Umsätze gegeben. Abbildung 4.16 ist zu entnehmen, daß die BrNO-Konzentration nach 4 min einen konstanten Wert erreicht, während die HONO₂-Konzentration

weiter absinkt. Gleichung 4.4.6 ist nicht mehr erfüllt und eine Normierung der integrierten Absorptionssignale des BrNO bei $[\text{HONO}_2] = 0$ auf die integrierten Absorptionssignale von HONO_2 zum Zeitpunkt $t = 0$ ist nicht sinnvoll. Zur Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_4 wurden somit nur die Veränderung der HONO_2 -Konzentration mit der Zeit und nicht die Bildungsgeschwindigkeit von BrNO herangezogen.

Von den 37 insgesamt durchgeführten Experimenten konnten 15 zur Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_4 nach Gleichung 4.4.2 herangezogen werden. Daraus ergab sich ein Wert bei 300 K von:

$$k_4 = (1.55 \pm 0.41) \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die aus den beiden Integrationsbereichen (v_2 und v_3, v_4) ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten zeigten im Rahmen der Fehlergrenzen eine vollständige Übereinstimmung.

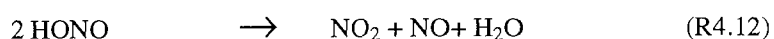
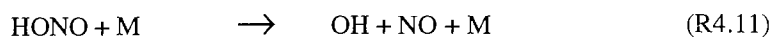
4.4.2 Modellrechnungen

Zur weiteren Analyse des Reaktionssystems wurden Modellrechnungen durchgeführt. Hierzu wurde das auf der Fortran Routine 'Difsub' von C.W. Gear basierende Programm 'Chemkin' verwendet. Mit Hilfe der Modellrechnungen sollten der zeitliche Verlauf der BrNO-Konzentration verstanden und Informationen über den ablaufenden Reaktionsmechanismus erhalten werden.

Die Modellrechnungen wurden mit einem Satz von 23 Reaktionsgleichungen durchgeführt, wobei als erstes der Einfluß jeder einzelnen Reaktion auf das Reaktionssystem untersucht wurde. Hieraus ergab sich, daß die Beschreibung des Reaktionssystems hinreichend mit den neun in Tabelle 4.3 gegebenen Reaktionsgleichungen beschrieben werden kann.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R4.5 wurde der untere Grenzwert der Reaktion von Bromatomen mit BrNO_2 von $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt [Mellouki et al., 1989].

Der unimolekulare (R4.11) bzw. der bimolekulare Zerfall (R4.12) von HONO ist unter den gewählten experimentellen Bedingungen mit $k_{11}^0 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Tsang & Herron, 1991] bzw. $k_{12} = 6 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Kaiser & Wu, 1977] zu langsam, um einen signifikanten Einfluß auf das Reaktionssystem auszuüben.



Die Gleichgewichtseinstellung nach R4.2,-2 ist ebenfalls zu langsam, um als Folgereaktion der NO-bildenden Reaktionen (R4.9, 11, 12) Ursache der beobachteten Bildung von BrNO zu sein. Zentraler kinetischer Parameter für die Bildung von BrNO ist somit der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion von HONO mit HBr (R4.6). Die Modellierung der beobachteten Konzentrations-Zeit-Profile durch Variation von k_6 führte zu einem Wert für diesen Geschwindigkeitskoeffizient von $k_6 = 1 \cdot 10^{(10 \pm 0.5)} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 4.3: Reaktionsgleichungssystem $\text{HONO}_{2(g)}$ und $\text{HBr}_{(g)}$

	Reaktion	k	Quelle
4.4	$\text{HONO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{BrNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	diese Arbeit
4.5	$\text{BrNO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{HONO}$	$1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	abgeschätzt
4.7	$\text{BrNO}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	Kreutter et al. , 1991
4.8	$\text{Br} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$	$2.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Baulch et al. , 1981
4.6	$\text{HONO} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	diese Arbeit
4.9	$\text{Br} + \text{BrNO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}$	$3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Grimley&Houston , 1980
4.10	$\text{NO}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br} + \text{HONO}$	$1.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Addecott&Thomas , 1961
4.2	$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{BrNO}$	$6 \cdot 10^9 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Hippler et al., 1978
4.-2	$2\text{BrNO} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Br}_2$	$2.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Baulch et al., 1981

Die Reaktion von Bromatomen mit BrNO (R4.9) gefolgt von der Gleichgewichtseinstellung nach R4.2,-2 führte nach kurzer Zeit zur Ausbildung einer quasistationären Konzentration an BrNO. Diese Reaktionen liefern ebenfalls die beobachteten NO-Konzentrationen. Der zeitliche Verlauf der NO_2 -Konzentration wird durch den unimolekularen Zerfall von BrNO_2 (R4.7) und der Reaktion R4.10 bestimmt. Der unimolekulare Zerfall (R4.13) von HONO_2 mit $k_{16} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [Svensson & Ljungstrom, 1988] ist ebenso wie die bimolekulare Reaktion von HONO (R4.12) unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen zu langsam, um Ursache der beobachteten Konzentrationen an NO_2 zu sein.

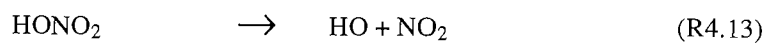


Abbildung 4.17 zeigt einen Vergleich von Modellrechnung und Experiment. Die Rechnung wurde auf der Basis des in Tabelle 4.3 gegebenen Reaktionssystems unter Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen durchgeführt. Zwischen dem beobachteten und dem aus der Modellrechnung erhaltenen zeitlichen Verlauf der HONO_2 -

Konzentration besteht eine sehr gute Übereinstimmung. Quantitative Aussagen bezüglich der BrNO-Konzentration konnten nicht getroffen werden, da die Bandenflächen nicht proportional zu den Konzentrationen sind (Kapitel 4.4.1). Jedoch wurde der zeitliche Verlauf der BrNO-Konzentration qualitativ richtig wieder gegeben.

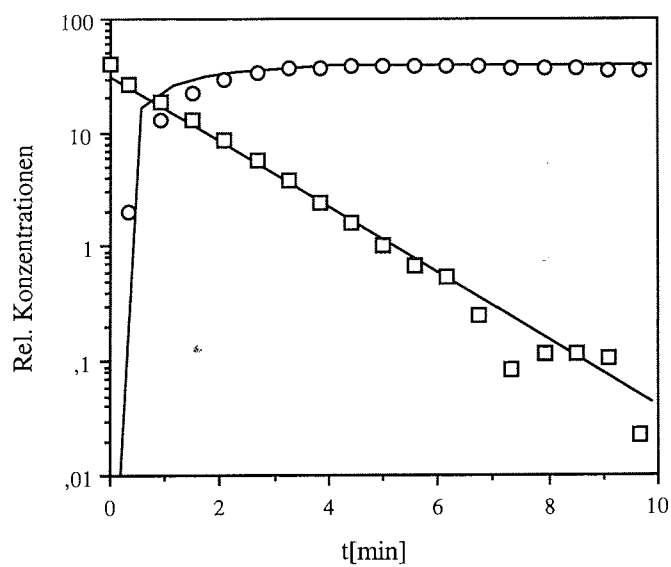


Abbildung 4.17: Vergleich von Modell und Experiment für die Reaktion von HONO₂ mit HBr
[HBr]₀ = 9·10⁻⁸ mol cm⁻³, [HONO₂]₀ = 1·10⁻⁸ mol cm⁻³,
□ = Experiment (HONO₂), ○ = Experiment (BrNO), durchgezogene Linien : Modellrechnung

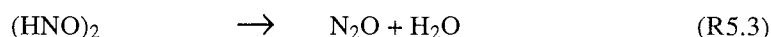
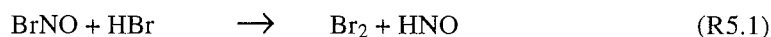
5. Diskussion

5.1 Identifizierung von Nitrosylbromid

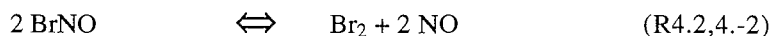
Während der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr wurde bei einer Temperatur über 165 K FTIR-spektroskopisch eine Produktbande (Dublett) bei $\nu_{\text{zent}} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ (Kapitel 4) beobachtet. Diese konnte auf der Basis von Literaturdaten nicht identifiziert werden. Gleichzeitig wurde massenspektrometrisch Br_2 und NO detektiert. Hieraus konnten erste Rückschlüsse auf die entstehenden Produkte gezogen werden.

Aus den Untersuchungen der Gasphasenreaktion von HONO_2 mit HBr resultierte ein weiterer Hinweis auf die Identität der Bande. Das FTIR-spektroskopisch detektierte Produkt mit Absorptionsbanden bei 2064 cm^{-1} , 1799 cm^{-1} und 542 cm^{-1} konnte eindeutig als Nitrosylbromid (BrNO) identifiziert werden. Bei Kondensation der Reaktionsmischung wurde neben den Absorptionsbanden bei 3737 cm^{-1} , 2115 cm^{-1} und 487 cm^{-1} eine Bande bei 1894 cm^{-1} detektiert, die bei Temperaturerhöhung ebenfalls in ein Dublett mit $\nu_{\text{zent}} = 1881 \text{ cm}^{-1}$ aufspaltete. Diese Absorptionsbande ist dem BrNO oder einem seiner Zerfallsprodukte zuzuordnen. Als Zerfallsprodukte sind Distickstoffoxid (N_2O) und Stickstoffmonoxid (NO) zu diskutieren.

N_2O kann durch Reaktion von BrNO mit HBr gebildet werden [Nonella et al., 1985], nach:



NO entsteht aus der Gleichgewichtseinstellung nach



Ein Experiment von N_2O auf einer Oberfläche aus fester HONO_2 zeigte, daß dieses bei 2230 cm^{-1} absorbiert. Ebenfalls wurde experimentell gezeigt, daß die beobachtete Produktbande nicht dem Dimer des NO zuzuordnen ist (Kapitel 4.3). Das Monomer des NO ist unter den herrschenden experimentellen Bedingungen nicht stabil [Hisatsune & Miller, 1963]. Das Dublett bei 1882 cm^{-1} ist somit nicht den oben genannten Stickoxiden zuzuordnen und muß als dem BrNO zugehörig angesehen werden, wobei die Frequenzverschiebung von $\Delta\nu_1 = 81\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Gasphase auf eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche hindeutet.

Tabelle 5.1: Frequenz der ν_1 -Schwingung der Nitrosylhalogenide in Abhängigkeit des Lösungsmittels bzw. Matrix

Medium	ClNO	BrNO	Quelle
Gasphase	1799 cm^{-1}	1801 cm^{-1}	Burns&Bernstein, 1950
Ar-Matrix	1806 cm^{-1}	1801 cm^{-1}	Feuerhahn et al., 1978
N_2 -Matrix	1833 cm^{-1}	1825 cm^{-1}	Lucas et al., 1982
NO -Matrix	1948 cm^{-1}	1888 cm^{-1}	Hisatsune&Miller, 1963
Br_2 -Matrix	1954 cm^{-1}		Hisatsune&Miller, 1963
Cl_2 -Matrix	1944 cm^{-1}		Hisatsune&Miller, 1963
CCl_4	1814 cm^{-1}		Bellamy, 1954
CH_3NO_2	1881 cm^{-1}		Bellamy, 1954

Diese starke Frequenzverschiebung ist bereits in älteren Arbeiten diskutiert worden. Matrixuntersuchungen von BrNO und dem Gruppenhomologen ClNO (Nitrosylchlorid) [Hisatsune & Miller, 1963], ebenso wie Untersuchungen von ClNO in polaren Lösungsmitteln [Bellamy, 1954] zeigten, daß bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels bzw. zunehmender Polarisierbarkeit der Matrix eine Blauverschiebung der NO -Streckschwingung (ν_1) auftritt.

ClNO zeigt in einer N_2 -Matrix eine Verschiebung der ν_1 -Schwingung von $\Delta\nu_1 = 34\text{ cm}^{-1}$, in einer NO -Matrix von $\Delta\nu_1 = 149\text{ cm}^{-1}$, in einer Br_2 -Matrix ein $\Delta\nu_1 = 155\text{ cm}^{-1}$ und in einer Cl_2 -Matrix ein $\Delta\nu_1 = 145\text{ cm}^{-1}$. ClNO in Tetrachlorkohlenstoff ist um $\Delta\nu_1 = 15\text{ cm}^{-1}$ blau verschoben, während in Nitromethan ein $\Delta\nu_1 = 82\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Für BrNO in einer N_2 -Matrix findet man eine Verschiebung von $\Delta\nu_1 = 24\text{ cm}^{-1}$, in einer NO -Matrix ein $\Delta\nu_1 = 87\text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsfrequenzen der Nitrosylhalogenide in einer NO -Matrix interpretieren die Autoren als die des Festkörpers, da die Matrix bei Temperaturerhöhung verdampft. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die beobachteten Verschiebungen.

Die beobachteten ungewöhnlich starken Verschiebungen sind auf die Struktur der Nitrosylhalogenide zurückzuführen. Alle Nitrosylhalogenide besitzen prinzipiell die gleiche Struktur, die hier am Beispiel von BrNO vorgestellt werden soll. Die Br-N-Bindung ist mit 2.14 Å sehr lang, während die N-O-Bindung mit 1.14 Å zwischen einer NO-Doppelbindung und einer NO-Dreifach-Bindung liegt [Meredith et al, 1992]. Die Br-N-Bindung wird durch die Überlappung des einfach besetzten p-Orbitals des Halogens mit dem einfach besetzten antibindenden 2π -Orbitals des NO gebildet. Die damit verbundene Erniedrigung der Elektronendichte am Stickstoff hat eine Erhöhung der NO-Bindungsstärke zur Folge. Die 4p-2 π -Überlappung im BrNO ist aus sterischen Gründen nicht sehr groß, woraus sich eine große Br-N-Bindungslänge ergibt. Diese Ergebnisse implizieren zwei Resonanzstrukturen für BrNO, eine kovalente und eine ionische (Abb. 5.1) [Meredith et al, 1992].



Abbildung 5.1: Resonanzstrukturen von BrNO [Meredith et al, 1992]

Es ist davon auszugehen, daß in der Gasphase und in unpolaren Medien die molekulare Resonanzstruktur dominiert, während in polaren Medien die ionische Form an Bedeutung gewinnt. Die NO-Streckschwingung des BrNO absorbiert in der Gasphase und in der Argon-Matrix bei $\nu_1 = 1801 \text{ cm}^{-1}$, also zwischen der des NO (1876 cm^{-1}) und des NO⁻Ions (1355 cm^{-1} [Milligan & Jacox, 1971]). In polaren Medien jedoch liegt die NO-Streckschwingung zwischen der des NO und des NO⁺-Ions (2225 cm^{-1} [Bolduan & Jodl, 1982]). Die ionische Form weist eine Verringerung der Elektronendichte am Stickstoff auf. Das führt zu einer Verstärkung der NO-Bindung und einer Blauverschiebung der Schwingungsfrequenz. Gleichzeitig wird die Br-N-Bindung geschwächt, wodurch eine Rotverschiebung der Br-N-Streckschwingung erfolgt. In einer NO-Matrix [Hisatsune & Miller, 1963] ist die ν_2 -Schwingung bei 487 cm^{-1} zu finden, während in der Gasphase die ν_2 -Schwingung bei 542 cm^{-1} [Burns & Bernstein, 1950] zu beobachten ist. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogene sind die Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen beim ClNO stärker als beim BrNO.

Infolge dieser Befunde wurde das bei 1882 cm^{-1} beobachtete Dublett dem BrNO zugeordnet, wobei BrNO unter den herrschenden experimentellen Bedingungen in einer nahezu ionischen Struktur vorliegt. Bei der Kondensation von in der Gasphase gebildetem BrNO konnten aufgrund der resultierenden größeren Konzentration an BrNO (Abb.

4.12) im Vergleich zu der aus der Reaktion von N_2O_5 mit HBr weitere Absorptionsbanden beobachtet werden. Die Absorptionsbande bei 487 cm^{-1} ist der ν_2 -Schwingung zuzuordnen. Die schwache Bande bei 1806 cm^{-1} ist auf physisorbiertes und damit undissoziiertes BrNO zurückzuführen. BrNO , das nur schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingeht, sollte ähnlich wie in der Gasphase absorbieren. Tabelle 5.2 sind die in dieser Arbeit ermittelten Schwingungsfrequenzen von gasförmigem und festem BrNO , sowie deren Zuordnungen [Hisatsune & Miller, 1963] zu entnehmen.

Tabelle 5.2: Schwingungsfrequenzen von BrNO [diese Arbeit]

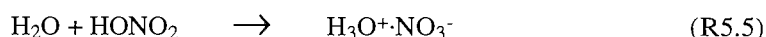
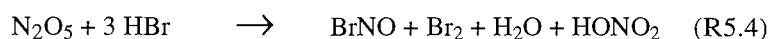
Schwingung	$\text{BrNO}_{(g)}$	$\text{BrNO}_{(s)}100\text{ K}$ HONO_2	$\text{BrNO}_{(s)}160\text{ K}$ N_2O_5	Zuordnung
$2\nu_1$		3737 cm^{-1}		
$\nu_1 + \nu_3$	2064 cm^{-1}	2115 cm^{-1}		
ν_1	1799 cm^{-1}	1894 cm^{-1}	1882 cm^{-1}	NO-Streckschwingung
$\nu_2 + \nu_3$	807 cm^{-1}			
ν_2	542 cm^{-1}	487 cm^{-1}		BrN-Streckschwingung

Die Aufspaltung der ν_1 -Schwingung des BrNO bei einer Erhöhung der Temperatur auf 150 K (Abb. 4.6c) wurde schon in einer früheren Arbeit erwähnt [Hisatsune & Miller, 1963]. Die Ursache hierfür wurde jedoch nicht diskutiert. Möglicherweise ist die Gleichgewichtseinstellung R4.2,-2 dafür verantwortlich. Da die Reaktion R4.2 endotherm ist, verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Ab Temperaturen größer als 150 K wären als Folge diskrete NO- und BrNO -Absorptionsbanden zu beobachten. Die Experimente von NO auf einer Salpetersäureoberfläche zeigten jedoch, daß bei einer Temperatur von 160 K der Dampfdruck von NO so hoch ist, das nur ein geringer Teil auf der Oberfläche verbleibt. Daher ist es wahrscheinlicher, daß die Aufspaltung in einer Umwandlung des BrNO von z.B. einer amorphen in eine mehr kristalline Form begründet liegt. Möglich wäre auch eine Umorientierung von BrNO auf der Oberfläche, wodurch unterschiedliche Wechselwirkungen der NO-Gruppe mit der Oberfläche hervorgerufen werden.

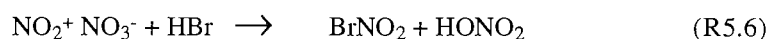
5.2 Mechanismus der heterogenen Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff

Durch die gleichzeitige Analyse von Gasphase und fester Phase während der Untersuchung der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr konnten diverse Produkte und Zwischenprodukte beobachtet werden. So war es möglich, Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. FTIR-spektroskopisch wurden als Reaktionsprodukte eindeutig BrNO , HONO_2 und Wasser identifiziert. Massenspektrometrisch konnten als Hauptprodukte Br_2 und NO beobachtet werden. Ein weiteres Produkt, das nur bei geringer HBr -Konzentration detektiert wurde, war Salpetrige Säure (HONO).

Diese Ergebnisse lassen sich mit folgender Bruttogleichung (R5.4) vereinbaren:

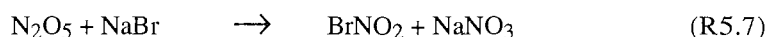


Distickstoffpentoxid lag stets in ionischer Form vor. Unter den experimentellen Bedingungen reagierten weder das Nitration (Kapitel 3.7) noch HONO_2 (Kapitel 4.3) mit HBr . Das Nitrylkation (NO_2^+) konnte so eindeutig als die reagierende Spezies identifiziert werden. Es bildet mit HBr Nitrylbromid (BrNO_2) nach:



Dies entspricht einer Nitrierung des Bromwasserstoffs. Dieser Reaktionstyp ist in der flüssigen Phase gut untersucht, wobei das Nitrylkation das Nitrierungsreagenz an sich ist [Olah et al., 1961]. Bedingt durch die mit $D_0(\text{Br-N}) = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$ schwache Br-N -Bindung [Kreutter et al., 1991] ist BrNO_2 extrem instabil (ClNO_2 : $D_0(\text{Cl-N}) = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Bernitt et al., 1967]). Es zerfällt thermisch bei einer Temperatur von 300 K und einem Druck von 1 atm in etwa 1 s [Wine et al., 1993]. Wie alle Nitrylhalogenide hydrolysiert BrNO_2 leicht [Holleman & Wiberg, 1985]. George et al. [1995] konnten zeigen, daß die Reaktion des Gruppenhomologen Nitrylchlorid (ClNO_2) mit Iodid in der Flüssigphase sogar um einen Faktor 10^4 schneller verläuft als die Hydrolyse. Aufgrund der höheren Reaktionsneigung des BrNO_2 im Vergleich zum ClNO_2 ist anzunehmen, daß BrNO_2 eine ähnlich schnelle Reaktion mit Bromid eingeht. Dies erklärt die Probleme bei der Detektion von BrNO_2 als Zwischenprodukt. Nur bei sehr niedrigen HBr -Konzentrationen wurde während der Reaktion ein leichter Anstieg der Br - und NO_2 -Konzentration (Abb. 4.10) beobachtet, der auf die Bildung von BrNO_2 hindeutet.

Dieser Befund wird durch die Untersuchungen der Reaktion von N_2O_5 mit Natriumbromid unterstützt. BrNO_2 konnte als Produkt der Reaktion von gasförmigen N_2O_5 mit Natriumbromid beobachtet werden (R5.7) [Finlayson-Pitts et al., 1989].

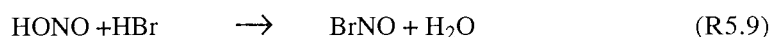


Durch die Verwendung des Salzes und die daraus resultierende geringere Verfügbarkeit des Bromids wird eine Stabilisierung des BrNO_2 erreicht. Dennoch konnten diese Autoren FTIR-spektroskopisch BrNO detektieren. Bei der Reaktion von N_2O_5 mit einer wässrigen Natriumbromid/Natriumchlorid-Lösung konnte in geringen Mengen ebenfalls BrNO_2 als ein Reaktionsprodukt beobachtet werden [Behnke et al., 1994]. Die hohe Ausbeute an Br_2 während dieser Reaktion führen die Autoren auf die Instabilität des BrNO_2 und damit einer schnellen Zersetzung desselben zurück.

Wie oben dargelegt, wird BrNO_2 schnell mit Bromid bzw. HBr weiterreagieren. Aufgrund der positiven Polarisierung des Broms im BrNO_2 wird die Reaktion mit Bromid zu der Bildung von Br_2 führen. Als weiteres Produkt wird HONO gebildet (R5.8). Beide Spezies wurden in der vorgestellten Untersuchung massenspektrometrisch detektiert (Kapitel 4).



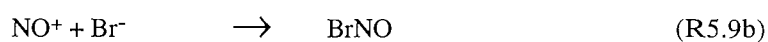
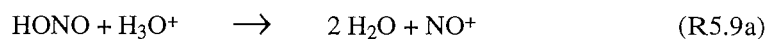
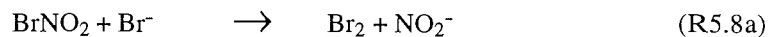
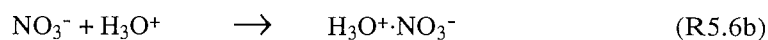
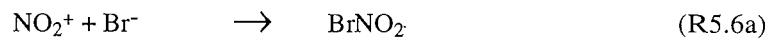
Bei ausreichender HBr -Konzentration wird HONO schnell zu BrNO weiterreagieren (R5.9). Bei diesem Reaktionstyp handelt es sich um eine Nitrosierung, die in der Literatur ausführlich beschrieben ist [Holleman & Wiberg, 1985].



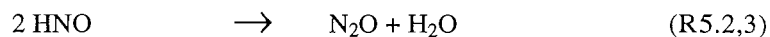
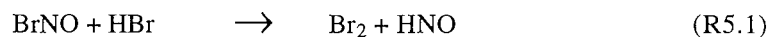
Die heterogene Reaktion von HONO mit HCl auf einer Eisoberfläche führt zu dem chloranalogen Produkt, dem ClNO [Rossi, 1995].

Aus der nach Reaktion R5.6 entstandenen HONO_2 und dem aus der Reaktion R5.9 entstandenen Wasser wird unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Salpetersäuremonohydrat (NAM) gebildet.

Findet die Reaktion auf einer Eisoberfläche statt, so kann BrNO über einen ionischen Mechanismus (R5.6.a bis R5.9b) gebildet werden. HBr dissoziiert auf der Eisoberfläche und bildet dabei Hydroniumionen (H_3O^+), womit die Eisoberfläche eine katalytische Wirkung ausübt. Für die Bildung von ClNO aus ClNO_2 auf sauren Eisoberflächen wird ebenfalls eine Beteiligung der Reaktionen R5.9a,b diskutiert [George et al., 1995].

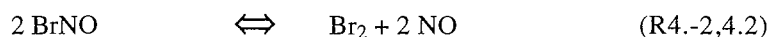


Auf der Basis dieses Mechanismus läßt sich auch die beobachtete Bildung von Br_2 über Reaktion R5.8 verstehen. Jedoch sind zusätzliche Quellen für Br_2 zu diskutieren. Die Reaktion von BrNO mit HBr führt zur Bildung von N_2O , Wasser und Br_2 .



In den FTIR-Spektren wurde kein Hinweis auf die Bildung von Nitrosowasserstoff bzw. N_2O gefunden. Im Massenspektrum war während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr ein leichter Anstieg des Massen-Ladungs-Verhältnisses $m/e = 44$ (N_2O) zu beobachten. Neben N_2O leistet CO_2 , das als Verunreinigung ubiquitär vorhanden ist, einen großen Beitrag zu dem detektierten Signal. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen war es nicht möglich, den Kohlendioxidgehalt soweit zu erniedrigen, daß entschieden werden konnte, in welchem Maß den Reaktionen R5.1 bis R5.3 Bedeutung zukommt.

BrNO steht im Gleichgewicht mit Br_2 und NO :



Während der Bildung von BrNO stellt sich das Gleichgewicht ein und aufgrund ihres hohen Dampfdruckes werden Br_2 ($p \sim 1 \cdot 10^{-2}$ mbar bei 180 K [Weast & Astle, 1980]) und NO - gasförmig im ganzen untersuchten Temperaturbereich - von der Oberfläche desorbieren. Unter den experimentellen Bedingungen, bei denen viel BrNO gebildet wird, ist diese Gleichgewichtseinstellung die wichtigste Quelle für NO . (N_2O_5 besitzt ebenfalls bei $m/e = 30$ ein Fragment. Jedoch käme die Bildung von NO aus N_2O_5 nur in Frage, wenn gleichzeitig NO_2 detektiert wird.) Bei niedrigen HBr -Konzentrationen

wurde im Massenspektrum HONO detektiert. Deren Fragmentierung leistet ebenfalls einen Beitrag zum NO-Gesamtsignal. Während des Verdampfens des BrNO konnte im Massenspektrum nur Br₂ und NO beobachtet werden, was weiterhin konsistent mit einer Gleichgewichtseinstellung ist. Die Reaktion R4.2 ist endotherm [Houel & van den Bergh, 1977]. Bei einer Temperaturerhöhung findet eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte statt. Die so gebildeten Spezies desorbieren von der Oberfläche und das Gleichgewicht stellt sich erneut ein, bis kein BrNO mehr auf der Oberfläche vorliegt.

Auffallend an den Massenspektren ist ebenfalls, daß alle während der Reaktion zunehmend gebildeten Spezies ein Maximum durchlaufen (z.B. Abb. 4.8) und die Intensitäten anschließend nahezu auf die ursprünglichen Werte zurückgehen. Im Falle des Broms und NO ist die Ursache in der oben besprochenen Gleichgewichtseinstellung zu suchen. Weiterhin ist davon auszugehen, daß die Reaktion mit der Zeit langsamer wird, da sich eine Sättigung der Oberfläche einstellt. Bei den hier verwendeten hohen HBr-Konzentrationen ist mit Sicherheit davon auszugehen, daß immer ausreichend HBr zur Verfügung steht. Daraus ergibt sich, daß die BrNO-Bildung auf der nicht abgesättigten Oberfläche einem Zeitgesetz nullter Ordnung folgt (Abb. 4.3). Die Bildung von HONO₂ bzw. NAM führt jedoch zu einer Reduktion der reaktiven Plätze auf der Oberfläche, so daß die Reaktion zum Stillstand kommt. Dies ist konsistent mit dem Anstieg der HBr-Konzentration im Massenspektrum, nachdem die maximalen Br₂- und NO-Intensitäten erreicht wurden (Abb. 4.2). Für diesen Mechanismus spricht weiterhin, daß ab diesem Zeitpunkt die lineare Zeitabhängigkeit der BrNO-Bildung nicht länger zu beobachten ist. Bei einer Temperaturerhöhung können durch Abdampfen der Produkte wiederum reaktive Plätze gebildet werden, wodurch die Reaktion erneut stattfinden kann.

Es konnte gezeigt werden, daß die Bildung von BrNO aus N₂O₅ und HBr über die Zwischenprodukte BrNO₂ und HONO erfolgt. Auf einer Eisoberfläche kommt dem Wasser ein zusätzlicher katalytischer Einfluß zu. Der hier vorgestellte Mechanismus sollte auf die chloranaloge Reaktion übertragbar sein. Die Reaktion von N₂O₅ mit HCl [Tolbert et al., 1988] wird ebenfalls über das intermediär gebildete Nitrylkation ablaufen. Hierbei bildet sich auf einer Eisoberfläche und auch in Abwesenheit dieser ClNO₂. Aufgrund der größeren Stabilität des ClNO₂ wird die Weiterreaktion zu HONO und damit zum ClNO so langsam sein, daß das von der Oberfläche desorbierende ClNO₂ als Endprodukt der Reaktion in der Gasphase nachzuweisen ist.

5.3 Einfluß der Oberfläche auf die heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid mit Bromwasserstoff

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, daß die Reaktionsfolge von N_2O_5 mit HBr durch das Nitrylkation initiiert wird. Die Reaktionen wurden auf Distickstoffpentoxid-, Eis- und NAT-Oberflächen untersucht. Der Reaktionsfolge lag ein von der Oberfläche unabhängiger Mechanismus zu Grunde, wobei auf einer Eis- bzw. NAT-Oberfläche eine zusätzliche katalytische Wirkung des Wassers zu erwarten ist (Kapitel 5.2). Auch im Fall einer reinen Distickstoffpentoxidoberfläche ist dieser Effekt aufgrund des entstehenden Reaktionswassers (R5.9) zu diskutieren.

Die Dissoziation von N_2O_5 in NO_2^+ - und NO_3^- -Ionen auf einer Oberfläche prägt entscheidend den Mechanismus der heterogenen Reaktionen. Diese Dissoziation könnte weiterhin die Aufnahme von N_2O_5 auf eine Oberfläche steuern. Auf einer NAT-Oberfläche ist ein relativ kleiner Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 6 \cdot 10^{-4}$ zu beobachten, während auf Eisoberflächen ein um zwei Größenordnungen höherer Wert mit $\gamma = 2.4 \cdot 10^{-2}$ ermittelt worden ist (Tabelle 5.3). Hierbei ist jedoch mit fortschreitender Expositionszeit eine Abnahme dieses Wertes festzustellen [Kenner et al., 1994]. Diese Beobachtung wurde dahingehend interpretiert, daß durch die Bildung von NAT die Oberfläche passiviert wird. Auf Schwefelsäure sinkt der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 bei Anwesenheit von $HONO_2$ von $\gamma = 0.1$ auf $\gamma = 0.02$. Die Aufnahme von N_2O_5 zeigt damit eine starke Abhängigkeit vom $HONO_2$ -Gehalt der Oberfläche, während im Gegensatz dazu die Aufnahme $ClONO_2$ eine starke Abhängigkeit vom aktivem Wassergehalt nicht aber vom $HONO_2$ -Gehalt der Oberfläche aufweist [Zhang et al., 1994, 1995]. Damit sollte der entscheidende Schritt bei der Aufnahme und somit Hydrolyse von N_2O_5 die Adsorption von $HONO_2$ bzw. NO_3^- auf der Oberfläche sein und nicht die Hydrolyse selbst. Bei einer hohen Konzentration dieser Spezies auf der Oberfläche stehen nicht genug Plätze zur Verfügung und eine weitere Aufnahme von N_2O_5 wird damit limitiert.

Das Zwischenprodukt HONO konnte im Massenspektrum erst nach einer Verringerung der HBr-Konzentration beobachtet werden (Kapitel 4). Aus einer Erniedrigung der HBr-Konzentration resultierte weiterhin eine Verringerung der Produktausbeute an BrNO. Die Detektion von HONO in der Gasphase läßt darauf schließen, daß bei niedriger HBr-Konzentration die Folgereaktionen (R5.8 und R5.9) so langsam werden, daß die Desorption der Zwischenprodukte mit der BrNO-Bildung in Konkurrenz tritt. Dadurch wird die Konzentration der Zwischenprodukte auf der Oberfläche erniedrigt und die BrNO-Bildung limitiert.

Auf einer Eisoberfläche muß die Hydrolyse von N_2O_5 zu $HONO_2$ gefolgt von einer Salpetersäurehydratbildung als weitere Konkurrenzreaktion in Betracht gezogen werden.

FTIR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß während dieser Reaktion Salpetersäuretrihydrat (NAT) gebildet wird [Peil et al., 1995].



Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der Reaktion von HBr auf einer Distickstoffpentoxidoberfläche zeigten neben BrNO Salpetersäuremonohydrat (NAM) als Produkt (Kapitel 4.1). Hingegen wurde auf einer Eisoberfläche im gesamten untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich zusätzlich die Bildung von NAT neben der Bildung von NAM und BrNO bzw. Salpetriger Säure beobachtet. Je geringer die HBr-Konzentration war, desto intensiver waren die Absorptionsbanden des NAT während die des NAM abnahmen. Bei geringer HBr-Konzentration wurde massenspektrometrisch HONO detektiert, was zeigt, daß eine Reaktion zwischen N_2O_5 und HBr stattgefunden hat (R5.6 und R5.9). Daher ist davon auszugehen, daß auf einer Eisoberfläche die Reaktionen von N_2O_5 mit Wasser und mit HBr konkurrierend ablaufen, wobei die Steuerung des Verzweigungsverhältnisses über die Bromwasserstoffkonzentration erfolgt.

Anhand dieses Ergebnisses lassen sich Rückschlüsse auf die Größenordnung des Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 auf einer Eis/HBr - Oberfläche ziehen. Hanson und Ravishankara [1992] quantifizierten bei einer Temperatur von 201 K die Aufnahme von N_2O_5 auf einer mit Wasser und HBr belegten Glasoberfläche zu $\gamma = 5 \cdot 10^{-3}$, da so ein Vergleich mit stratosphärischen HBr-Konzentrationen möglich sein sollte. Tabelle 5.3 ist eine Gegenüberstellung dieses Wertes mit Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 und Halogenwasserstoffen auf Eis- und NAT-Oberflächen zu entnehmen. Aufgrund der Diskrepanz des Wertes von Hanson und Ravishankara [1992] mit den übrigen Daten soll diese Tabelle im weiteren diskutiert werden.

Tabelle 5.3: Aufnahmekoeffizienten von N_2O_5 und Halogenwasserstoffen

Spezies	Eis	NAT	Temperatur [K]
N_2O_5	$2.4 \cdot 10^{-2}$ a	$6 \cdot 10^{-4}$ a	200 K
HCl	> 0.3 b	≥ 0.2 c	190 K, 202 K
HBr	$0.3 - 1$ d	$0.3 - 1$ d	201 K
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$ a	$3.2 \cdot 10^{-3}$ a	200 K
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HBr}$	$5 \cdot 10^{-3}$ d	$5 \cdot 10^{-3}$ d	201 K

a) Hanson & Ravishankara, 1991, b) Hanson & Ravishankara, 1992a, c) Abbatt & Molina, 1992, d) Hanson & Ravishankara, 1992

Die in Tabelle 5.3 vorgestellten Werte für HCl und N_2O_5 wurden mit stratosphärischen Konzentrationen ermittelt. Die Aufnahme von HBr und HCl erfolgt auf Eis- und NAT-Oberflächen mit den höchsten Werten von $\gamma > 0.2$. Der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 liegt auf einer NAT-Oberfläche bei $6 \cdot 10^{-4}$. Durch die Anwesenheit von HBr bzw. HCl kann er auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ erhöht werden, wobei HBr etwas effektiver erscheint. Auf einer Eisoberfläche liegt der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 bei etwa $2 \cdot 10^{-2}$. Eine Reaktion mit HCl hat keinen signifikanten Einfluß auf diesen Wert. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigten, daß die Reaktion von N_2O_5 mit HBr konkurrierend zur Hydrolyse desselben verläuft. Bei geringer HBr-Konzentration läuft die Hydrolyse bevorzugt ab, während bei höherer HBr-Konzentration die Reaktion $N_2O_5 + HBr$ an Bedeutung gewinnt. Eine Passivierung der Oberfläche durch HBr sollte somit ausgeschlossen sein und der Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 auf eine Eis/HBr-Oberfläche ebenfalls in der Größenordnung von $\gamma = 2 \cdot 10^{-2}$ liegen, auf keinen Fall jedoch niedriger.

Die in Tabelle 5.3 aufgeführten Aufnahmekoeffizienten wurden durch Detektion des N_2O_5 -Verlustes in der Gasphase über den entsprechenden Oberflächen bestimmt. Von daher wurde nur eine Bruttoaufnahme, also die Summe aus Adsorption, Diffusion und Reaktion, ermittelt. Die eigentliche Reaktionswahrscheinlichkeit von N_2O_5 mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff auf der Oberfläche kann somit nur abgeschätzt werden. Auf einer NAT-Oberfläche ist die Hydrolyse von N_2O_5 verglichen mit der Reaktion mit HBr sehr langsam (Tabelle 5.3). Es kann angenommen werden, daß der auf einer NAT-Oberfläche bestimmte Aufnahmekoeffizient von N_2O_5 in etwa der Reaktionswahrscheinlichkeit von N_2O_5 mit HBr entsprechen sollte [Hanson & Ravishankara, 1992]. Unter Vernachlässigung des Einflusses der Oberfläche läßt sich damit für die Reaktionswahrscheinlichkeit von N_2O_5 mit HBr auf einer Eisoberfläche in Übereinstimmung mit dem von Hanson & Ravishankara bestimmten Wert (Tabelle 5.3) zu etwa $5 \cdot 10^{-3}$ abschätzen. Die genaue Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit ist jedoch ausschließlich über eine Quantifizierung der Produktbildung zu bewerkstelligen. Hieraus wäre es dann möglich, das Verzweigungsverhältnis von Hydrolyse und Reaktion mit dem Halogenwasserstoff zu ermitteln.

Hieraus ergibt sich, daß ein Vergleich des Aufnahmekoeffizienten für N_2O_5 auf einer mit Wasser und HBr belegten Glasoberfläche mit den Werten auf einer Eisoberfläche nicht möglich ist, da es sich einmal um eine Reaktionswahrscheinlichkeit und einmal um eine Bruttoaufnahme handelt. Für die Aufnahme von N_2O_5 auf eine Eis-HBr-Oberfläche unter stratosphärischen Bedingungen sollte daher ein Wert von $1 \cdot 10^{-2} \leq \gamma \leq 5 \cdot 10^{-2}$ angenommen werden.

Verglichen mit der Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf einer Eis- bzw. Distickstoffpentoxidoberfläche wurde die Reaktion dieser Spezies auf einer NAT-Oberfläche erst bei höheren Temperaturen (180 K statt 170 K) beobachtet. FTIR-spektroskopisch wurde die Bildung von BrNO in geringerem und die Bildung von NAM in stärkerem Maß beob-

achtet (Abb. 4.11). Die hier eingesetzte hohe Konzentration an HBr und die beobachtete Bildung von Salpetersäuremonohydrat lassen auf einen maximalen Umsatz der Edukte zu BrNO schließen. Bei den hier benötigten höheren Temperaturen konnte das BrNO aufgrund der hohen Desorptionsrate FTIR-spektroskopisch nur in geringem Maß nachgewiesen werden. Es stehen jedoch keine massenspektrometrischen Daten zur Verfügung, welche die Bildung von BrNO verifizieren. Das Einsetzen der Reaktion erst bei höheren Temperaturen weist auf eine vergleichsweise geringe Reaktivität der NAT-Oberfläche hin. Wie oben diskutiert wurde, sollte diese Verringerung der Reaktivität in der geringen Adsorptionsmöglichkeit von HONO₂ begründet liegen. Dieser Befund wird durch Ergebnisse anderer Autoren unterstützt [Tolbert, 1994].

Ein interessantes Resultat der Experimente, bei denen erst HBr und danach N₂O₅ auf eine Eisoberfläche kondensiert wurde, war, daß bei einem HBr-Partialdruck $> 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, zeitlich verzögert mehrfach die Kondensation von N₂O₅ auf der Eis-HBr-Oberfläche möglich war. Das N₂O₅ reagierte jedesmal vollständig ab, wobei BrNO und NAM gebildet wurden. Die Bildung von NAT konnte nicht beobachtet werden. Dies ist konsistent mit einem Ergebnis von Hanson und Ravishankara [1992]. Die Autoren fanden bei sehr hohen HBr-Konzentrationen einen Anstieg des Aufnahmekoeffizienten von N₂O₅ auf einer NAT-Oberfläche auf einen Wert von $> 4 \cdot 10^{-2}$. Als Erklärung schlugen diese Autoren die Bildung eines Flüssigkeitsfilms bestehend aus Reaktionsprodukten, HBr und Wasser auf der Oberfläche vor. Die nicht zu beobachtende Bildung von NAT steht mit dieser Annahme im Einklang, da der Flüssigkeitsfilm eine hohe HBr-Konzentration enthält. Hierdurch verläuft die Reaktion mit N₂O₅ schnell und quantitativ, so daß die Hydrolyse-rate von N₂O₅ zu vernachlässigen ist.

5.4 Reaktion von Salpetersäure mit Bromwasserstoff in der Gasphase

5.4.1 Diskussion des ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten

Der in dieser Arbeit ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient $k_4 = 1.55 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt in einer für die Reaktion von Stickoxiden mit Halogenwasserstoffen typischen Größenordnung (Tabelle 5.4). Eine Berechnung der Lennard-Jones-Stoßzahl für diese Reaktion ergab einen Wert von $Z_{LJ} = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da jedoch bei einer Reaktion dieser Art (Kapitel 5.4) ein sehr starrer aktivierter Komplex angenommen werden muß, sollte dieser zu hoch sein. Daher wurde für Reaktion R4.4 analog der Reaktion von NO₂ mit HBr ein Vorfaktor von $A = 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen [Rosser &

Wise, 1960]. Damit ergibt sich für die Reaktion von HONO_2 mit HBr eine Aktivierungsenergie von $E_A = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Für die in Tabelle 5.4 mit (h) gekennzeichneten Reaktionen wird von den Autoren bei Raumtemperatur die Beteiligung heterogener Reaktionskanäle diskutiert. Eine heterogene Reaktion an den Reaktorwänden führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einer scheinbaren Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Ein Vergleich der in Tabelle 5.4 gegebenen Geschwindigkeitskonstanten mit dem in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten zeigt, daß dieser für eine homogene Gasphasenreaktion dieser Art sehr groß ist. Daher kann die Beteiligung eines heterogenen Reaktionsanteiles nicht ausgeschlossen werden. Möglicherweise sind geringe Mengen an HBr an den Reaktorwänden adsorbiert. Die bei der Adsorption von HBr freiwerdende Energie liegt im Bereich der Kondensationswärme, also um 20 kJ mol^{-1} [Addecott & Thomas, 1961]. Durch eine zusätzliche katalytische Wirkung der Reaktorwände könnte die H-Br -Bindung gelockert werden und die Folgereaktion mit HONO_2 (R4.4) wäre durch die Absenkung der Aktivierungsenergie erheblich erleichtert.

Tabelle 5.4: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Stickoxiden mit Halogenwasserstoffen für $T = 298 \text{ K}$

Reaktion	$k \text{ [cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]}$	$E_A \text{ [kJmol}^{-1}\text{]}$	Quelle
$\text{HONO}_2 + \text{HBr}$	$1.55 \cdot 10^5$	30	diese Arbeit
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$ (h)	$1.2 \cdot 10^5$		Cantrell et al, 1987
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$	$4.2 \cdot 10^3$		Wilkins & Hisatsune, 1976
$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ (h)	$3.6 \cdot 10^7$		Cantrell et al, 1987
$\text{NO}_2 + \text{HBr}$ (h)	$1.3 \cdot 10^3$	18.8	Addecott & Thomas, 1961
$\text{NO}_2 + \text{HBr}$	30	54.4	Rosser & Wise, 1960
$\text{NO}_2 + \text{HCl}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	97.9	Rosser & Wise, 1960

Die spektroskopische Kontrolle der HBr -Konzentrationen ergab jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung von den manometrisch bestimmten HBr -Konzentrationen. Eine Erhöhung der Oberfläche des Reaktors um einen Faktor 2 durch Befüllen mit Raschigringen führte im Rahmen der Meßgenauigkeit zu keiner signifikanten Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten. Eine Erhöhung des Gesamtdrucks um einen Faktor 4 und Variation der Ausgangskonzentrationen hatten ebenfalls keinen Einfluß auf den ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten. Es waren somit keine Hinweise auf heterogene Anteile zu finden. Daher muß davon ausgegangen werden, daß die Reaktion von HONO_2 mit HBr homogen verläuft. Um heterogene Reaktionskanäle mit Sicherheit ausschließen zu können, sind jedoch noch weiterführende Experimente notwendig.

Weitere Informationen sind z.B. erhältlich durch eine Variation des Volumen-Oberflächen-Verhältnisses, wozu ein anderer Reaktor verwendet werden müßte. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion kann ebenfalls zur Klärung dieser Frage beitragen. Bei Beteiligung heterogener Reaktionskanäle am Reaktionsgeschehen wäre bei Temperaturerhöhung eine scheinbare Erhöhung der Aktivierungsenergie zu erwarten.

Falls an der Reaktion von HONO_2 mit HBr heterogene Reaktionskanäle beteiligt sind, wäre weiterhin zu klären, warum diese Reaktion nicht auf Salpetersäureoberflächen bei tiefen Temperaturen (siehe Kapitel 4.3) abläuft. In Kapitel 3.2 wurde diskutiert, daß HONO_2 unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kristallisiert, wodurch eine Verringerung der OH-Bindungsstärke und damit eine Rotverschiebung der OH-Streckschwingung hervorgerufen wird. Wie den Tabellen 3.2 und 4.2 weiterhin zu entnehmen ist, wird die Frequenz der NO'-Streckschwingung ebenfalls zu höheren Energien hin verschoben, was auf eine Verstärkung der NO'-Bindung im Vergleich zur Gasphase zurückzuführen ist. Betrachtet man die unterschiedliche Resonanzstabilisierung von HONO_2 und dem Nitration, zeigt sich, daß das Nitration vollständig resonanzstabilisiert ist (Abb. 5.2a), während HONO_2 nur eine Resonanzstabilisierung der Nitrogruppe aufweist (Abb. 5.2b). Durch die oben diskutierte Schwächung der OH-Bindung erfolgt eine Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff der Hydroxylgruppe. Dadurch kann dieser ebenfalls einen Beitrag zur Resonanzstabilisierung der Nitrogruppe leisten und die NO'-Bindung wird verstärkt. Da der erste Schritt der Reaktion von HONO_2 mit HBr unter Spaltung der NO'-Bindung verläuft, führt eine Verstärkung dieser Bindung zu einer Verlangsamung dieser Reaktion.

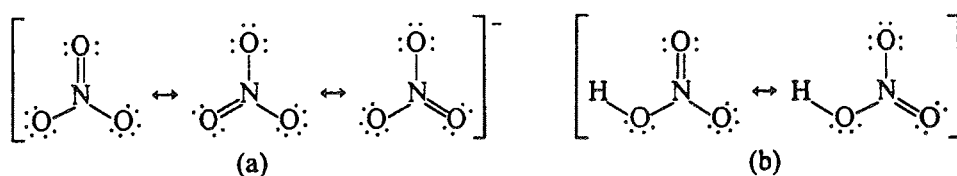


Abbildung 5.2: Resonanzstabilisierung des Nitrations (a) und Salpetersäure (b)
[Holleman & Wiberg, 1985]

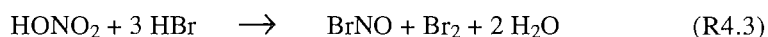
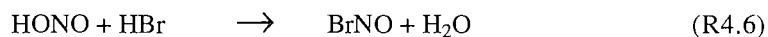
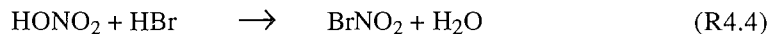
5.4.2 Mechanismus

Salpetersäure und Bromwasserstoff reagieren in der Gasphase bei Raumtemperatur mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_4 = 1.55 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter Bildung von BrNO (Kapitel 4.4). Neben den Edukten (HONO_2 und HBr) und dem Produkt (BrNO)

wurden FTIR-spektroskopisch weiterhin NO und NO₂ detektiert (siehe Abb. 4.15). Zwischenprodukte wie z.B. BrNO₂, die einen direkten Rückschluß auf den Mechanismus zulassen, wurden nicht beobachtet. Hieraus läßt sich jedoch schließen, daß der einleitende Reaktionschritt geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Wäre einer der Folgeschritte geschwindigkeitsbestimmend, so sollten Zwischenprodukte zu beobachten sein.

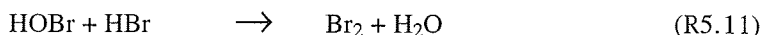
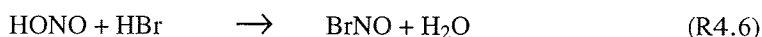
Einleitender Schritt der Reaktion R4.3 kann nicht der Zerfall von HONO₂ sein, da die beobachtete Abnahme der Salpetersäurekonzentration in Anwesenheit von HBr mit einer um einen Faktor 10⁹ größeren Geschwindigkeit erfolgt als in Abwesenheit desselben. Die homolytische Spaltung von HBr gefolgt von einer radikalinduzierten Reaktion ist als einleitender Schritt ebenfalls auszuschließen, da die Reaktionszelle gegen einfallendes Licht isoliert war, so daß eine photolytisch induzierte Reaktion nicht möglich war. Die Zersetzung von HBr an den Reaktorwänden wäre FTIR-spektroskopisch detektiert worden, da adsorbierter HBr im Gleichgewicht mit gasförmigem steht [Addecott & Thomas, 1961] und somit eine Reduktion dieser Konzentration beobachtet worden wäre.

Als einleitender Schritt ist die Reaktion von HONO₂ mit HBr zu BrNO₂ zu diskutieren. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Reaktion an der Oberfläche der Reaktorwände abläuft. Es wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Reaktion R4.4 beschreibt die Nitrierung von HBr unter Eliminierung eines Wassermoleküls nach einem S_N2-Mechanismus. Dieser Reaktionstyp ist sehr gut untersucht und Bromid ist als effektives Nukleophil bekannt [Holleman & Wiberg, 1985]. Aufgrund der Bindungsstärken und der Polarität des Broms im BrNO₂ ist Reaktion 4.5 gegenüber einem N-O-Bindungsbruch begünstigt. Die Br-N-Bindung hat eine Dissoziationsenergie von 82 kJ mol⁻¹ [Gmelin, 1992], während die N-O-Bindung eine Dissoziationsenergie von 470 kJ mol⁻¹ [Atkins, 1987] aufweist. Ein Angriff von HBr wird daher hauptsächlich zur Spaltung der Br-N-Bindung führen. Das Bromatom ist aufgrund seiner geringen Elektronegativität im BrNO₂ positiv polarisiert. Daher ist die Bildung von Br₂ aus dem positiv polarisierten Bromatom des BrNO₂ mit dem negativ polarisierten Bromatom des HBr begünstigt. Reaktion R4.6 ist analog zu R4.4 als eine Nitrosierungsreaktion zu interpretieren.

Eine weitere mögliche Reaktion von HONO₂ und HBr wäre die Bildung von Salpetriger Säure (HONO) (R5:10).



Produkt dieser Reaktionsfolge (Mechanismus II) wäre BrNO und die Reaktionsfolge würde ebenfalls der Bruttogleichung R4.3 gehorchen. Die Reaktion R5.9 ist jedoch mit $\Delta G^\circ_{\text{R}} = 24.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Chase et al., 1985; McGrath & Rowland, 1994] im Vergleich mit Reaktion R4.4 ($\Delta G^\circ_{\text{R}} = -4.75 \text{ kJ mol}^{-1}$) endergonisch. Die Modellrechnungen zeigen, daß die zeitliche Entwicklung der beobachteten NO_2 -Konzentrationen nur über den unimolekularen Zerfall von BrNO_2 (R4.7) zu erklären sind. Der Zerfall von HONO_2 bzw. HONO ist zu langsam, um die detektierten NO_2 -Konzentrationen zu produzieren (Kapitel 4.4.2). Daher ist nicht anzunehmen, daß der einleitende Schritt bei der Bildung von BrNO die Reaktion zu HONO ist.

Welcher der beiden vorgestellten Mechanismen für die Bildung von BrNO verantwortlich ist, hat jedoch auf die Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_4 keinen Einfluß. Ist für HONO und HOBr die Quasistationarität gegeben, so ergeben sich auch für Mechanismus II die Geschwindigkeitsgesetze 4.4.2 und 4.4.7.

Mit den in Tabelle 4.3 gegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten ergeben sich aus den Quasistationaritätsbedingungen (Kapitel 4.4) für BrNO_2 und HONO Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3}$. Diese geringen Konzentrationen konnten FTIR-spektroskopisch nicht detektiert werden.

Um direkte Informationen über den ablaufenden Mechanismus zu erhalten, wären Experimente mit einer Zeitauflösung im Bereich von Mikrosekunden geeignet. Eine weitere Möglichkeit wäre es, HONO_2 im Überschuß vorzulegen und eine geringe Konzentration an HBr zuzugeben. Dadurch können die Folgereaktionen (R4.5, R4.6) verlangsamt werden, wodurch die Möglichkeit bestünde, die Zwischenprodukte zu beobachten. Um dieses Experiment mittels FTIR-Spektroskopie durchzuführen, muß gegen HONO_2 inertes Fenstermaterial, wie z.B. Silberchlorid verwendet werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde dagegen Kaliumbromid als Fenstermaterial verwendet, das mit HONO_2 unter Bildung von Kaliumnitrat und HBr reagiert. Hierdurch ist gerade bei den geforderten kleinen HBr-Konzentrationen eine exakte Kenntnis dieser nicht mehr gewährleistet, da durch die Reaktion von HONO_2 mit Kaliumbromid HBr nachgeliefert wird.

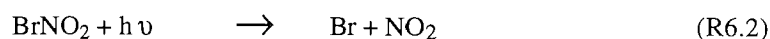
6. Auswirkungen auf die polare Stratosphäre

Die heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HBr wurde bei Temperaturen unterhalb 200 K auf Eis (PSC Typ II) und NAT-Oberflächen (PSC Typ I) untersucht. Wie in der Einleitung dargelegt, sind heterogene Reaktionen an polaren stratosphärischen Wolken verantwortlich für das im antarktischen Frühjahr auftretende 'Ozonloch'. Daher soll im folgenden diskutiert werden, welchen Einfluß die in dieser Arbeit untersuchte heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf das stratosphärische Ozon ausübt.

Die Untersuchungen der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr zeigten, daß BrNO bei einem HBr -Partialdruck größer $2 \cdot 10^{-5}$ mbar gebildet wurde. Bei einem HBr -Partialdruck kleiner $1 \cdot 10^{-5}$ mbar verlief die Reaktion unvollständig. Es konnte Salpetrige Säure (HONO) als Zwischenprodukt detektiert werden (siehe Kapitel 4). Die stratosphärischen HBr -Konzentrationen liegen mit etwa $1 \cdot 10^{-17}$ mol cm^{-3} [Smith, 1982] fünf Größenordnungen unter den geringsten in dieser Arbeit eingesetzten Konzentrationen. Von daher ist anzunehmen, daß die heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HBr unter stratosphärischen Bedingungen zur Bildung des Zwischenprodukts BrNO_2 (Kapitel 5.2) und von HONO_2 führt (R6.1). Aufgrund der geringen stratosphärischen HBr -Konzentrationen ist die Weiterreaktion von BrNO_2 so langsam, daß die Desorption des BrNO_2 von der Oberfläche bevorzugt ist.

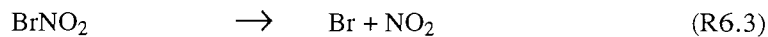


Salpetersäure wird in die polaren stratosphärischen Wolken eingebunden und trägt so zur Denoxifizierung bei (Kapitel 1.1). BrNO_2 wird, wie das aus der chloranalogen Reaktion gebildete ClNO_2 , bei wiederkehrender Sonneneinstrahlung photolysiert (R6.2). Das entstehende Bromatom vermag einen katalytischen Ozonabbauzyklus einzuleiten (Kapitel 1.1).

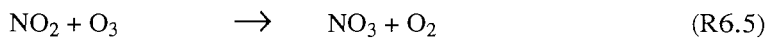
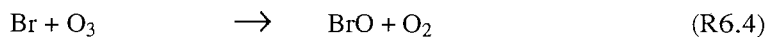


Die verglichen mit ClNO_2 größere Instabilität des BrNO_2 führt unter Umständen zu weiteren stratosphärisch relevanten Reaktionen. Wine et al. [1992] geben bei einer Tempe-

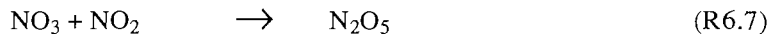
ratur von 200 K eine Lebensdauer des BrNO_2 bezüglich des thermischen Zerfalls von 2 Tagen bis 800 Tagen an. Nimmt man hierbei die untere Grenze an, so wird BrNO_2 noch während der Polarnacht zerfallen.



Beide gebildeten Radikale reagieren schnell mit Ozon weiter [Wayne, 1994].



Damit werden in Abwesenheit von Sonnenlicht zwei Moleküle Ozon abgebaut. BrO und NO_3 können durch Reaktion mit NO_2 in die entsprechenden Reservoirverbindungen überführt werden (R6.6, R6.7) und stehen so erneut für heterogene Reaktionen zur Verfügung.



Dieser Reaktionsablauf ist nur bedingt als katalytischer Zyklus zu betrachten. Während der Reaktion von N_2O_5 mit HBr wird durch die Einbindung von HONO_2 in die polaren stratosphärischen Wolken ständig NO_x aus der Gasphase entfernt. Weiterhin wird auch HBr irreversibel verbraucht.

Modellrechnungen [Danilin & McConnell, 1995] und Laboruntersuchungen [Lary et al., 1995] zeigen, daß Bromnitrat (BrONO_2) schon zu Beginn der Polarnacht nahezu quantitativ durch Hydrolyse (R1.26) abreagiert. Die oben vorgestellte Reaktionsfolge (R6.1, 3, 4, 6) könnte während der Polarnacht BrONO_2 nachliefern, welches dann durch eine weitere heterogene Reaktion Brom aktiviert.

Bezüglich der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf PSC-Oberflächen stehen bis jetzt noch keine Ergebnisse aus Modellrechnungen zur Verfügung. Um den Einfluß dieser Reaktion auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre trotzdem abschätzen zu können, soll im folgenden ein Vergleich mit anderen heterogenen Reaktionen erfolgen. Aus den Aufnahmekoeffizienten der Reaktionen von N_2O_5 und von ClONO_2 wurden die Lebensdauern dieser Moleküle auf Eis- und NAT-Oberflächen nach einer Methode von Turco et al. [1989] berechnet. Die Werte für die Oberflächen-Volumen-Verhältnisse wurden ebenfalls der Arbeit von Turco et al. entnommen.

$$\tau = \frac{4}{\gamma \omega S} \quad (6.1)$$

mit: τ = Lebensdauer [s]

γ = Aufnahmekoeffizient

S = Oberflächen-Volumen-Verhältnis

S(NAT) = $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$, S(Eis) = $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$

$$\omega = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi m}} = \text{mittlere Molekülgeschwindigkeit} \quad (6.2)$$

mit: R = universelle Gaskonstante

T = absolute Temperatur

m = Molmasse

Tabelle 6.1 zeigt die Ergebnisse zusammen mit den verwendeten Aufnahmekoeffizienten und den Konzentrationen in 20 km Höhe (~ 45 mbar) bei einer Temperatur von 185 K [Smith, 1982]. Der Aufnahmekoeffizient für die Reaktion von N_2O_5 mit HBr wurde, wie in Kapitel 5.3 diskutiert, zu $3 \cdot 10^{-2}$ abgeschätzt.

Tabelle 6.1: Lebensdauern für N_2O_5 und ClONO_2 bei T = 185 K

	γ (NAT)	τ [s] (NAT)	γ (Eis)	τ [s] (Eis)	c [mol cm^{-3}]
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{-4}$ a	$3.5 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^{-2}$ a	$8.8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-15}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$ a	$6.6 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^{-2}$ a	$8.8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-15}$, $2 \cdot 10^{-15}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HBr}$	$5 \cdot 10^{-3}$ b	$4.2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-15}$, $1 \cdot 10^{-17}$
$\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$	0.3 a	$7 \cdot 10^4$	0.3 c	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-16}$, $2 \cdot 10^{-15}$
$\text{ClONO}_2 + \text{HBr}$	0.3 b	$7 \cdot 10^4$	0.3 b	$7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-16}$, $1 \cdot 10^{-17}$

a) Hanson & Ravishankara, 1991, b) Hanson & Ravishankara, 1992

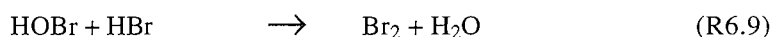
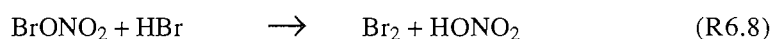
c) Hanson & Ravishankara, 1992a

Auf einer Eisoberfläche ergibt sich für die Geschwindigkeit der Hydrolyse von N_2O_5 ein Wert, der in der gleichen Größenordnung wie der für die Reaktionen mit HCl und HBr liegt (Tabelle 6.1). Damit gewinnt die Hydrolyse zu Ungunsten der anderen Reaktionen an Einfluß. Dies wird ebenfalls durch Modellrechnungen bestätigt [Drdla et al., 1993].

Da sich die Lebensdauern von ClONO_2 und N_2O_5 nur noch um eine Größenordnung unterscheiden, sollten die Reaktionen von ClONO_2 und N_2O_5 mit HBr auf einer Eisoberfläche gleich wahrscheinlich sein. Damit ist anzunehmen, daß diese beiden Reaktionen konkurrierend ablaufen. Im Vergleich zu den Reaktionen mit HCl wird den Reaktionen von HBr aufgrund der niedrigen Konzentrationen eine geringere Bedeutung zukommen. Jedoch ist hier anzunehmen, daß die Reaktionen im Vergleich zu den Reaktionen von HCl schneller ablaufen.

Auf einer NAT-Oberfläche sollten die Reaktionen von N_2O_5 mit HCl und HBr gegenüber der Hydrolyse von N_2O_5 bevorzugt ablaufen, da N_2O_5 auf einer reinen NAT-Oberfläche nur eine sehr kleine Aufnahmezeit zeigt (Tabelle 6.1). Modellrechnungen zeigten, daß N_2O_5 auf NAT-Oberflächen zu 85 % mit HCl reagiert [Drdla et al., 1993], wobei in dieser Modellrechnung die Reaktionen mit HBr nicht berücksichtigt wurde. Verglichen mit der Reaktion mit HCl wird die Reaktion von N_2O_5 mit HBr eine untergeordnetere Bedeutung haben, da die Konzentrationen des letzteren im Vergleich zu HCl zwei Größenordnungen niedriger sind. Jedoch sollte die Reaktion mit HBr schneller sein als die mit HCl . Die Lebensdauer von ClONO_2 bezüglich der Reaktionen mit Halogenwasserstoffen ist um zwei Größenordnungen kürzer als die von N_2O_5 , während die Konzentration jedoch eine Größenordnung geringer ist. Von daher sollte die Aufnahmezeit von ClONO_2 auf eine HBr/Eis -Oberfläche nur um einen Faktor 10 größer sein, als von N_2O_5 . Es ist also durchaus denkbar, daß die Reaktion von N_2O_5 mit HBr mit der Reaktion von ClONO_2 konkurrieren kann.

In diesem Zusammenhang sind weitere heterogene Reaktionen der Bromverbindungen zu diskutieren, da diese einen Einfluß auf die HBr -Konzentration und damit auf die Geschwindigkeit der Reaktion von N_2O_5 mit HBr haben können.

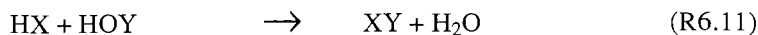
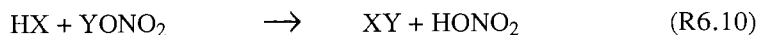


BrONO_2 liegt in der Stratosphäre etwa in der gleichen Konzentration wie HBr vor und eine Reaktion mit HBr würde zu einer Limitierung der Reaktion von N_2O_5 mit HBr führen. Wie oben bereits dargelegt, zeigten erste Laboruntersuchungen der heterogenen Reaktionen von BrONO_2 jedoch, daß die Hydrolyse (R1.26) schnell und quantitativ verläuft [Lary et al., 1995]. Eine Reaktion von BrONO_2 mit HCl konnte aufgrund der schnellen Hydrolyse des ersteren nicht beobachtet werden [Opplinger et al., 1995]. Verläuft diese Reaktion ebenso effizient unter stratosphärischen Bedingungen, so könnte eine Reaktion von BrONO_2 mit HBr (R6.8) soweit unterdrückt werden, daß eine signifikante Reduktion der HBr -Konzentration verhindert wird.

HOBr, welches aus der Hydrolyse von BrONO_2 gebildet wird, wird zur Zeit als die wichtigste Reservoirverbindung des Broms während der Nacht diskutiert [Danilin & McConnell, 1995]. Laborstudien zeigten, daß HOBr auf Eisoberflächen effizient mit HBr reagiert, wobei sich bei einer Temperatur von 228 K ein Aufnahmekoeffizient von $\gamma = 0.12$ ergab [Abbatt, 1994]. Die heterogene Reaktion von HOBr mit HBr stellt damit eine Konkurrenzreaktion für die Reaktion von N_2O_5 mit HBr dar und könnte damit zu einer Limitierung der letzteren führen.

Weiterhin sind die gemischten heterogenen Halogenreaktionen zu berücksichtigen, die ebenfalls eine Änderung der stratosphärischen HBr-Konzentration hervorrufen können.

Für die Reaktion von HBr mit ClONO_2 (R6.10) ist auf Eis- und NAT-Oberflächen ein Aufnahmekoeffizient von $\gamma > 0.3$ bestimmt worden, während für die Reaktion von HBr mit Cl_2 (R6.12) ein Wert von $\gamma = 0.2$ angegeben wird [Hanson & Ravishankara, 1992]. Für die Reaktion von HBr mit HOCl stehen noch keine quantitativen Daten zur Verfügung, es wird aber diskutiert, daß auch diese Reaktion effizient verläuft [Lary et al., 1995]. Die vorgestellten Aufnahmekoeffizienten liegen in einer Größenordnung, in der ein Einfluß der gemischten Halogenreaktionen auf die Reaktion von N_2O_5 mit HBr nicht ausgeschlossen werden kann.



mit X, Y = Cl, Br

Ein weiterer Punkt, der in zukünftigen Modellrechnungen quantifiziert werden sollte, sind die heterogenen Reaktionen der Bromverbindungen auf Schwefelsäureaerosolen. Diese Reaktionen können schon zu Beginn der Polarnacht stattfinden, so daß unter Umständen alles Brom aktiviert worden ist, bevor sich polare stratosphärische Wolken ausbilden. Erste Laboruntersuchungen zeigten, daß die Aufnahme von BrONO_2 und HOBr auf eine Schwefelsäurelösung mit relativ hohen Aufnahmekoeffizienten von $0.1 < \gamma < 1$ erfolgt. [Hanson & Ravishankara, 1995]. Dagegen ergibt sich für HBr, wie in Kapitel 1 bereits diskutiert, eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schwefelsäurelösung [Saastad, 1995]. Um diesen Einfluß besser beurteilen zu können, sind jedoch weitere quantitative Bestimmungen in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration, sowie Feldmessungen, die Informationen über die tatsächliche Zusammensetzung der Aerosole liefern, notwendig.

Die vorgenommene Abschätzung zeigt, daß ein Einfluß der heterogenen Reaktion von N_2O_5 mit HBr auf die chemische Zusammensetzung der polaren Stratosphäre nicht auszuschließen ist. Genauere Aussagen, gerade über den Einfluß der heterogenen Reaktionen von BrONO_2 und HOBr auf die heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HBr können

jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht getroffen werden. Dazu sind Modellrechnungen nötig, die alle heterogenen Reaktionen der Brom- und auch der Chlorkomponenten berücksichtigen. Weiterhin ist hierzu die Bestimmung von Aufnahmekoeffizienten aller beteiligten Spezies notwendig. Die Ergebnisse, die aus diesen Modellrechnungen erhalten werden, müssen dann mit den Konzentrationen der beteiligten Spezies in der Stratosphäre verglichen werden, um die Richtigkeit des Modells zu prüfen.

7. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch die gleichzeitige Analyse von Gasphase und fester Phase Informationen über die Mechanismen heterogener Reaktionen zu erhalten. Solche Informationen sind unabdingbar, um die Vorgänge in der Atmosphäre vollständig zu verstehen. Zur Zeit sind der Literatur nur wenige Untersuchungen bezüglich der Mechanismen heterogener Reaktionen zu entnehmen. Weitere Untersuchungen dieser Art würden jedoch wertvolle Informationen über eine Vielzahl stratosphärisch relevanter heterogener Reaktionen liefern.

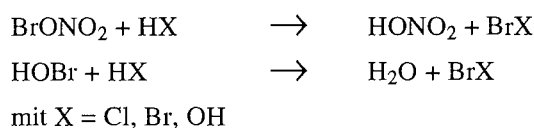
Letztendliches Ziel sollte es jedoch sein, mechanistische Informationen unter experimentellen Bedingungen zu erhalten, die denen in der Stratosphäre entsprechen. Aufgrund der dort vorliegenden niedrigen Konzentrationen der das Reaktionsgeschehen betreffenden Spezies sind hierfür jedoch hochempfindliche Analysemethoden und aufwendige Apparaturen notwendig. Weiterhin sollte bei der Planung zukünftiger Experimente berücksichtigt werden, daß die Oberflächen in der Stratosphäre keinesfalls den statischen Oberflächen in den Laborexperimenten entsprechen. Vielmehr zeigen diese eine große Dynamik, die, wenn möglich, realitätsnah simuliert werden sollte. Für Untersuchungen unter stratosphärischen Bedingungen sind also die unterschiedlichsten Faktoren zu berücksichtigen, die sich nur sehr schwer vereinbaren lassen. Daher muß sorgfältig ausgewählt werden, welcher dieser Bedingungen in einem experimentellen Aufbau Rechnung getragen wird. Die dann erhaltenen Ergebnisse sollten mit unter anderen Bedingungen erhaltenen Ergebnissen kombiniert werden, so daß auf diesem Wege ein Gesamtbild entstehen kann. Hierfür könnten z. B. folgende Experimente durchgeführt werden:

- Um mit stratosphärischen Konzentrationen arbeiten zu können, müßte eine Ultrahochvakuumapparatur verwendet werden, um den niedrigen Partialdrücken, z. B. der Bromverbindungen, Rechnung zu tragen. Gleichzeitig sollten gepulste Einlaßsysteme eingesetzt werden, damit eine Sättigung der Oberfläche vermieden wird. Mittels Massenspektrometrie zur Analyse der Gasphase ließen sich hiermit Aufnahmekoeffizienten ermitteln, die sich auf die Stratosphäre übertragen lassen sollten. Eine Detektion der festen Phase mittels spektroskopischer Methoden wie z. B. die FTIR-Spektroskopie ist aber unter diesen Bedingungen schwierig; als

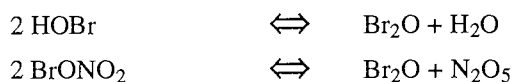
Alternative wäre hier eventuell die sehr viel empfindlichere Laserspektroskopie denkbar.

- Dynamische Oberflächen lassen sich mittels Flow-Reaktoren erzeugen. Die gleichzeitige Detektion von Gasphase und fester Phase sollte hierbei qualitative Daten in Form von mechanistischen Informationen wie auch quantitative Daten liefern.
- Wünschenswert wäre es weiterhin, Experimente unter stratosphärischen Drücken (etwa 50 mbar) durchzuführen. Um aber gleichzeitig die tiefen Temperaturen (< 200 K) zu gewährleisten, ist eine sorgfältige Planung des experimentellen Aufbaus erforderlich, da eine Wärmeleitung ausgeschlossen werden muß. Hierbei ist es weiterhin schwierig, die Massenspektrometrie als Detektionsmethode einzusetzen, da bei diesen Drücken eine effektive Druckuntersetzung erfolgen muß und somit die interessierenden Verbindungen unter das Detektionslimit absinken können. Die Analyse muß von daher mit spektroskopischen Methoden erfolgen.
- Untersuchungen an 'schwebenden' Aerosolteilchen, wie sie z. B. in Jet-Experimenten erzeugt werden können, stellen ebenfalls dynamische Oberflächen dar. Hieraus sind wertvolle Daten quantitativer und mechanistischer Art bezüglich heterogener Reaktionen auf Schwefelsäureaerosolen zu gewinnen

Wie in dieser Arbeit deutlich wurde, besteht gerade bei den heterogenen Reaktionen der Bromverbindungen ein großes Informationsdefizit hinsichtlich ihres Einflusses auf die Stratosphäre. Von daher sollten die Reaktionen dieser Verbindungen Gegenstand weiterer Forschung sein. Als wichtigste Verbindungen sind hierbei BrONO_2 , BrCl und HOBr zu nennen, da diese die bedeutendsten Bromreservoirs während der Polarnacht darstellen.



Aber gerade diese Untersuchungen bereiten aufgrund der Instabilitäten der Verbindungen enorme Schwierigkeiten. HOBr und BrONO_2 stehen im Gleichgewicht mit Br_2O [Hollemann & Wiberg, 1985, Deters, 1995].



Br_2O zerfällt sofort weiter zu Br_2 . Die aus einer Reaktion der beiden Verbindungen mit HBr zu erwartenden Produkte sind somit bereits vorhanden. Für BrONO_2 sind bei

Raumtemperatur etwa 5 % Verlust innerhalb 1 min durch Zerfallsreaktionen zu berücksichtigen [Deters, 1995]. Damit erscheint eine Untersuchung dieser Verbindungen mit der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur nicht sinnvoll, da sich zum einen BrONO_2 und HOBr schon in den Gasmischapparaturen und Aufdampfleitungen weitestgehend zersetzt hätten. Zum anderen wären Aussagen über Produkte nur in sehr beschränktem Maß möglich gewesen, da diese aufgrund der Gleichgewichtseinstellung bereits vorhanden sind. Erste Schritte in Richtung einer zuverlässigen Quantifizierung der Reaktionen dieser Verbindungen sollten daher in der Optimierung bestehender Synthesen oder sogar in der Entwicklung dynamischer Quellen liegen. Weiterhin sollten quantitative Daten für die oben aufgeführten Gleichgewichte ermittelt werden, um eine vernünftige Konzentrationsbestimmung durchführen zu können.

Heterogene Reaktionen von BrONO_2 und HOBr sollten vor allem auf Schwefelsäureaerosolen untersucht werden, da hier der bedeutendste Einfluß dieser Reaktionen diskutiert wird [Danilin & McConnell, 1995]. Dabei sollte ein möglichst großer Temperaturbereich sowie eine Variation der Zusammensetzung der Schwefelsäureaerosole durch die Experimente abgedeckt werden.

Ein weiteres interessantes Gebiet der Atmosphärenchemie stellt die stratosphärische Iodchemie dar. Iod hat in der Stratosphäre praktisch keine temporäre Senke und liegt damit vollständig in der aktivierten Form (IO , I) vor. Die Gasphasenreaktionen dieser Spezies sind um Größenordnungen schneller als die der anderen Halogene. Damit könnte auch eine geringe Konzentration dieser Verbindungen in der Stratosphäre zu einem verstärkten Ozonabbau besonders in mittleren Breiten führen [Solomon et al., 1995]. Um diesen Effekt beurteilen zu können sind jedoch Daten über stratosphärische Konzentrationen und über die Reaktionen dieser Spezies notwendig, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung stehen.

Ergänzend zu diesen Laboruntersuchungen sind Feldmessungen notwendig. Aufgrund der geringen Konzentrationen der Bromverbindungen in der Stratosphäre ergeben sich experimentelle Schwierigkeiten, so daß zur Zeit nur Messungen über BrO , HBr , HOBr sowie der bromhaltigen Quellgase vorliegen. Wertvolle Informationen über heterogene Reaktionen der Bromverbindungen könnten z. B. aus der exakten Messung von stratosphärischem HOBr gewonnen werden, das während der Polarnacht durch die heterogene Hydrolyse von BrONO_2 gebildet wird. Eine Quantifizierung dieser Verbindung kurz vor Beginn und während der Polarnacht könnte die bereits vorliegenden Laboruntersuchungen [Lary et al., 1995] und Modellrechnungen [Danilin & McConnell, 1995] bestätigen. Wichtig wäre weiterhin die genaue Ermittlung der Zusammensetzung der polaren stratosphärischen Wolken und der Schwefelsäureaerosole.

Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D., *Heterogeneous Reactions of HOBr with HBr and HCl on Ice Surfaces at 228 K*, Geophys. Res. Lett., **21** (8), 665, (1994).
- Abbatt, J. P. D., Molina, M. J., *Heterogeneous Interactions of ClONO₂ and HCl on Nitric Acid Trihydrate at 202 K*, J. Phys. Chem., **96**, 7674, (1992).
- Addecott, K. S. B., Thomas, J. H., *The Reaction between Hydrogen Bromide and Nitrogen Dioxide*, Trans. Faraday Soc., **57**, 664, (1961).
- Anthony, S. E., Tisdale, R. T., Disselkamp, R. S., Tolbert, M. A., *FTIR Studies of Low Temperature Sulfuric Acid Aerosols*, Geophys. Res. Lett., **22** (9), 1105, (1995).
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- Balzars, *Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik*.
- Baulch, D. L., Duxbury, J., Grant, S. J., Montague, D. C., *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Volume 4 Homogeneous Gas Phase Reactions of Halogen- and Cyanide-Containing Species*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **10**, (1981).
- Becker, E., AWI Potsdam, *Persönliche Mitteilung*, (1994).
- Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., *Production of BrNO₂, Br₂ and ClNO₂ from the Reaction between Seaspray Aerosol and N₂O₅*, J. Aerosol Sci., **25**, 277, (1994).
- Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley & Sons, New York (1954).
- Benninghoven, A., Rüdener, F. G., Werner, H. W., *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, (1987).
- Bolduan, F., Jodl, H. J., *Raman Spectroscopy on Matrix-Isolated NO⁺, NO₃⁻, and N₂O₄ in Ne*, Chem. Phys. Lett., **85**, 283, (1982).
- Brune, W. H., Anderson, F. G., Toohey, D. W., Fahey, E. W., Kawa, S. R., Jones, R. L., McKenna, D. S., Poole, L. R., *The Potential for Ozone Depletion in the Arctic Polar Stratosphere*, Science, **252**, 1260, (1991).
- Burns, W. G., Bernstein, H. J., *The Vibrational Spectra and Structure of Inorganic Molecules. III. The Infra-Red Spectra of Nitrosyl Chloride and Nitrosyl Bromide from 2.0 to 25μ*, J. Chem. Phys., **18**, 1669, (1950).
- Cantrell, C. A., Davidson, J. A., Shetter, R. E., Anderson, B. A., Calvert, J. G., *Reactions of NO₃ and N₂O₅ with Molecular Species of Possible Atmospheric Interest*, J. Phys. Chem., **91**, 6017, (1987).
- Chase, M. W., Davies, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., Mc Donald, R. A., Syverud, A. N., *JANAF Thermochemical Tables*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**(1), (1985).
- Chen, W., Lo, W., Lee, Y., *Photolysis of Nitric Acid in Solid Nitrogen*, J. Chem. Phys., **97**, 7167, (1992).

- Chu, L. T., Leu, M., Keyser, L. F., *Heterogeneous Reactions of HOCl + HCl → Cl₂ + H₂O and ClONO₂ + HCl → Cl₂ + HNO₃ on Ice Surfaces at Polar Stratospheric Conditions*, J. Phys. Chem., **97**, 12798, (1993).
- Crutzen, P. J., Arnold, F., *Nitric Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere: A Major Cause for the Springtime 'Ozone Hole'*, Nature, **324**, 651, (1986).
- Danilin, M. Y., McConnell, J. C., *Stratospheric Effects of Bromine Activation on/in Sulfate Aerosol*, J. Geophys. Res., **100**, 11237, (1995).
- Davidson, J. A., Viggiano, A. A., Howard, C. J., Dotan, I., Fehsenfeld, F. C., Albritton, D. L., Ferguson, E. E., *Rate Constants for the Reactions of O₂⁺, NO₂⁺, NO⁺, H₃O⁺, CO₃⁻, NO₂⁻ and Halide Ions with N₂O₅ at 300 K*, J. Chem. Phys., **68**, 2085, (1978).
- Delzeit, L., Rowland, B., Devlin, J. P., *Infrared Spectra of HCl Complexed/Ionized in Amorphous Hydrates and at Ice Surfaces in the 15-90 K Range*, J. Phys. Chem., **97**, 10312, (1993).
- DeMoore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling*, JPL-Publication, **94-26**, (1994).
- DeSaxce, A., Sanna, N., Schriver, A., Schriver-Mazzuoli, L., *Matrix Isolation Investigation of the Vibrational Spectroscopy and Photochemistry of Complexes of HCl and HBr with Nitric Oxide. Ab Initio Study of the NO:HCl Complex Structure*, Chem. Phys., **185**, 365, (1994).
- Deters, B., Universität Bremen, *Persönliche Mitteilung*, (1995).
- Drdla, K., Turco, R. P., Elliott, S., *Heterogeneous Chemistry on Antarctic Polar Stratospheric Clouds: a Microphysical Estimate of the Extent of Chemical Processing*, J. Geophys. Res., **98**, 8965, (1993).
- Fabian, P., Borchers, R., Leifer, R., Subbaraya, B. H., Lai, S., Boy, M., *Global Stratospheric Distribution of Halocarbons*, accepted for publication in Atmos. Environ. (1995).
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., Shanklin, J. D., *Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClO_x/NO_x Interaction*, Nature, **315**, 207, (1985).
- Feilchenfeld, H., Manor, S., Epstein, J. A., *Kinetics of Oxidation of Hydrobromic Acid by Nitric Acid in the Presence of Nitrous Acid*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **23**, 2675, (1972).
- Feuerhahn, M., Hilbig, W., Minkwitz, R., Engelhardt, U., *Infrared Spectrum and Force Constants of Matrix-Isolated Nitrosyl Iodide*, Spectrochim. Acta, **34A**, 1065, (1978).
- Finlayson-Pitts, B. J., Livingston, F. E., Berko, H. N., *Ozone Destruction and Bromine Photochemistry at Ground Level in the Arctic Spring*, Nature, **343**, 622, (1990).
- Finlayson-Pitts, B. J., Livingston, F. E., Berko, H. N., *Synthesis and Identification by Infrared Spectroscopy of Gaseous Nitryl Bromide, BrNO₂*, J. Phys. Chem., **93**, 4397, (1989).
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- George, C., Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., Magi, L., Ponche, J. L., Mirabel,

- P., *Fate of ClNO₂ over Aqueous Solutions Containing Iodide*, Geophys. Res. Lett., **22**, 1505, (1995).
- Gilbert, A. S., Sheppard, N., *Infrared Spectra of the Hydrates of Hydrogen Chloride and Hydrogen Bromide*, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II, **69**, 1628, (1973).
- Gmelin, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: Bromine B2*, Verlag Chemie, Berlin (1992).
- Granier, C., Brasseur, G., *Impact of Heterogeneous Chemistry on Model Predictions of Ozone Changes*, J. Geophys. Res., **97**, 18015, (1992).
- Griffiths, P. R., deHaseth, J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- Grimley, A. J., Houston, P. L., *The Photochemistry of Nitrosyl Halides: the X + NOX → X₂ + NO(v) Reaction (X=Cl, Br)*, J. Chem. Phys., **72**, 1471, (1980).
- Hagen, W., Tielens, A. G. G., Greenberg, J. M., *The Infrared Spectra of Amorphous Solid Water and Ice I_c between 10 and 140 K*, Chem. Phys., **56**, 367, (1981).
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., *Heterogeneous Chemistry of Bromine Species in Sulfuric Acid under Stratospheric Conditions*, Geophys. Res. Lett., **22**, 385, (1995).
- Hanson, D.R., Ravishankara, A.R., *Heterogeneous Chemistry of HBr and HF*, J. Phys. Chem., **96**, 9441, (1992).
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., *Investigations of the Reactive and Nonreactive Processes Involving ClONO₂ and HCl on Water and Nitric Acid Doped Ice*, J. Phys. Chem., **96**, 2682, (1992a).
- Hanson, D. R., Ravishankara, A. R., *The Reaction Probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on Polar Stratospheric Cloud Materials*, J. Geophys. Res., **96**, 5081, (1991).
- Hanson, D., Mauersberger, K., *Laboratory Studies of the Nitric Acid Trihydrate: Implications for the South Polar Stratosphere*, Geophys. Res. Lett., **15**, 855, (1988).
- Hippler, H., Luu, S. H., Teitelbaum, H., Troe, J., *Flash Photolysis Study of the NO-Catalyzed Recombination of Bromine Atoms*, Int. J. Chem. Kin., **10**, 155, (1978).
- Hisatsune, I. C., Devlin, J. P., Wada, Y., *Vibrational Spectrum and Structure of N₂O₅*, Spectrochim. Acta, **18**, 1641, (1962).
- Hisatsune, I. C., Miller, P., *Environmental Effects on the Infrared Spectra of NOCl and NOBr Solids*, J. Chem. Phys., **38**, 49, (1963).
- Hofman, D. J., Harder, J. W., Rolf, S. R., Rosen, J. M., *Balloon-Borne Observations of the Development and Vertical Structure of the Antarctic Ozone Hole in 1986*, Nature, **326**, 59, (1987).
- Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- Horn, A. B., Koch, T., Chesters, M. A., McCoustra, M. R. S., Sodeau, J. R., *A Low-Temperature Infrared Study of the Reactions of the Stratospheric NO_y Reservoir Species Dinitrogen Pentoxide with Water Ice, 80-160K*, J. Phys. Chem., **98**, 946, (1994).
- Hornig, D. F., Osberg, W. E., *Infrared Spectrum and the Structure of the Low-Temperature Phases of Crystalline HCl, HBr, and HI*, J. Chem. Phys., **23** (4), 662, (1955).
- Houel, N., van den Bergh, H., *BrNO--Thermodynamic Properties, the Ultraviolet/Vis Spectrum, and the Kinetics of its Formation*, Int. J. Chem. Kin., **9**, 867, (1977).

- Johnson, D. G., Traub, W. A., Chance, K. V., Jucks, K. W., *Detection of HBr and upper Limit for HOBr: Bromine Partitioning in the Stratosphere*, Geophys. Res. Lett., **22** (11), 1373, (1995).
- Kaiser, E. W., Wu, C. H., *A Kinetic Study of the Gas Phase Formation and Decomposition of Nitrous Acid*, J. Phys. Chem., **81**, 1701, (1977).
- Kenner, R. D., Ryan, K. R., Plumb, I. C., *A Study of the Reaction of N₂O₅ with Ice Surfaces over the Temperature Range 160 -205 K*, J. Phys. Chem., **98**, (1994).
- Khalil, M. A. K., Rasmussen, R. A., Gunawardena, R., *Atmospheric Methyl Bromide: Trends and Global Mass Balance*, J. Geophys. Res., **98 D2**, 2887, (1993).
- Koch, T., *An Application of Matrix Isolation and Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy to Reaction Mechanisms in Atmospheric Cryochemistry*, PhD Thesis, University of East Anglia, Great Britain, (1994).
- Koehler, B. G., Middlebrook, A. M., Tolbert, M. A., *Characterization of Model Polar Stratospheric Cloud Films Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption*, J. Geophys. Res., **97**, 8065, (1992).
- Kreutter, K. D., Nicovich, J. M., Wine, P. H., *Kinetics and Thermochemistry of the Br(²P_{3/2}) + NO₂ Association Reaction*, J. Phys. Chem., **95**, 4020, (1991).
- Lary, D. J., Chipperfield, M. P., Toumi, R., *Heterogeneous Atmospheric Bromine Chemistry*, XVIIth Conference on Photochemistry, (1995).
- Leu, M.T., *Heterogeneous Reactions of N₂O₅ with H₂O and HCl on Ice Surfaces: Implications for Antarctic Ozone Depletion*, Geophys. Res. Lett., **15**, 851, (1988).
- Longstaff, J. V., *The Kinetics of Oxidation of Bromide Ion in Aqueous Nitric Acid*, J. Chem. Soc., 3488, (1957).
- Lucas, D., Allamandola, L. J., Pimentel, G. C., *Matrix Isolation Infrared Spectra of Hydrogen Halide and Halogen Complexes with Nitrosyl Halides*, Croat. Chem. Acta, **55**, 121, (1982).
- March, R. E., Hughes, R. J., *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1989).
- McCulloch, A., *Global Production and Emissions of Bromochlorodifluoromethane and Bromotrifluoromethane (Halone 1211 and 1301)*, Atmos. Environ., **26 A7**, 1325, (1992).
- McGrath, M. P., Rowland, F. S., *Ideal Gas Thermodynamic Properties of HOBr*, J. Phys. Chem., **98**, 4773, (1994).
- Mellouki, A., Laverdet, G., Jourdain, J. L., Poulet, G., *Kinetics of the Reactions Br + NO₂ + M and I + NO₂ + M*, Int. J. Chem. Kin., **21**, 1161, (1989).
- Mellouki, A., Talukdar, R. K., Howard, C. J., *Kinetics of the Reactions of HBr with O₃ and HO₂: The Yield of HBr from HO₂ + BrO*, J. Geophys. Res., **99 D11**, 22949, (1994).
- Meredith, C., Quelch, G. E., Schaefer, H. F., *Investigation of XNO and XON (where X = Cl or Br) and their Protonated Isomers*, J. Chem. Phys., **96**, 480, (1992).
- Milligan, D. E., Jacox, M. E., *Matrix-Isolation Study of the Interaction of Electrons and Alkali Metal Atoms with Various Nitrogen Oxides. Infrared Spectra of the Species NO⁻, NO₂⁻, and N₂O₃⁻*, J. Chem. Phys., **55**, 3404, (1971).
- Molina, L. T., Molina, M. J., *Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical*, J. Phys. Chem., **91**, 433, (1987).
- Molina, M. J., Rowland, F. S., *Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes, Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone*, Nature, **249**, 810, (1974).

- Nonella, M., Müller, R. P., Huber, J. R., *Infrared Spectra, Normal Coordinate Analysis, and Photodecomposition of Matrix Isolated NH_2NO_2 , $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$, ND_2NO_2 , and $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$* , J. Mol. Spec., **112**, 142, (1985).
- Olah, G. A., Kuhn, S. J., Flood, S. H., *Aromatic Substitution VIII. Mechanism of the Nitronium Tetrafluoroborate Nitration of Alkylbenzenes in Tetramethylene Sulfone Solution. Remarks on Certain Aspects of Electrophilic Aromatic Substitution*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4571, (1961).
- Olbertz, E., Krüger, B. C., Koopmann, S., Günther, G., Ebel, A., *3-D-Model Study about the Influence of Heterogeneous Bromine Reactions on the Trace Gas Composition of the Lower Stratosphere*, Ann. Geophys., **13**, C377, (1995).
- Opplinger, R., Allan, A., Rossi, M. J., *Uptake Coefficients and Primary Reaction Products of the Heterogeneous Chemistry of ClONO_2 and BrONO_2 on Ice*, Third European Symposium on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, (1995).
- Peil, S., Jaeger, K., Weller, R., Wierzejewska-Hnat, M., Lorenzen-Schmidt, H., Schrems, O., *Heterogeneous and Homogeneous Chemistry of ClO_y , BrO_y and NO_y Compounds on Polar Stratospheric Cloud Mimics*, Final Report for STEP Programme Contract CT90-0071, (1993).
- Peil, S., Seisel, S., Schrems, O., *FTIR-Spectroscopic Studies of Polar Stratospheric Cloud Model Surfaces - Characterization of Nitric Acid Hydrates and Heterogeneous Reactions involving N_2O_5 and HBr* , J. Mol. Struct., **348**, 449, (1995).
- Rosser, W. A., Wise, H., *Kinetics of the Gas Phase Oxidation of Hydrogen Chloride and of Hydrogen Bromide by Nitrogen Dioxide*, J. Phys. Chem., **64**, 602, (1960).
- Rossi, M. J., *Heterogeneous Chemistry*, Third European Symposium on Polar Stratospheric Ozone, Schliersee, Bavaria, (1995).
- Saastad, O., *PhD Thesis*, University of Oslo, Norway, (1995).
- Smith, M. A. H., *Compilation of Atmospheric Gas Concentration Profiles from 0 to 5 km*, NASA Technical Memorandum, (1982).
- Smith, R. H., Leu, M., Keyser, L. F., *Infrared Spectra of Solid Films Formed from Vapors Containing Water and Nitric Acid*, J. Phys. Chem., **95**, 5924, (1991).
- Solomon, S., Garcia, R. R., Ravishankara, A. R., *On the Role of Iodine in Ozone Depletion*, J. Geophys. Res., **99 D10**, 20, (1994).
- Solomon, S., Sanders, R. W., Miller, H. L., *Visible and Near Ultraviolet Spectroscopy at Mc Murdo Station, Antarctica, 7, OClO Diurnal Photochemistry and Implications for Ozone Destruction*, J. Geophys. Res., **95**, 13807, (1990).
- Solomon, S., *Progress towards a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion*, Nature, **347**, 347, (1990).
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., Wuebbles, D. J., *On the Depletion of Antarctic Ozone*, Nature, **321**, 755, (1986).
- Stern, S. A., Mullhaupt, J. T., Kay, W. B., *The Physicochemical Properties of Pure Nitric Acid*, Chem. Rev., **60**, 185, (1960).
- Stolarski, R. S., Krueger, A. J., Schoeberl, M. R., McPeters, R. D., Newman, P. A., Alpert, J. A., *Nimbus 7 SBUV/TOMS Measurements of the Springtime Antarctic Ozone Decrease*, Nature, **322**, 808, (1986).
- Svensson, R., Ljungstrom, E., *A Kinetic Study of the Decomposition of HNO_3 and its Reaction with NO* , Int. J. Chem. Kin., **20**, 857, (1988).
- Tabazadeh, A., Turco, R. P., Drdla, K., Jacobson, M. Z., *A Study of Type I Polar Stratospheric Cloud Formation*, Geophys. Res. Lett., **21 (15)**, 1619, (1994).

- Taesler, I., Delaplane, R. G., Olovsson, I., *Hydrogen Bond Studies. XCIV. Diaquaonium Ion in Nitric Acid Trihydrate*, Acta Cryst., **B31**, 1489, (1975).
- Teranishi, R., Decius, J. C., *The Infrared Spectrum of Crystalline Nitrogen Pentoxide*, J. Chem. Phys., **22** (5), 896, (1954).
- Tolbert, M. A., *Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions*, Nato ASI Series I: Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere, **21**, 263, (1994).
- Tolbert, M. A., Rossi, M. J., Golden, D. M., *Antarctic Ozone Depletion Chemistry: Reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on Ice Surfaces*, Science, **240**, 1018, (1988).
- Toohey, D. W., Anderson, J. G., Brune, W. H., Chan, K. R., *In Situ Measurements of BrO in the Arctic Stratosphere*, Geophys. Res. Lett., **17** (4), 513, (1990).
- Toon, O. B., Tolbert, M. A., *Spectroscopic Evidence against Nitric Acid Trihydrate in Polar Stratospheric Clouds*, Nature, **375**, 218, (1995).
- Traub, W. A., Johnson, D. G., Jucks, K. W., Chance, K. V., *Upper Limit for Stratospheric HBr Using Far-Infrared Thermal Emission Spectroscopy*, Geophys. Res. Lett., **19** (16), 1651, (1992).
- Tsang, W., Herron, J. T., *Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion: I. Reactions involving NO , NO_2 , HNO , HNO_2 , HCN and N_2O* , J. Phys. Chem. Ref. Data, **20**, 609, (1991).
- Turco, R. P., Toon, O. B., Hamill Patrick, *Heterogeneous Physicochemistry of the Polar Ozone Hole*, J. Geophys. Res., **94**, 16493, (1989).
- Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press Inc., London, (1988).
- Wayne, R. P., *The Elements of Stratospheric and Tropospheric Chemistry*, Nato ASI Series I: Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere, **21**, 21, (1994).
- Weast, R. C., Astle, M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1980).
- Wilkins, R. A., Hisatsune, I. C., *The Reaction of Dinitrogen Pentoxide with Hydrogen Chloride*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 246, (1976).
- Wine, P. H., Nicovich, J. M., Stickel, R. E., Zhao, Z., Shackelford, C. J., Kreutter, K. D., Daykin, E. P., Wang, S., *Halogen and Sulfur Reactions Relevant to Polar Chemistry*, Nato ASI Serie I: The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions, **7**, 385, (1993).
- WMO, *Global Ozone Research and Monitoring Project: 1991*, Report No. 25, Chapter 4, (1992).
- Yung, Y. L., Pinto, J. P., Watson, R. T., Sander, S. P., *Atmospheric Bromine and Ozone Perturbations in the Lower Stratosphere*, J. Atmos. Sci., 339, (1980).
- Zhang, R. Jayne, J. T., Molina, M. J., *Heterogeneous Interactions of $ClONO_2$ and HCl with Sulfuric Acid Tetrahydrate: Implications for the Stratosphere*, J. Phys. Chem., **98**, 867, (1994).
- Zhang, R. Leu, M. T., Keyser, L. F., *Hydrolysis of N_2O_5 and $ClONO_2$ on the $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ Ternary Solutions under Stratospheric Conditions*, Geophys. Res. Lett., **22** (12), 1493, (1995).

Danksagung

Prof. Dr. Schrems danke ich für die Überlassung des Themas und die gewährte Betreuung.

Prof. Dr. Willner danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Rolf Weller danke ich für seine stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Dr. Jörg Hermeling und Dr. Stefan Peil danke ich für die gute Laborgemeinschaft und ihre Hilfsbereitschaft.

Allen anderen Mitgliedern der ehemaligen Sektion Chemie möchte ich ebenfalls für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima danken.

Herrn Böge und der Werkstatt unter der Leitung von Herrn Dunker danke ich für die handwerkliche Unterstützung.

Der Glaziologie danke ich für die Lieferung des Trockeneises.

Edo Becker danke ich für die Berechnung der Spektren und Konzentrationen.

Dr. Sabine Frisch und Dr. Birgit Leist-Hörner danke ich für ihre fachliche und auch menschliche Unterstützung während der letzten drei Jahre.

Bernd Deters danke ich für die organisatorische Hilfe.

Mein Dank gilt weiterhin allen denen, die durch Diskussionen, Kommentare und Korrekturlesen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.