

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse
und Chemische Lebensmitteltechnologie

Verhalten von Isothiocyanaten unter simulierten troposphärischen Bedingungen unter besonderer Berücksichtigung der Hydroxylradikale

Ronald Sommerlade

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. h.c. (RO) Antonius Kettrup

Prüfer der

Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil.,

Dr. h.c. (Zonguldak Univ./Türkei) Harun Parlar

2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. rer. nat. habil. Jürgen Polster

Die Dissertation wurde am 20.12.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.02.2006 angenommen.

Danksagung

Die experimentellen Arbeiten für die Dissertation wurden in der Zeit von Juli 1999 bis August 2005 am Lehrstuhl für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität München angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. agr. habil. Dr. h.c. (Zonguldak/Türkei) Harun Parlar, Ordinarius am Lehrstuhl für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Polster, Lehrstuhl für Biologische Chemie, danke ich für die Übernahme des Koreferates. Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. (RO) Antonius Kettrup, Ordinarius am Lehrstuhl für Ökologische Chemie, danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Arbeitgeber, der Fa. Fresenius Medical Care Deutschland GmbH, insbesondere bei Dr. Norbert Greidziak, der mich durch die Möglichkeit der Arbeitszeitreduzierung bei der Finalisierung der Arbeit unterstützt hat.

Bei Frau Pletsch, Frau Ramus und Frau Hohmann bedanke ich mich für die Anfertigung unzähliger GC/MS und GC/FTIR – Messungen.

Für ein rundherum sympathisches Arbeitsklima gilt mein Dank meinen Kolleginnen und Kollegen Daniela, Gerda, Dominik, Heiko, Jürgen, Mehmed und Volker.

Dank auch an meine Frau Monika und meine Tochter Franziska für ihr Verständnis, dass ich in den zurückliegenden Jahren, zusätzlich zu meiner Berufstätigkeit, eine nicht unerhebliche Zeit, der Dissertation (und nicht ihnen) gewidmet habe.

... und meiner Mutter für die Jahre.

Inhaltsverzeichnis

Seite

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

1.	Einleitung	1
2.	Theoretischer Teil	4
2.1	Organische Isothiocyanate.....	4
2.1.1	Allgemeines.....	4
2.1.2	Physikalische Eigenschaften.....	5
2.1.3	Chemische Eigenschaften.....	5
2.1.4	Herstellung.....	6
2.1.5	Verwendung.....	8
2.1.6	Toxikologie.....	10
2.2	Prinzipien der Gasphasen-Kinetik.....	12
2.2.1	Allgemeines.....	12
2.2.2	Reaktionsgeschwindigkeiten.....	13
2.2.3	Geschwindigkeitsgesetze, Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten.....	14
2.2.4	Termolekulare Reaktionen und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.....	16
2.2.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante...	19
2.3	OH-Radikale in der Troposphäre.....	21
2.3.1	Einleitung.....	21
2.3.2	Photochemische Bildung und Reaktionen von OH-Radikalen.....	24
2.3.2.1	Allgemeines.....	24
2.3.2.2	Die Bildung von OH-Radikalen in der Troposphäre.....	24
2.3.2.3	Der OH/HO _x – Zyklus.....	28
2.3.2.4	OH-Verlustreaktionen.....	28
2.3.2.5	Schlussfolgerungen.....	29
2.3.3	Abbaureaktionen organischer Verbindungen in der Gasphase.....	31
2.3.3.1	Reaktionsmechanismen mit OH-Radikalen.....	31
2.3.3.2	Radikal-Reaktivitäten in der Troposphäre.....	31
2.3.3.3	Klasseneinteilung organischer Verbindungen bezüglich OH-Reaktivität.....	33
2.3.3.4	Beispiele für Abbaureaktionen organischer Substanzen in der Troposphäre.....	35
2.3.4	Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktion mit OH-Radikalen.....	38

2.3.4.1	Erzeugung von OH-Radikalen im Labor.....	38
2.3.4.2	Bestimmung der Geschwindigkeit von OH-Reaktionen über direkte Methoden.....	40
2.3.4.3	Bestimmung der Geschwindigkeit von OH-Reaktionen über indirekte Methoden.....	42
2.3.4.4	Vergleich absolute vs. relative Methoden.....	44
2.3.4.5	Bestimmung der Geschwindigkeit von OH-Reaktionen in der Gasphase über Schätzmethode.....	46
3.	Zielsetzung.....	51
4.	Experimenteller Teil und Ergebnisse.....	53
4.1	Experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgewählter Isothiocyanatverbindungen mit OH-Radikalen in der Gasphase.....	53
4.1.1	Einleitung.....	53
4.1.2	Versuchsaufbau.....	56
4.1.3	Methodik.....	59
4.1.3.1	Erzeugung der OH-Radikale.....	59
4.1.3.2	Massenspektrometrie.....	59
4.1.3.3	Gaschromatographie.....	63
4.1.4	Vorversuche.....	64
4.1.4.1	Überprüfung der Linearität der Analyseverfahren.....	64
4.1.4.2	Bestimmung der Gasphasen-Konzentrationen der eingesetzten organischen Verbindungen mittels Gaschromatographie (GC/FID)..	70
4.1.4.3	Bestimmung der OH-Radikalkonzentration im Testsystem.....	82
4.1.4.4	Kontrollexperimente („Blindversuche“). ..	86
4.1.5	Abbauversuche.....	89
4.1.5.1	Versuchsparameter.....	89
4.1.5.2	Versuchsaufbau.....	90
4.1.5.3	Versuchsdurchführung.....	90
4.1.5.4	Auswertung.....	90
4.1.5.5	Ergebnisse.....	91
4.1.6	Abschätzung und Einordnung der troposphärischen Lebensdauer / Einordnung in Reaktivitätsklassen.....	100
4.2	Identifizierung von Abbauprodukten der Gasphasenreaktionen von Phenylisothiocyanat mit OH-Radikalen.....	101
4.2.1	Einleitung.....	101
4.2.2	Identifizierung von organischen Abbauprodukten.....	102
4.2.2.1	Versuchsparameter.....	102
4.2.2.2	Versuchsaufbau.....	103

4.2.2.3	Versuchsdurchführung.....	104
4.2.2.4	Probenaufarbeitung.....	104
4.2.2.5	Durchgeführte Versuche.....	105
4.2.2.6	Auswertung.....	107
4.2.2.7	Ergebnisse.....	107
4.2.3	Nachweis von Schwefeldioxid (SO ₂) als Abbauprodukt.....	114
4.2.3.1	Einleitung.....	114
4.2.3.2	Versuchsparameter.....	114
4.2.3.3	Versuchsaufbau.....	115
4.2.3.4	Versuchsdurchführung.....	115
4.2.3.5	Durchgeführte Versuche.....	115
4.2.3.6	Validität der Methode.....	115
4.2.3.7	Auswertung.....	117
4.2.3.8	Ergebnisse.....	117
5.	Diskussion.....	119
5.1	Übersicht.....	119
5.2	Diskussion der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k _{OH} unter Berücksichtigung der versuchs- und gerätespezifischen Parameter.....	119
5.3	Diskussion der Größenordnungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Druckabhängigkeiten, Abbaumechanismen und Abschätzungen (Inkrementrechnung).....	123
5.3.1	Nicht-aromatische Isothiocyanate.....	123
5.3.2	Aromatische Isothiocyanate.....	130
6.	Zusammenfassung.....	138
7.	Literaturverzeichnis.....	142
8.	Anhang.....	152
8.1	Ausgewählte physikalische und chemische Eigenschaften der eingesetzten organischen Verbindungen.....	152
8.2	Chemikalienliste.....	153

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

LEBENS LAUF

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole (in alpha-nummerischer Reihenfolge)

+hv	Versuchsdurchführung mit eingeschalteter Hg-Lampe
+NO _x	Versuchsdurchführung in Gegenwart von Stickoxiden
+RNS	Versuchsdurchführung in Gegenwart einer Isothiocyanatverbindung
123T oder 123 TMB	1,2,3-Trimethylbenzol
2-MePhNCS	2-Methylphenylisothiocyanat
4-MeOPhNCS	4-Methylphenylisothiocyanat
Abb.	Abbildung
AllylNCS	Allylisothiocyanat
AMU	Atomic Mass Units
BenzoylNCS	Benzoylisothiocyanat
EI	Elektronenstoßionisation
EtNCS	Ethylisothiocyanat
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
-hv	Versuchsdurchführung mit ausgeschalteter Hg-Lampe
i.St.	innerer Standard
k ⁰	Gruppenreaktionsgeschwindigkeitskonstante
KFS ext.	Externes Kühlfallensystem
KFS int.	Internes Kühlfallensystem
Konz.	Konzentration
MeNCS	Methylisothiocyanat
MS	Massenspektrometrie
n.d.	nicht durchgeführt
-NO _x	Versuchsdurchführung ohne Gegenwart von Stickoxiden
PhNCO	Phenylisocyanat
PIC	Phenylisocyanat
RGK	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
RNCS	Isothiocyanat(e), allgemein
-RNCS	Versuchsdurchführung in Abwesenheit einer Isothiocyanatverbindung
RV	Referenzverbindung
Tab.	Tabelle
THT	Tetrahydrothiophen
TV	Testverbindung
001	-hv, -NO _x , +RNCS (Kontrollexperiment)
010	-hv, +NO _x , -RNCS (Kontrollexperiment)
011	-hv, +NO _x , +RNCS (Kontrollexperiment)
100	+hv, -NO _x , -RNCS (Kontrollexperiment)
101	+hv, -NO _x , +RNCS (Kontrollexperiment)
110	+hv, +NO _x , -RNCS (Kontrollexperiment)
111	+hv, +NO _x , +RNCS (Testversuch)

1. Einleitung

Von mehr als 1000 Verbindungen [1] ist bekannt, dass diese sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert werden. Natürliche Quellen sind z.B. Vulkane, Meeressgicht und Winderosion des Bodens sowie Quellgase produzierende Mikroorganismen; anthropogene Quellen sind z.B. Kraftwerke, Straßenverkehr, Industrie und Haushalte.

Die Hauptmenge der die Atmosphäre belastenden anthropogenen Schadstoffe stellen Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Stickoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe dar. Weiterhin lassen sich anorganische Schwefel-, Stickstoff- und Halogenverbindungen, sowie eine unglaubliche Vielzahl der organischen Verbindungsklassen (z.B. Alkohole, Ether, Amine) nachweisen [2]. Trotz der Vielfalt der natürlichen Emissionsprozesse gilt die verallgemeinernde Regel: Die meisten Spurengase, die an die Atmosphäre abgegeben werden, befinden sich in niedrigen Oxidationsstufen (z.B. CH₄, N₂O, CO). Im Gegensatz dazu sind die Substanzen, die aus der Atmosphäre durch Ausregnen zur Erdoberfläche zurückkehren, vollständig oxidiert (z.B. HNO₃, CO₂, H₂O₂). Die Oxidation in der Atmosphäre wird über photochemische Prozesse bewirkt. Wir haben es also mit Zyklen zu tun, bei denen reduzierte Gase in die Atmosphäre emittiert, dort photo-chemisch oxidiert, und dann wieder aus der Atmosphäre entfernt werden.

Die Konzentration eines bestimmten Spurenstoffs in der Atmosphäre wird durch die aus den natürlichen und anthropogenen Quellen emittierten Mengen, sowie durch die Geschwindigkeit der Prozesse, die zu einer Deposition des ursprünglichen Stoffs (trocken oder nass) oder dessen Umwandlungsprodukt führen, bestimmt.

Da der Anteil der anthropogenen Emissionen zunimmt, führt dies zu einer immer stärkeren Belastung der natürlichen Atmosphäre. Um eine nachhaltige Schädigung des natürlichen Gleichgewichts zu verhindern, sind genaue Kenntnisse über die Auswirkungen emittierter Verbindungen notwendig.

Das Bewusstsein der mit diesen Emissionen verbundenen Umweltprobleme hat in den letzten Jahrzehnten zur Etablierung von Testmethoden für die Erforschung des Umweltverhaltens von Chemikalien geführt. Spezielles Ziel dieser Forschungen war die Bestimmung der Lebensdauer und der Abbauege bzw. der Abbauprodukte durch photochemische Umwandlung dieser Umweltchemikalien in der Troposphäre.

Die Troposphäre ist dabei das unterste Stockwerk der Atmosphäre, in dem sich das Wettergeschehen abspielt. Ihre Obergrenze, die Tropopause, liegt in der Tropenzone im Mittel in etwa 18 km, in mittleren Breiten zwischen 10 und 15 km, und in der Polarregion in etwa 8 km Höhe. Damit umfasst die Troposphäre etwa 80 bis 90 Prozent der Gesamtmasse der irdischen Lufthülle. Die Troposphäre enthält die Luft, die wir atmen, und das Wasser, das wir trinken.

Der chemische Abbau von Verbindungen in der Atmosphäre ist das Ergebnis von direkten und indirekten photochemischen Reaktionen. Die unter den homogenen Gasphasenprozessen bedeutendsten Reaktionen sind die, die durch das Hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) Radikal initiiert werden. Ursache dafür ist die große Reaktionsfähigkeit der $\cdot\text{OH}$ -Radikale, ausgedrückt durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} der jeweiligen Reaktion und der atmosphärischen $\cdot\text{OH}$ Konzentration.

Freie Radikale (wie das $\cdot\text{OH}$ -Radikal) besitzen in ihrer äußeren Elektronenschale ein ungepaartes Elektron und haben damit das Bestreben, ein zweites Elektron aufzunehmen. Sie stellen deshalb für atmosphärische Spurenstoffe ein effektives Oxidationsmittel dar. In der Troposphäre ist es vor allem das $\cdot\text{OH}$ -Radikal, das diese Oxidation bewirkt. Gäbe es keine freien Radikale in der Troposphäre, so kämen dort die chemischen Reaktionen zum Stillstand. Die Produktion von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen in der Troposphäre wird durch die Photolyse von Ozon (O_3) eingeleitet. Der Volumenanteil von Ozon in der Troposphäre variiert zwischen 10 und 100 parts per billion ($1 \text{ ppb} = 10^{-9}$), ist also 100 bis 1000 mal geringer als in der Stratosphäre. Da die Bindungsenergie, die das Ozon-Molekül zusammenhält, etwa 5mal kleiner als diejenige des molekularen Sauerstoffs ist, kann die Ozon-Photolyse (und damit nachfolgend die Bildung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen) bei bis zu etwa 5mal größeren Wellenlängen, nämlich bis zu 1200 nm, erfolgen. Mit Hilfe von Modellen können photochemische Prozesse simuliert und die $\cdot\text{OH}$ -Konzentrationen in der Troposphäre berechnet werden. Im Mittel über die Jahres- und Tageszeiten ergeben sich dabei zwischen $2 \cdot 10^5$ und $2 \cdot 10^6$ $\cdot\text{OH}$ -Moleküle pro Kubikzentimeter, wobei die höchsten Werte in den Tropen erreicht werden.

Obwohl die hier vorgelegte Arbeit sich auf die Reaktion von organischen Verbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen fokussiert, soll auch erwähnt werden, dass eine Anzahl anderer Prozesse zum Abbau von Spurengasen in der Atmosphäre beitragen, z.B. Direktphotolyse, Reaktionen mit Ozon und dem Hydroperoxylradikal ($\text{HO}_2\cdot$) sowie heterogene Prozesse an Oberflächen von Aerosolen und Böden. Aber abgesehen von wenigen Ausnahmen unter speziellen Bedingungen, ist die Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen die dominierende.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag geleistet werden, die troposphärische Lebensdauer und die Abbauprodukte der Reaktion von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit einer in diesem Zusammenhang wenig untersuchten Klasse von organischen Verbindungen, den Isothiocyanaten (R-NCS), abschätzen bzw. aufklären zu können. Mit den gewonnenen Daten kann dann wiederum ein von diesen Verbindungen ggf. ausgehendes Gefahrenpotential für die Umwelt bewertet werden.

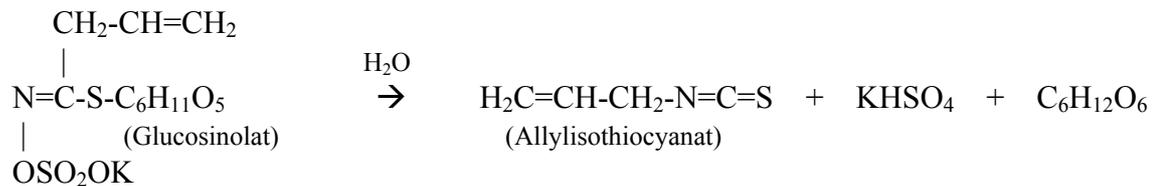
2. Theoretischer Teil

2.1 Organische Isothiocyanate [3]

2.1.1 Allgemeines

Organische Isothiocyanate (Senföle) können als Ester der Isothiocyansäure aufgefasst werden; sie entsprechen der Formel $R-N=C=S$, wobei R ein aliphatischer, araliphatischer, aromatischer, cycloaliphatischer, heterocyclischer Rest oder eine Acylgruppe sein kann.

Die „Senföle“ haben einen scharfen Geruch, der zu ihrem Namen geführt hat. Viele kommen in der Natur entweder frei oder als pflanzliche Glucoside, hier „Glucosinolate“ genannt, vor. Durch Enzyme werden solche Glucosinolate hydrolytisch gespalten; die so in Freiheit gesetzten Isothiocyanate können mit Wasserdampf abgetrennt werden. Das Glucosinolat des schwarzen Senfs (*Sinapsis nigra* L.), das Kaliumsalz der „Myronsäure“, wird durch Säuren oder das Enzym Myrosin (aus Senfsamen) hydrolytisch in Traubenzucker, Kaliumhydrogensulfat und Allylsenfö (Allylisothiocyanat) zerlegt:



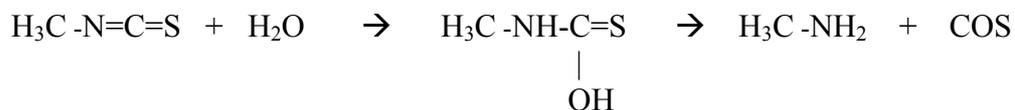
Allylsenfö kommt auch im Meerrettich vor. Es wird, an Stelle von Senfteig, noch vereinzelt medizinisch als sogenanntes Senfpflaster verwendet.

Zu den aromatischen Isothiocyanaten gehört z.B. das aus dem Glucosid des weißen Senfs, dem Sinalbin, abspaltbare p-Hydroxybenzyl-glucosinolat (Glucosinalbin).

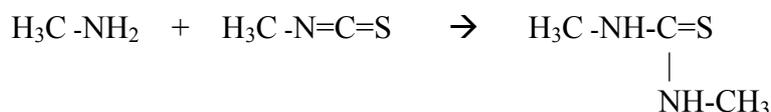
Einige in der Natur vorkommende organischen Isothiocyanate wirken antimikrobiell [4] und haben manchmal auch fungistatische Eigenschaften [5].

Aliphatische und aromatische Isothiocyanate sind Rohstoffe für die Herstellung von Thioharnstoff-Derivaten, substituierten Thiosemicarbaziden, Herbiziden und organischen Zwischenprodukten. In technischen Mengen werden Allyl-, Methyl- und Phenylisothiocyanat hergestellt.

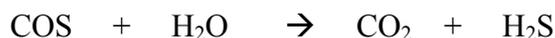
Methylisothiocyanat wird von Wasser in der Siedehitze in mehreren Stunden quantitativ verseift. Den Verlauf der Hydrolyse veranschaulicht folgendes Reaktionsschema: Methylisothiocyanat reagiert mit Wasser zu Methylamin und Kohlenoxidsulfid.



Methylamin bildet mit überschüssigem Methylenföls N,N'-Dimethylthioharnstoff.



Kohlenoxidsulfid wird von Wasser zu Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff hydrolysiert.



Einen weiteren Überblick über das gesamte Gebiet der Chemie der Isothiocyanate findet man in [7, 8].

2.1.4 Herstellung

Für die Herstellung von Isothiocyanaten sind zahlreiche Verfahren bekannt. Meistens ist die Struktur des gewünschten Produkts entscheidend für die Wahl der Herstellungsverfahren, die nachstehend zusammengefasst sind:

- 1) Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Salzen der Thiocyanensäure
- 2) Umlagerung von Thiocyanäureestern
- 3) Umsetzung von Dithiocarbamaten mit ...
 - a) Wasserstoffperoxid
 - b) Chlorcyan
 - c) Cyanurchlorid
 - d) Chlorkohlensäureester
 - f) Alkalihypochlorit oder Alkalichlorit
 - g) Phosgen
 - h) Schwermetallsalzen
- 4) Umsetzung mit Thioharnstoffderivaten mit Mineralsäuren oder Essigsäure-anhydrid oder durch Erhitzen in geeigneten Lösemitteln
- 5) Anlagerung von Thiocyanäure an ungesättigte Verbindungen
- 6) Thiophosgenierung primärer Amine oder deren Hydrochloride

Eines der ältesten Verfahren ist die unter 2) genannte Umlagerung von Thiocyan säureestern. Die Isomerisierungstendenz von Thiocyanaten ist von der Struktur der Thiocyanate abhängig und nicht immer sicher vorhersagbar. Allylchlorid und Allylbromid reagieren mit Salzen der Thiocyan säure direkt zum Allylisothiocyanat, wogegen aus Crotylbromid das Thiocyanat erhalten wird. Von den Thiocyanaten mit gesättigten Alkylgruppen isomerisiert nur das Methylthiocyanat in hohem Maße.

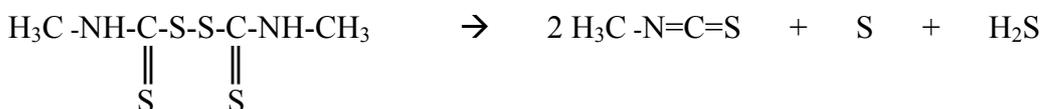
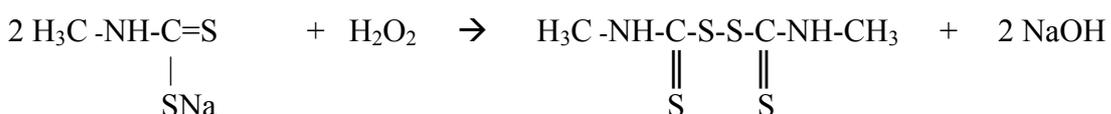
Die Isomerisierungsprozesse sind meistens von Nebenreaktionen begleitet, bei denen sich Sulfide, Disulfide, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff bilden können. Ethylthiocyanat und die längerkettigen Alkylthiocyanate lassen sich nur mit unbefriedigender Ausbeute oder überhaupt nicht isomerisieren.

Katalysatoren für die thermische Isomerisierung sind Cadmiumjodid, Zinkchlorid, Ammoniumjodid oder Alkalithiocyanate.

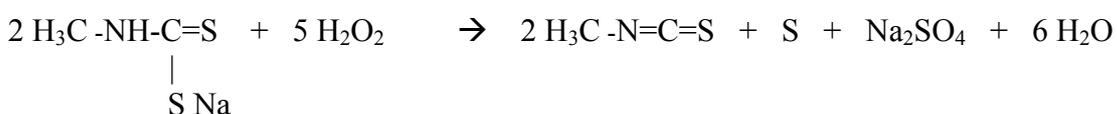
Eine große Zahl der verschiedensten Senföle wird durch Umsetzung von Dithiocarbamaten nach 3) hergestellt.

Die unter 4) - 6) genannten Verfahren sind für die Synthesen spezieller organischer Isothiocyanate von Bedeutung.

Das technisch wichtigste Isothiocyanat, das Methylisothiocyanat, wird durch Umlagerung von Methylthiocyanat oder durch Oxidation von Dithiocarbamaten gewonnen. Die Oxidation von Methylthiocyanat mit Wasserstoffperoxid nach 3a) kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Gesamt:



Die Nebenprodukte (Schwefel und anorganische Sulfate) lassen sich gut abtrennen. Methylisothiocyanat kann nach diesem Verfahren in hoher Reinheit hergestellt werden.

2.1.5 Verwendung

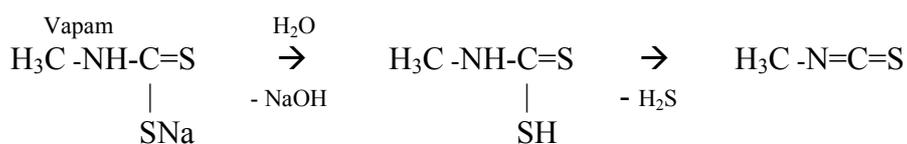
Methylisothiocyanat

Neben den halogenierten Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Methylbromid) gehört die Substanzklasse der Isothiocyanate zu den bekanntesten Bodenbegasungsmitteln. Sie besitzt eine unspezifische pestizide Wirkung, so dass häufig neben den Bodennematoden auch Bodeninsekten, Bodenpilze und Unkrautsamen abgetötet werden. Ein großer Nachteil der Bodenbegasungsmittel ist ihre hohe Phytotoxizität. Sie können deshalb nur eingesetzt werden, wenn die zu behandelnden Felder von den Kulturen geräumt sind. Darüber hinaus muss bis zum Wiederbepflanzen eine meist mehrwöchige Wartezeit eingehalten werden. Zu den wichtigsten Bodenbegasungsmitteln, in denen das Methylisothiocyanat, entweder direkt oder nach Freisetzung aus den Basis-Begasungssubstanzen im Boden durch Hydrolyse, als Wirksubstanz zum Einsatz kommt, gehören die Folgenden:

1.) Gemisch aus Trichlornitromethan/Methylisothiocyanat - Handelsname: Di-Trapex CF

2.) Natrium-N-methyl-dithiocarbamat - Handelsname: Vapam

Vapam zerfällt im Boden durch Hydrolyse in Schwefelwasserstoff und Methylisothiocyanat, die eigentlich pestizid wirksame Komponente:



3.) 3,5-Dimethyl-tetrahydro-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion - Handelsnamen: Mylone, DMTT, Basamid, Dazomet. Auch bei diesen Pestiziden ist das im Boden freigesetzte Methylisothiocyanat die wirksame Komponente.

4.) Kalium-N-hydroxymethyl-N-methyl-dithiocarbamat - Handelsname: Bunema

Bunema spaltet im Boden Methylisothiocyanat ab.

Des Weiteren hat das Methylisothiocyanat bei der Herstellung der Herbizide Spike (Fa. Eli Lilly), Ustilan (Fa. Bayer) und Erbotan (Fa. Ciba-Geigy) technische Bedeutung erlangt.

Methylisothiocyanat ist auch Ausgangsstoff für die Synthese von 5-Mercapto-1-methyltetrazol, einem Baustein der Antibiotika Cefamandol Manokef und Moxalactom, die beide zur Klasse der Cefalosporine gehören. Ferner wird Methylisothiocyanat in steigenden Mengen zur Synthese organischer Zwischenprodukte benötigt.

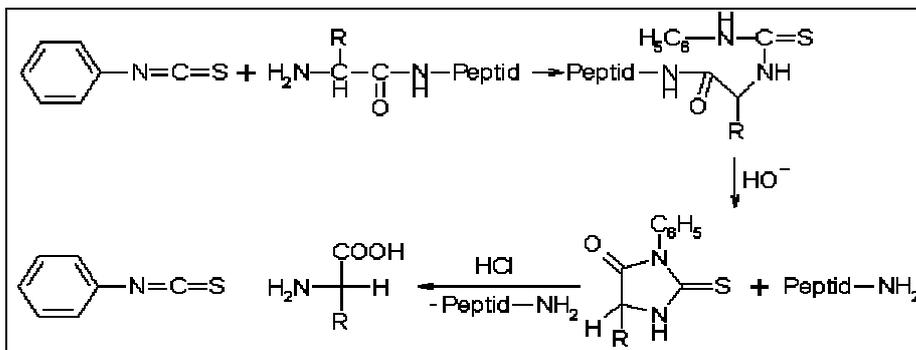
Allylisothiocyanat

In technischen Mengen wird reines Allylisothiocyanat schon lange in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Seit einigen Jahren dient der aus Allylisothiocyanat hergestellte 2-(Hydroxyethyl)-allylthioharnstoff zur Fabrikation lichtempfindlicher Papiere.

Phenylisothiocyanat

Phenylisothiocyanat findet Verwendung bei der von Edman entwickelten und als „Edman-Abbau“ bezeichneten Hydrolysetechnik. Dies ist die wichtigste chemische Methode für den stufenweisen Aminosäureabbau in Proteinen oder Peptiden. Durch eine chemische Reaktion am N-terminalen Kettenende wird die so modifizierte N-terminale Aminosäure selektiv abgespalten, extrahiert und chromatographisch analysiert. Das um die eine Aminosäure verkürzte Peptid bzw. Protein wird isoliert und einem erneuten Abbauzyklus unterworfen.

„Edman-Abbau“:



Auf Basis dieses chemischen Verfahrens sind Proteinsequenzierungsautomaten entwickelt worden, die heute vollautomatisiert die Analyse der Reihenfolge der Aminosäuren eines Peptids oder Proteins ermöglichen.

Sonstiges

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz von selektiven Isothiocyanaten als chirale Derivatisierungsreagenzien, z.B. bei der indirekten Trennung von chiralen Thiolen mittels Reversed-Phase HPLC mit (R,R)-Dinitrobenzoyl-diaminocyclohexyl-isothiocyanat [9].

In neuerer Zeit ist die Anwendung im Bereich der Medizin hinzugekommen – über die Prävention und Therapie von Lungenkrebs von Rauchern mit Phenylethylisothiocyanat (PEITC) wird berichtet [10]. In diesem Zusammenhang läuft aktuell eine klinische Studie, bei der die Wirksamkeit von PEITC (als arzneilicher Wirkstoff) nachgewiesen werden soll. Diese klinische Studie befindet sich in Phase I (Test an gesunden Probanden zur Dosisfindung und Erforschung der Metabolisierung) [11].

2.1.6 Toxikologie

Die organischen Isothiocyanate sind erheblich reaktiver als die organischen Thiocyanate. Sie gehen z.B. mit Proteinen und Aminosäuren stabile Verbindungen ein. Diese Reaktionen mit biologischen Systemen sind irreversibel.

Alkylisothiocyanate

Alkylisothiocyanate haben einen stechenden Geruch. Sie rufen lokal starke Haut- und Schleimhautreizung (z.B. Tränenfluss) hervor. In Tierexperimenten traten nach subkutaner Injektion starke Entzündungsreaktionen im Bereich der Injektionsstelle auf. Nach oraler Aufnahme, z.B. von Allylisothiocyanat, wurden bei Ratten systemische (allgemeine) Störungen der Leber- und Nierenfunktion festgestellt. Milz und Knochenmark zeigten Anzeichen einer Aktivitätssteigerung [12].

Methylisothiocyanat

Beim Mensch verursacht lokaler Kontakt, besonders mit der Flüssigkeit, aber auch mit dem Dampf, erhebliche Reizungen mit brennendem Schmerz auf der Haut und Flüssigkeitsabsonderungen auf den Schleimhäuten (z.B. Auge, Nase, Rachen, Atemwege). Bei längerer Einwirkung bilden sich auf der Haut Blasen und trübt sich die Hornhaut des Auges. Es kommt zu einer starken Sensibilisierung. Hautresorption ist möglich. Nach Verschlucken besteht lokal starke Reizwirkung im Magen-Darm-Bereich. Orale Aufnahme von 1 g/kg Körpergewicht führte infolge Resorption zu systemisch toxischen Wirkungen, wie Verhaltensstörungen, Krämpfen und Bewusstlosigkeit [13, 14, 15].

Bei Tierversuchen wurde eine beachtliche systemische Toxizität festgestellt. Als LD₅₀-Werte wurden bei der Ratte nach oraler Applikation 97 mg/kg und beim Kaninchen nach dermalen Applikation 33 mg/kg gemessen [¹⁶].

Allylithiocyanat

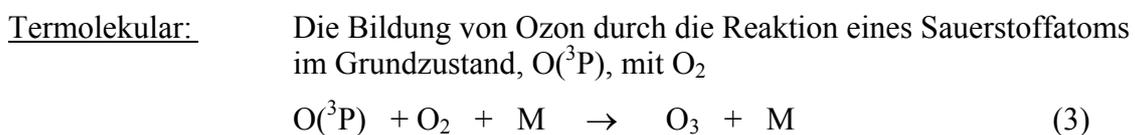
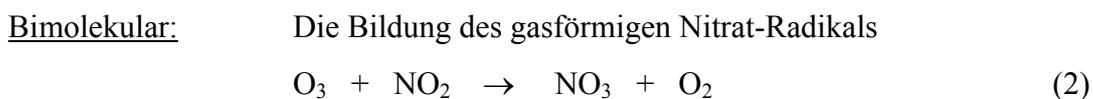
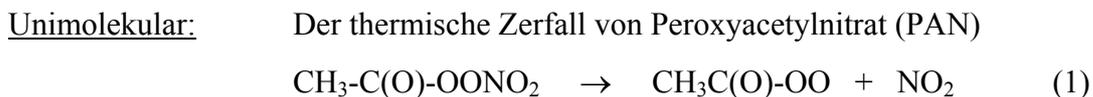
Beim Menschen entsprechen die lokalen und systemischen toxischen Wirkungen sowie die Vergiftungssymptomatik weitgehend denen von Methylithiocyanat.

Beim Tier wurde eine hohe systemische Toxizität festgestellt. Der LD₅₀-Wert betrug bei der Ratte nach oraler Applikation 14,8 mg/kg und beim Kaninchen nach dermalen Applikation 88 mg/kg. Beim Kaninchenauge verursachten 2 mg eine starke Reizung [¹⁷].

2.2 Prinzipien der Gasphasen-Kinetik [18,19,20]

2.2.1 Allgemeines

Chemische Reaktionen, bei denen mehrere Zwischenstufen mehr oder weniger schnell durchlaufen werden, sind häufig. Reaktionen mit einem einfachen Mechanismus, insbesondere solche, die in einem Schritt vom Ausgangsstoff zum Produkt führen, bilden eher die Ausnahme. Jeden der Einzelschritte in einer komplexen Reaktion nennt man eine Elementarreaktion. Wenn eine solche Elementarreaktion im spontanen Zerfall einer Molekel besteht, dann nennt man sie unimolekular. Ist für das Zustandekommen der Elementarreaktion ein Zusammenstoß zweier Molekel notwendig, dann nennt man diese Reaktion bimolekular. In der Gasphase gibt es auch eine Anzahl von wichtigen Reaktionen, in denen drei verschiedene Spezies teilnehmen; dies sind termolekulare Reaktionen. In der Troposphäre schließen sie Stickstoff und/oder Sauerstoff als einen der drei teilnehmenden Spezies ein. Das dritte Molekül spielt eine Rolle als „Inert-Gas“. Es stabilisiert das durch eine exotherme, bimolekulare Reaktion entstandene energiereiche Produkt durch Aufnahme der überschüssigen Energie. Auf diese Weise wird verhindert, dass das energiereiche Produkt wieder in die Ausgangsstoffe zerfällt. Für das dritte Molekül wird das Symbol „M“ verwendet. Beispiele der drei Klassen von Gasphasenreaktionen sind die folgenden:

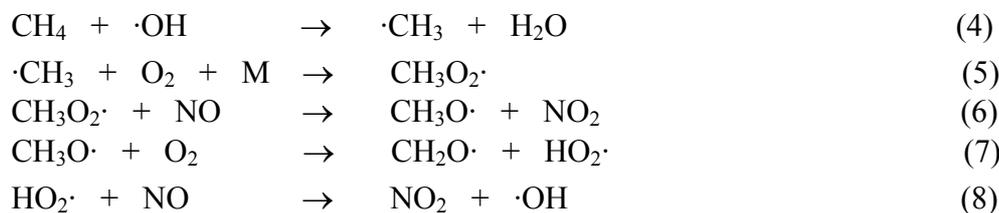


Während Zusammenstöße von zwei Molekeln in der Gasphase nichts Ungewöhnliches darstellen, sind Kollisionen von drei Molekeln sehr viel weniger wahrscheinlich. Entsprechend sind Zusammenstöße von vier Molekeln fast ganz zu vernachlässigen.

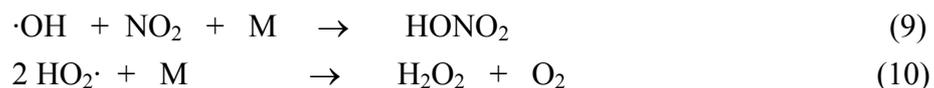
Die Mehrzahl der Reaktionen in der Atmosphäre sind bimolekularer, eine weitaus weniger große Anzahl, termolekularer Natur. Eine komplexe Reaktion beinhaltet zwei oder mehr Elementarreaktionen. Es gibt keine Begrenzung durch die Anzahl von Reaktanten oder

Elementarreaktionen, die eine komplexe Reaktion beinhalten. Wenn ein einzelner Reaktionsschritt vier oder mehr Reaktanten enthält, kann es kein elementarer Prozess sein. Die Reaktion muss in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Schritten stattfinden. Eine Elementarreaktion kann vorliegen, wenn ein Reaktionsschritt zwei oder drei Reaktanten enthält. Es muss jedoch nicht zwangsläufig eine solche sein.

Die Oxidation von Methan durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale in der Luft in Gegenwart von Stickoxid (NO) ist ein Beispiel für eine komplexe Reaktion. Die Hauptreaktionsprodukte, Formaldehyd und NO_2 , werden in einer Sequenz von fünf Elementarreaktionen gebildet:



Der initiiierende Schritt ist Reaktion (4). Reaktionen (5) - (8) sind die Kettenträger, wobei das $\cdot\text{OH}$ -Radikal regeneriert wird. Die $\cdot\text{OH}$ -Radikale können jedoch nicht unbeschränkt regeneriert werden. So kann ein $\cdot\text{OH}$ -Radikal mit NO_2 zu Salpetersäure reagieren. Ebenso können zwei $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale mit sich selbst rekombinieren. Dabei entsteht Wasserstoffperoxid und Sauerstoff:



Dies sind elementare Kettenbegrenzungprozesse, weil $\cdot\text{OH}$ - und $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale in der Troposphäre relativ stabile Produkte wie HONO_2 und H_2O_2 bilden.

2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeit R (engl.: rate) einer Reaktion ist definiert als die Veränderung der Konzentration des Reaktanten oder des Produktes mit der Zeit. Für einfache Reaktionen mit einheitlicher Stöchiometrie ist die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Produktes gleich dem Verschwinden der Reaktanten. Für die Reaktion von Ozon mit Stickstoffmonoxid



ist die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt definiert:

$$R = -d [O_3]/dt = -d [NO]/dt = d [O_2]/dt = d [NO_2]/dt \quad (12)$$

Für Reaktionen der allgemeinen Art,



wobei die stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c und d nicht gleich sind, muss R des Abbaus von A nicht gleich der von B sein. Um die Unterschiede in der Stöchiometrie mit einzubeziehen, wird die Geschwindigkeit der allgemeinen Reaktion (11) nach Übereinkunft wie folgt definiert:

$$R = -d [A]/a dt = -d [B]/b dt = d [C]/c dt = d [D]/d dt \quad (14)$$

Angewandt auf das Beispiel der thermischen Oxidation von NO durch Sauerstoff,



wobei zwei Moleküle NO mit einem Molekül O₂ reagieren, und damit die Geschwindigkeit des Abbaus von NO doppelt so groß wie die von O₂ ist, bedeutet dies mathematisch:

$$R = -\frac{1}{2} d[NO]/dt = -d [O_2] = \frac{1}{2} d [NO_2]/dt \quad (16a)$$

2.2.3 Geschwindigkeitsgesetze, Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten

In atmosphärischen Systemen drückt die Gleichung für das Geschwindigkeitsgesetz die Abhängigkeit von R von den Konzentrationen der Reaktanten aus. Dies gilt sowohl für Elementarreaktionen als auch für komplexe Reaktionen. Die Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen komplexen und Elementarreaktionen findet ihren Ausdruck bei der Formulierung der Geschwindigkeitsgesetze. Betrachtet man nur Elementarreaktionen, so kann das Geschwindigkeitsgesetz direkt aus der stöchiometrischen Gleichung abgeleitet werden:



$$R = k[A]^a [B]^b \quad (16c)$$

wobei $a + b \leq 3$ nach Definition für eine Elementarreaktion ist. Zum Beispiel wird R für die Elementarreaktion (11) ausgedrückt durch:

$$R = k_1 [\text{O}_3] [\text{NO}] \quad (17)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k ist einfach ein Proportionalitätsverhältnis, das die Geschwindigkeit einer Reaktion mit den Konzentrationen der Reaktanten und/oder der Produkte in Beziehung setzt. Die Ordnung einer Reaktion ist definiert als die Summe der Exponenten im Geschwindigkeitsgesetz. Danach ist Reaktion (17) also eine Reaktion 2. Ordnung. Die Ordnung in Bezug auf jede einzelne Spezies wird im Geschwindigkeitsgesetz durch die Exponenten der Konzentrationen ausgedrückt. Auf diese Weise ist Reaktion (17) eine Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf O_3 und NO . Ein anderes Beispiel, bei dem die Stöchiometrie und die Molekularität der Reaktion direkt miteinander verbunden sind, ist die thermische Oxidation von NO durch molekularen Sauerstoff:

$$R = k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (18)$$

Die Einheit der Geschwindigkeitskonstante k ist abhängig von der Reaktionsordnung. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz für die komplexe Reaktion (17) ergibt sich k aus:

$$k = R / ([\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{C}]^q [\text{D}]^p) \quad (19)$$

Wenn die Einheit von $R = [\text{Konzentration} * \text{Zeit}^{-1}]$ ist, muss die Einheit von $k = [\text{Konzentration}^{1-(m+n+q+p)} * \text{Zeit}^{-1}]$ sein. Für gewöhnliche Gasphasenprozesse sind p und $q = 0$. Daraus folgt

$$k = R / ([\text{A}]^m [\text{B}]^n) \quad (20)$$

und die Einheit von k ist $[\text{Konzentration}^{1-(m+n)} * \text{Zeit}^{-1}]$. Einheiten der Reaktionsordnungen sind:

- 1. Ordnung: sec^{-1}
- 2. Ordnung: $\text{cm}^3 \text{Mol.}^{-1} \text{sec}^{-1}$
- 3. Ordnung: $\text{cm}^6 \text{Mol.}^{-2} \text{sec}^{-1}$

2.2.4 Termolekulare Reaktionen und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Die Geschwindigkeitskonstanten von wichtigen termolekularen Elementarreaktionen in der Atmosphäre sind abhängig vom Gesamtdruck. Beispiele dafür sind die Bildung von Ozon und die Oxidation von SO₂ und NO₂ zu schwefliger und Salpetersäure durch Reaktion mit ·OH-Radikalen in der Gasphase.



An dieser Stelle soll das Beispiel der Bildung von O₃ herausgestellt werden. Die exotherme Bindungsknüpfung zwischen O(^3P) und O₂ lässt Energie freiwerden. Diese muss kompensiert werden, um ein stabiles O₃-Molekül zu bilden. Wenn die Energie jedoch als interne Energie zurückbleibt, würde das O₃-Molekül sehr schnell wieder in O₂ und O zerfallen. Das dritte Molekül, „M“, ist irgendein Molekül, welches das Ozonmolekül stabilisiert, indem es mit ihm kollidiert und einen Teil oder die ganze überschüssige, interne Energie aufnimmt. Ausgehend von der Rolle, die M bei termolekularen Reaktionen als auch in den jeweiligen Geschwindigkeitsgesetzen spielt, darf man annehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration oder dem Druck von M ansteigt. Es ist klar, dass R nicht unbeschränkt ansteigen kann und es eine obere Grenze für die chemische Kombination der beiden reaktiven Spezies geben muss.

In der Atmosphäre sind N₂ und O₂ die Moleküle, die als M die Hauptrolle spielen. Daher könnte man annehmen, dass Geschwindigkeitskonstanten von interessanten Reaktionen in der Troposphäre nur bei einem Luftdruck von 760 Torr gemessen werden, und dass die Messung der Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigt werden kann. Um aber ein genaues Modell der Chemie in der Troposphäre zu erhalten, wird R als Funktion der Höhe aufgezeichnet. Hierbei müssen explizit die Veränderungen des Druckes und der Temperatur mit einbezogen werden.

Hinzu kommen noch experimentelle und praktische Gründe, welche die Untersuchungen bei einem Luftdruck von 760 Torr einschränken:

- Einige Kinetik-Techniken können nur bei relativ geringen Drücken (0,5 - 100 Torr) angewandt werden. Will man die Ergebnisse auf troposphärische Gegebenheiten anwenden, verlangt dies die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Reaktion.

- Bei einigen Experimenten kann man nicht in einer Luftatmosphäre arbeiten, weil O₂ mit den Reaktanten oder mit Zwischenprodukten reagiert.
- Viele termolekulare Reaktionen von troposphärischem Interesse finden auch in der Stratosphäre und in der Mesosphäre statt. Soll die Bedeutung dieser Reaktionen richtig eingeschätzt werden, verlangt dies ebenfalls die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Reaktion.

Als Beispiel für die Druckabhängigkeit soll die Reaktion von ·OH mit SO₂ (Gl. 24) dienen. Es ist üblich, in kinetischen Studien den Abbau eines Reaktanten in Gegenwart eines im Überschuss vorliegenden zweiten Reaktanten zu verfolgen. Im Fall der Reaktion (24),



wird der Abbau von ·OH in der Gegenwart eines Überschusses an Schwefeldioxid registriert. Das dritte Molekel, M, ist ein Inertgas wie Helium, Argon oder Stickstoff. Da dies eine Elementarreaktion ist, kann das Geschwindigkeitsgesetz bei niedrigen Drücken wie folgt geschrieben werden:

$$-d [\cdot\text{OH}] / dt = k_3 [\cdot\text{OH}] [\text{SO}_2] [\text{M}] \quad (25)$$

Wenn [M] konstant ist, können k₃ und [M] zu einer effektiven bimolekularen Geschwindigkeitskonstante, k_{bi}, kombiniert werden.

$$-d [\cdot\text{OH}] / dt = k_{bi} [\cdot\text{OH}] [\text{SO}_2] \quad (26)$$

Da auch SO₂ in einem großen Überschuss vorliegt, wird seine Konzentration durch die Reaktion mit ·OH nicht signifikant verändert, d.h. die Konzentration von SO₂ bleibt in erster Näherung während der ganzen Reaktionszeit konstant. Verändert man das Geschwindigkeitsgesetz dahingehend und integriert von der Zeit t = 0 (Ausgangskonzentration von ·OH = [·OH]₀ zur Zeit t (Konzentration = [·OH]), erhält man:

$$\ln ([\cdot\text{OH}] / [\cdot\text{OH}]_0) = - k_{bi} [\text{SO}_2]_0 t \quad (27)$$

Da die Anfangskonzentration von ·OH, [·OH]₀, konstant ist, ergibt das Auftragen von ln [·OH] gegen die Reaktionszeit t eine Gerade mit der Steigung oder der Abbaugeschwindigkeit, die dann ausgedrückt wird durch

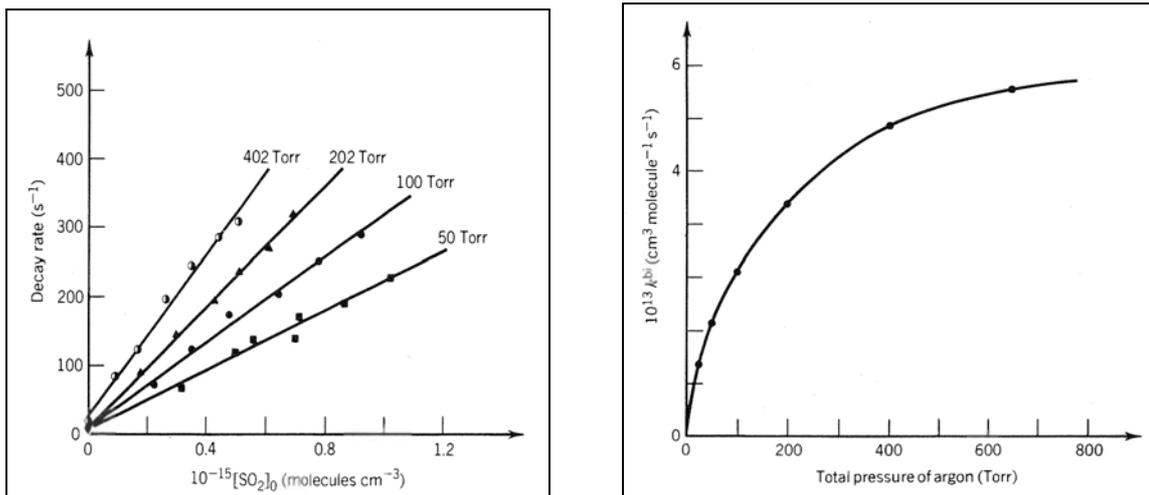
$$\text{Abbaugeschwindigkeit} = -k_{bi} [\text{SO}_2]_0 t \quad (28)$$

Die Auftragung dieser Abbaugeschwindigkeit gegen $[\text{SO}_2]_0$ ist daher linear; die Steigung wird mit zunehmenden Druck größer, weil k_{bi} abhängig von $[M]$ ist. Abb. 2.1a zeigt eine Darstellung der absoluten Werte der beobachteten $\cdot\text{OH}$ -Abbaugeschwindigkeiten gegen $[\text{SO}_2]_0$ bei Gesamtdrücken von 50 bis 402 Torr Argon. Wie erwartet, sind die Abbaugeschwindigkeiten linear zu $[\text{SO}_2]_0$ und steigen bei zunehmenden Druck von $[M]$ an.

Um die termolekulare Geschwindigkeitskonstante k_3 zu erhalten, wird $k_{bi} = k_3 [M]$ als eine Funktion des Gesamtdruckes $[M]$ aufgetragen (Abb. 2.1b). Resultat: k_{bi} steigt bei niedrigen Drücken mit größer werdendem $[M]$ an. Bei hohen Drücken wird ein Plateau erreicht.

Abb. 2.1:

- $\cdot\text{OH}$ -Geschwindigkeitskonstanten vs. $[\text{SO}_2]$ bei verschiedenen Drücken
- Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $\cdot\text{OH}$ mit SO_2 bei zunehmenden Druck



Termolekulare Reaktionen können näherungsweise als Reaktionen betrachtet werden, die sich aus mehreren Elementarschritten zusammensetzen.



$\text{HOSO}_2^\#$ ist das HO - SO_2 Addukt, das die aus der Bindungsbildung resultierende Überschussenergie beinhaltet. HOSO_2 ist das stabilisierte Addukt, nachdem die Überschussenergie durch ein drittes Molekül, M, abgefangen worden ist.

2.2.5 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Viele Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur. Am besten beschrieben wird diese Abhängigkeit in einem kleinen Temperaturintervall durch die Arrhenius-Gleichung:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (31)$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, A der präexponentielle Faktor und E_a die Aktivierungsenergie ist.

Wieder ein relativ kleines Temperaturintervall vorausgesetzt, ist A in der Troposphäre unabhängig von der Temperatur. Nach Umformen der obigen Gleichung (Logarithmieren) ergibt sich:

$$\log k = - (E_a/2,303 R (1/T)) + \log A \quad (32a)$$

Da diese Gleichung der Hauptform einer Geradengleichung entspricht ($y = mx + b$), entsteht beim Auftragen von $\log k$ gegen $1/T$ eine Gerade mit der Steigung $-E_a/2,303 R$ und einem Ordinatenabschnitt von $\log A$. Bestimmt man demnach die k-Werte einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und trägt sie in der oben genannten Weise auf, so können E_a aus der Steigung der Geraden und A aus dem Antilogarithmus des Ordinatenabschnittes bestimmt werden. Wenn man jedoch den Temperaturbereich vergrößert, in dem k bestimmt wird, werden für einige Reaktionen nicht-lineare Abhängigkeiten bei der Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ beobachtet. Dies geschieht jedoch nicht unerwartet, bedenkt man die zur Zeit relevanten Theorien. Dies sind die Kollisionstheorie und die Übergangszustandstheorie. Beide werden im Folgenden noch eingehender behandelt. Für viele Reaktionen ist die Temperaturabhängigkeit von A klein (z.B. verändert sich A mit $T^{1/2}$) verglichen mit dem exponentiellen Term, so dass die Arrhenius-Gleichung für einen begrenzten Temperaturbereich eine gute Näherung ist. Für einige Reaktionen aus der Troposphärenchemie ist dies jedoch nicht der Fall. Wenn zum Beispiel bei einer Reaktion die Aktivierungsenergie E_a klein oder gleich Null ist, wird die Temperaturabhängigkeit von A signifikant. Danach ist diese Gleichung nicht geeignet, die Temperaturabhängigkeiten in diesen Fällen zu beschreiben. Deswegen wird folgende Form benutzt:

$$k = BT^n e^{-E_a/RT} \quad (32b)$$

wobei B eine für die Reaktion charakteristische, temperaturunabhängige Konstante und n ein Korrekturfaktor zur Anpassung an die experimentellen Daten ist.

Während bei den meisten behandelten Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ansteigt, gibt es einige bemerkenswerte Ausnahmen. Als erstes wäre hier der Fall von termolekularen Reaktionen zu erwähnen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur fällt. Dafür gibt es folgende qualitative Erklärung: Die Lebensdauer des durch zwei Reaktanten gebildeten angeregten bimolekularen Komplexes nimmt mit steigender Temperatur ab (Zerfall in die Reaktanten). Damit nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für die Stabilisierung des angeregten Komplexes durch eine Kollision mit einem dritten Molekel ab.

Als eine alternative Erklärung kann man die Behandlung von termolekularen Reaktionen als die Summe von bimolekularen Reaktionen ansehen. Ruft man sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\cdot\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{M}$, k_3 , in Erinnerung, so kann diese auch als ein Produkt dreier Geschwindigkeitskonstanten, k_a , k_b und k_c , für die drei Reaktionsschritte (29), (-29) und (30) geschrieben werden:

$$k_3 = k_a k_c / k_b \quad (33)$$

Wenn jede einzelne Geschwindigkeitskonstante in der Arrhenius-Form ausgeschrieben wird, erhält man:

$$k_3 = A e^{-E_{a1}/RT} = (A_a + A_c/A_b) e^{-(E_a + E_c - E_b)/RT} \quad (34)$$

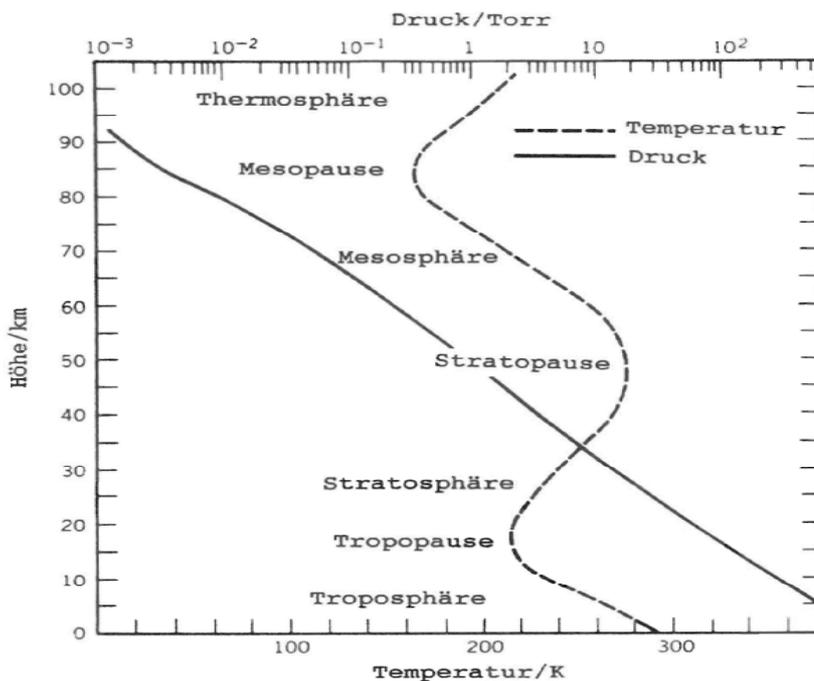
So gesehen ist die Aktivierungsenergie für die Reaktion E_{a1} eine Kombination der Aktivierungsenergien der individuellen Teilschritte ($E_a + E_c - E_b$). Wenn $E_b > (E_a + E_c)$ ist, d.h. die Aktivierungsenergie für den Zerfall des energiereichen Produktes $\text{HOSO}_2^\#$ in die Ausgangsreaktanten größer als die Summe für seine Bildung (a) und Desaktivierung zum stabilisierten HOSO_2 -Addukt (c) ist, dann wird die effektive Aktivierungsenergie E_{a1} für die termolekulare Reaktion negativ. Somit wird bei steigender Temperatur die Geschwindigkeitskonstante kleiner.

2.3 ·OH-Radikale in der Troposphäre

2.3.1 Einleitung

Die Troposphäre bildet die unterste, relativ gut durchmischte Luftschicht der Atmosphäre, die je nach Breitengrad in 8-16 km Höhe durch die Tropopause von der Stratosphäre getrennt wird [21]. Der Aufbau der Erdatmosphäre ist in Abb. 2.2 dargestellt.

Abb. 2.2:
Schematischer Aufbau der Atmosphäre nach [22]



In der Troposphäre finden neben den klimatischen Abläufen komplexe, durch das Sonnenlicht initiierte photochemische Reaktionen statt. Dabei beeinflussen sich das Klima und die Photochemie gegenseitig [23, 24].

Die chemische Zusammensetzung der gasförmigen Bestandteile der Troposphäre ist in Tab. 2.1 zusammengestellt. Die Hauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und mit geringerem Anteil Argon und Wasser stellen ca. 99,9% des Volumens der Erdatmosphäre dar. Die verbleibenden ca. 0,1% des Volumenanteils enthalten eine Vielzahl von Spurengasen. Diese Spurengase ermöglichen jedoch erst das Leben auf der Erde, z.B. durch Absorption der von der Sonne emittierten UV-Strahlung. Die Konzentration der Spurengase wird in ganz entscheidendem Maße durch die Konzentration der ·OH-Radikale (Hydroxylradikale) bestimmt.

Eine ausführliche Übersicht über chemische und physikalische Daten von Hydroxylradikalen in der Gasphase (Nachweis und Bestimmung, Untersuchungsmethoden, Bildung, Reaktionen, thermodynamische Bildungsgrößen, etc.) findet sich in [25].

Tab. 2.1:

Chemische Zusammensetzung der trockenen troposphärischen Luft.
Das Bezugsjahr ist 1989 (nach [26])

Gas	Formel	Mischungsverhältnis ¹⁾		Quellen ²⁾
Stickstoff	N ₂	78.1	%	V, B
Sauerstoff	O ₂	20.9	%	B
Argon	Ar	0.93	%	R
Kohlendioxid	CO ₂	354	ppmv	V, B, A
Neon	Ne	18.2	ppmv	V
Helium	He	5.2	ppmv	R
Krypton	Kr	1.1	ppmv	R
Xenon	Xe	0.09	ppmv	R
Methan	CH ₄	1.72	ppmv	B, A
Wasserstoff	H ₂	0.5	ppmv	P, B, A
Distickstoffoxid	N ₂ O	310	ppbv	B, A, P
Ozon ³⁾	O ₃	10 - 100	ppbv ⁴⁾	P
Schwefeldioxid ³⁾	SO ₂	bis 0.2	ppbv ⁴⁾	V, A, P
Stickstoffdioxid ³⁾	NO ₂	10 - 100	pptv ⁴⁾	P, B
Stickstoffoxid ³⁾	NO	5 - 100	pptv ⁴⁾	P, A, B
Ammoniak ³⁾	NH ₃	0.1 - 1	ppbv	B, A
Kohlenmonoxid ³⁾	CO	40 - 150	ppbv ⁴⁾	B, P, A
Salpetersäure	HNO ₃	50 - 1000	pptv ⁴⁾	P
Formaldehyd	HCHO	0.1 - 1	ppbv	P, A
FCKW 11	CFCl ₃	280	pptv	A
FCKW 12	CF ₂ Cl ₂	480	pptv	A

¹⁾ Mischungsverhältnisse (Molenbrüche) sind bei geringerer Häufigkeit der Komponente angegeben in ppmv = 10⁻⁶, ppbv = 10⁻⁹, pptv = 10⁻¹².

²⁾ V = Vulkanismus, B = Biosphäre, R = Radioaktiver Zerfall, A = Anthropogene Emission, P = Photochemie.

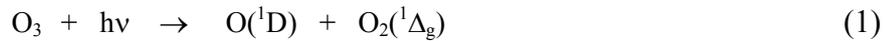
³⁾ Spurengase mit stark schwankenden Mischungsverhältnissen.

⁴⁾ Außerhalb der Belastungsgebiete, in denen noch höhere Konzentrationen auftreten.

Die herausragende Rolle des Hydroxylradikals in der troposphärischen Chemie ist seit nunmehr drei Jahrzehnten bekannt. Obwohl schon 1952 von *Bates und Witherspoon* [27] neben dem Hydroperoxylradikal (HO₂·) die Reaktion des ·OH-Radikals als eine mögliche Senke für Kohlenmonoxid (CO) in der Stratosphäre angesehen wurde, ist dieses Konzept auf die Troposphärenchemie erst 1969 von *Weinstock* [28] übertragen worden. *Weinstock* konnte mit angenommenen CO-Konzentrationen, Einträgen von CO in die Troposphäre und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion CO mit ·OH eine Konzentration der Hydroxylradikale von [·OH] ≈ 7·10⁴ cm⁻³ abschätzen, obwohl zu diesem Zeitpunkt die Quelle der Hydroxylradikale noch unbekannt war.

Ein entscheidender Schritt in der Überprüfung der These, dass ·OH-Radikale an den chemischen Reaktionen in der Troposphäre beteiligt sind, gelang *Levy* [29] durch die

Berücksichtigung der aus der Stratosphärenchemie bekannten Ozonphotolyse:



und der anschließenden Reaktion der elektronisch angeregten Sauerstoffatome (im Singulettzustand mit Wasser unter Bildung von Hydroxylradikalen):



Levy konnte mit Quasistationaritäts-Annahmen über einen aus 15 Reaktionsgleichungen bestehenden Mechanismus die $\cdot\text{OH}$ -Radikalkonzentration für nicht verschmutzte Luft zu $[\cdot\text{OH}] \approx 3,5 \cdot 10^6 \text{ Mol. cm}^{-3}$ berechnen.

Parallel zu den damit eingeleiteten Untersuchungen der troposphärischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung des $\cdot\text{OH}$ -Radikals, wurde die Konzentration und die Reaktion von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit umweltrelevanten Substanzen untersucht und mit konkurrierenden Reaktionen verglichen.

Ausgehend von den Bestimmungen genauer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Reaktionen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen (RGK k_{OH}) von Greiner mit Hilfe der Blitzlicht-Photolyse [30, 31] liegen heutzutage Daten von mehr als 500 untersuchten organischen Substanzen vor, die in vielen Laboratorien mit den unterschiedlichsten Methoden gewonnen wurden. Das empirische Material über entsprechende Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der $\cdot\text{OH}$ -Radikale ist heutzutage so umfangreich, dass über Inkrementsysteme bzw. Korrelation mit Hammett-Konstanten Geschwindigkeitskonstanten bis auf etwa einen Faktor zwei genau abgeschätzt werden können [32, 33].

Die $\cdot\text{OH}$ -Geschwindigkeitskonstanten werden u.a. für die Bestimmung der globalen $\cdot\text{OH}$ -Konzentration in der Troposphäre mit Hilfe der Kenntnis von Eintrag und Konzentration entsprechender organischer Substanzen benötigt. Experimente, mit deren Hilfe die $\cdot\text{OH}$ -Konzentration direkt, d.h. über absolute, spektroskopische Methoden gemessen werden kann, stellen eine der größten analytischen Herausforderungen dar. Hier wurden bisher insbesondere zwei Methoden verwendet: die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) der Arbeitsgruppen der Ford Motor Company [34] und des Georgia Institute of Technology [35] und die Langweg-Absorption (LWA) der Arbeitsgruppen des Forschungszentrums Jülich [36].

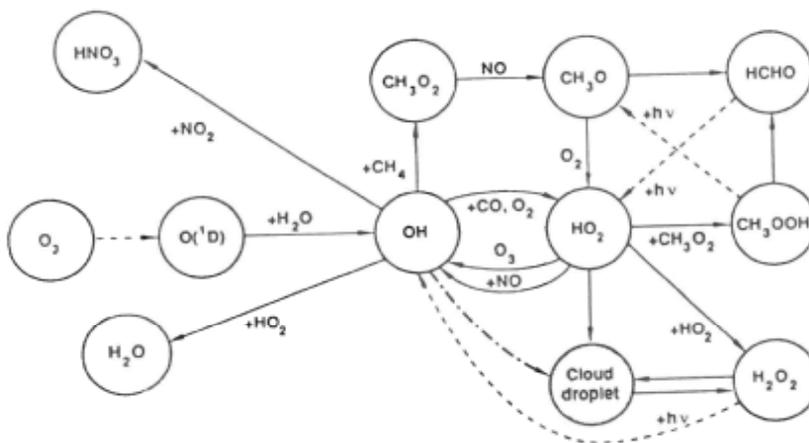
2.3.2 Photochemische Bildung und Reaktionen von ·OH-Radikalen

2.3.2.1 Allgemeines

Die Reaktionen des Hydroxylradikals mit atmosphärischen Spurengasen werden aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstanten als grundlegende, chemische Prozesse in der Troposphäre angesehen, die als Übersicht in Abb. 2.3 zusammengestellt sind.

Abb. 2.3:

Schematische Darstellung grundlegender Reaktionen des ·OH-Radikals in der Troposphäre [37]

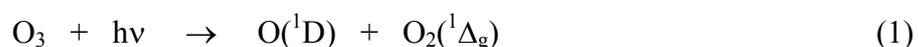


Die ·OH-Konzentration ist stark gekoppelt an die Spurengas-Zyklen, d.h. sie wird aus diesem Grunde in einer Rückkopplung ebenfalls durch Spurengase beeinflusst. Da die gegenseitige Umwandlung von ·OH und HO₂· sehr schnell erfolgt, kann ein photochemisch stationärer Zustand angenommen werden. Aus diesem Grund werden beide Radikale als HO_x· bezeichnet (für ·OH, HO₂· und H· wird auch der Begriff „ungerader Wasserstoff“ verwendet).

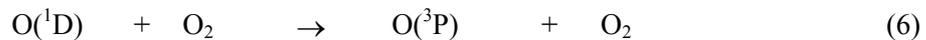
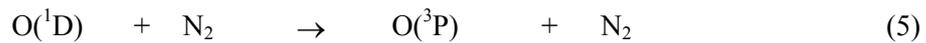
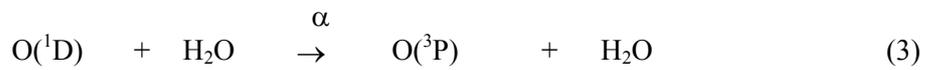
Da die Chemie des HO₂·-Radikals eng mit der Chemie des ·OH-Radikals verbunden ist, werden im Folgenden auch die in diesem Zusammenhang relevanten HO₂·-Reaktionen betrachtet.

2.3.2.2 Die Bildung von ·OH-Radikalen in der Troposphäre

Wie zuvor erwähnt, ist die wichtigste, durch Licht eingeleitete Reaktion zur Bildung von ·OH-Radikalen, die Photolyse des Ozons bei Wellenlängen $\lambda < 320 \text{ nm}$ [38]:



Die elektronisch angeregten Sauerstoff-Atome können auf mehreren Reaktionswegen weiter reagieren:

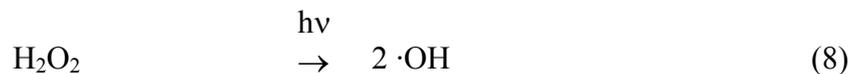


Nur die Reaktion in Gl. 2 liefert Hydroxylradikale. Da $\alpha \approx 0.05$ und $5\beta < \alpha$ ist, werden durch die Reaktion mit Wasser $\approx 1.9 \cdot \text{OH}$ -Radikale pro Singulett-Sauerstoffatom gebildet, d.h. die Reaktionen 3 und 4 können in erster Näherung vernachlässigt werden [39].

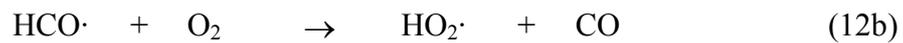
Neben der Reaktion und Löschung durch Wasser wird der Singulett-Sauerstoff durch Stöße mit Stickstoff (Gl. 5) und Sauerstoff (Gl. 6) gelöscht. Die für die Reaktion mit H_2O zur Verfügung stehenden Sauerstoff-Atome können aus den Gl. 2, 5 und 6 mit: $[\text{N}_2] = 1,9 \cdot 10^{19}$ Mol. cm^{-3} , $[\text{O}_2] = 5,1 \cdot 10^{18}$ Mol. cm^{-3} und $[\text{H}_2\text{O}] = 2,0 \cdot 10^{17}$ Mol. cm^{-3} ($\approx 25\%$ relative Luftfeuchtigkeit) berechnet werden:

$$\frac{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_5 \cdot [\text{N}_2] + k_6 \cdot [\text{O}_2]} \approx 0.06 \quad (7)$$

D.h. je nach Wassergehalt werden ca. 1% - 10% der Sauerstoff-Atome über die Reaktion mit Wasser zu Hydroxylradikalen umgesetzt. Neben der Photochemie des Ozons können über die folgenden Reaktionen (durch Photolyse) direkt $\cdot\text{OH}$ -Radikale gebildet werden:



Daneben stellt Formaldehyd eine weitere indirekte photochemische Quelle für OH-Radikale dar:

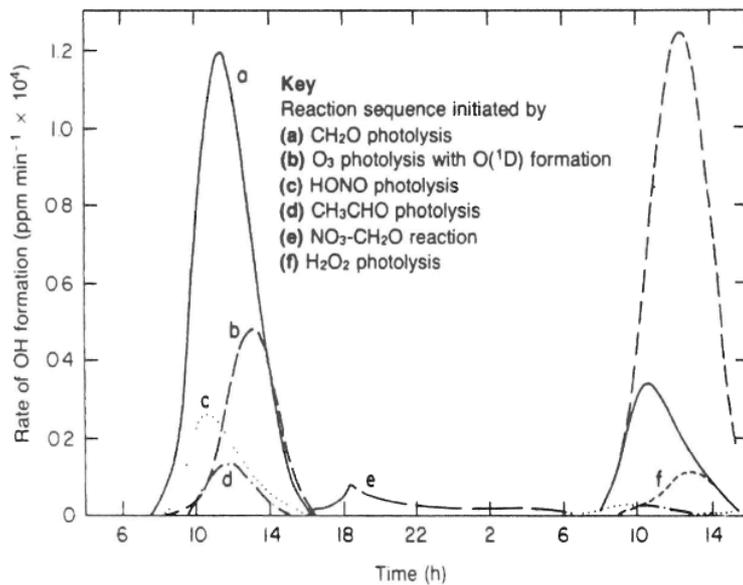


Aus den Photolysegeschwindigkeiten bzw. den entsprechenden Konzentrationen ergibt sich, dass Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Salpetersäure vernachlässigbar wenig ·OH-Radikale durch Photolyse bilden [40].

Die Photolyse des Ozons ist eine der Hauptquellen für ·OH-Radikale, während salpetrige Säure [41] und Formaldehyd [42] im Besonderen in städtischer Atmosphäre nicht vernachlässigbare ·OH-Radikalquellen darstellen [43]. Für stark verschmutzte Luft sind demgegenüber in Abb. 2.4 die berechneten Anteile verschiedener, zumeist photochemischer Reaktionen für die Bildung von ·OH-Radikalen über einen Zeitraum von zwei Tagen dargestellt.

Im Gegensatz zum oben Beschriebenen dominiert unter diesen Bedingungen am ersten Tag die (indirekte) Bildung der ·OH-Radikale aus Formaldehyd gegenüber der Photolyse des Ozons. Erst am zweiten Tag überwiegt auch nach diesen Berechnungen die Bildung der ·OH-Radikale aus der Ozonphotolyse.

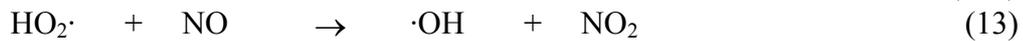
Abb. 2.4:
Berechnete Bildung von ·OH-Radikalen in stark verschmutzter Luft [44]



^a In der Simulation wurden folgende Anfangskonzentrationen benutzt: [NO₂] = 25ppb, [NO] = 75ppb, [CO] = 2ppm, [Alkene] = 100ppb, [Alkane] = 400ppb, [O₃] = 30ppb, [CH₂O] = 20ppb, [CH₃CHO] = 10ppb, [Ketone] = 5ppb, [SO₂] = 60ppb, [CH₄] = 2.5ppm, 50% rel. Luftfeuchte.
Die Photolyse von Acetaldehyd (CH₃CHO) verläuft prinzipiell ähnlich der Photolyse des Formaldehyds (CH₂O), wie im Gleichungssystem 12 dargestellt.

Interessant ist eine chemische Reaktion in der Nacht, die zu ·OH-Radikalen führt. Nachts ist die Konzentration der ·OH-Radikale aus Photolysereaktionen vernachlässigbar. Hier übernimmt das NO₃-Radikal (neben dem Ozon) die Funktion des ·OH-Radikals durch:

- Reaktionen mit den entsprechenden Spurengasen und
- Bildung von ·OH-Radikalen nach folgendem Mechanismus, der in den HO₂/·OH-Zyklus eingreift:



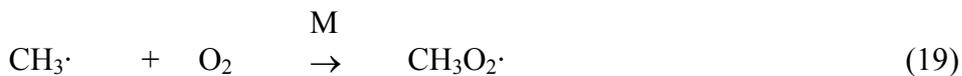
Die Bildungsrate von ·OH-Radikalen in der Nacht ist durch diesen Mechanismus jedoch wesentlich geringer, wie aus Abb. 2.4 zu ersehen ist. Über nähere Angaben zur „Nacht-Chemie“, unter Beteiligung des NO₃-Radikals, sei auf die Literatur verwiesen [45, 46].

2.3.2.3 Der $\cdot\text{OH}/\text{HO}_x$ -Zyklus

Das $\cdot\text{OH}$ -Radikal leitet für den Großteil aller Spurengase (Ausnahmen sind z.B. das Lachgas (N_2O) und perhalogenierte Verbindungen), im Gegensatz zu den Hauptbestandteilen der Atmosphäre Stickstoff und Sauerstoff, die praktisch inert gegen $\cdot\text{OH}$ -Radikale sind, häufig den entsprechenden Spurengaszyklus ein. Ein Großteil der Spurengasreaktionen führt zum $\text{HO}_2\cdot$ -Radikal. Der Hauptreaktionspartner des $\cdot\text{OH}$ -Radikals ist dabei Kohlenmonoxid (CO):



Das $\cdot\text{OH}$ -Radikal reagiert weiterhin mit Kohlenwasserstoffen (s.u.), wobei die Reaktion mit Methan als Beispiel dienen soll. Dabei wird $\text{HO}_2\cdot$ über einen komplexeren Mechanismus als im Fall des Kohlenmonoxids gebildet:



$\text{HO}_2\cdot$ wird besonders durch zwei Reaktionen in $\cdot\text{OH}$ zurückgebildet, wobei der Zyklus zwischen $\cdot\text{OH}$ und HO_2 geschlossen wird:



2.3.2.4 $\cdot\text{OH}$ -Verlustreaktionen

Eine äußerst wichtige $\cdot\text{OH}$ -Verlustreaktion ist die Reaktion mit NO_2 :



Weitere Reaktionen für den Verlust an HO_x sind:



Ähnliche Reaktionen, wie in Gl. 25 beschrieben, gehen auch andere Peroxylradikale mit $\text{HO}_2\cdot$

ein. Wegen der raschen Regenerierung von $\cdot\text{OH}$ (Gl. 13 und 14) müssen auch Verlustreaktionen von $\text{HO}_2\cdot$ und Peroxylradikalen berücksichtigt werden. Hier kommen auch heterogene Reaktionen an Tröpfchen und Aerosolen in Betracht, deren Diskussion an dieser Stelle jedoch zu weit führen würde.

2.3.2.5 Schlussfolgerungen

Aus den dargestellten, wichtigsten Teilreaktionen des $\text{HO}_x\cdot$ -Zyklus' ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

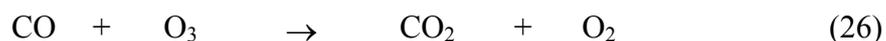
- Wie in Abb. 2.4 qualitativ dargestellt, werden $\cdot\text{OH}$ -Radikale am Tag und in der Nacht hauptsächlich über die in Tab. 2.2 zusammengefassten Reaktionen gebildet:

Tab. 2.2:

Maßgebliche $\cdot\text{OH}$ -Radikalquellen am Tag und in der Nacht und deren prozentuale Anteile an der $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung nach Berechnungen von [47]

Gl.	Reaktion	$\cdot\text{OH}$ -Bildung (in %)	
		Tag	Nacht
(2)	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	≈ 50	-
(8)	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot\text{OH}$	≈ 10	-
(13)	$\text{HO}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$	≈ 25	wenig
(14)	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \cdot\text{OH} + 2 \text{O}_2$	≈ 15	> 95

- Die maßgeblichen Senken des $\cdot\text{OH}$ -Radikals sind die Reaktionen mit Kohlenmonoxid und Methan.
- Ist die Konzentration an NO klein, so verläuft der Verbrauch von $\text{HO}_2\cdot$ gemäß Gleichung 14. Es ergibt sich damit für die Nettobilanz für den Abbau von z.B. CO aus den Gl. 14, 16 und 17:



Bei geringen NO -Konzentrationen wird demnach unter katalytischer Wirkung von $\cdot\text{OH}$ Ozon abgebaut.

- Ist die Konzentration an NO groß, so ergibt sich als Nettobilanz für CO aus den Reaktionen der Gl. 13, 16 und 17:



Da NO_2 photolysiert wird:



und die Sauerstoffatome mit Sauerstoff zu Ozon reagieren:



folgt aus Gl. 27, 28 und 29:



- Bei hohen NO-Konzentrationen wird demnach unter katalytischer Wirkung von $\cdot\text{OH}$ Ozon aufgebaut. In diesen Fällen leitet das $\cdot\text{OH}$ -Radikal Reaktionen ein, die in einem empfindlichen Gleichgewicht unter Beteiligung mehrerer Spurengase die Ozonkonzentration beeinflussen.
- In der Troposphäre ist das $\cdot\text{OH}$ -Radikal ausschließlich für den chemischen Abbau des Kohlenmonoxids (Gl. 16) und Methans (Gl. 18) verantwortlich, wobei Kohlenmonoxid zu $\approx 85\%$ [⁴⁸], Methan zu $\approx 90\%$ [⁴⁹], durch Hydroxylradikale abgebaut werden. Weitere Senken stellen jeweils die Stratosphäre und der Erdboden dar. 33% der Gesamtquellstärke des Kohlenmonoxids stammt aus der Photolyse des Formaldehyds [⁵⁰] (Gl. 12), das ein Zwischenprodukt des Methan-Abbaus durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale darstellt (Gl. 18 - 21).
- Aus den dargestellten Reaktionsgleichungen ergibt sich die Konsequenz, dass die Konzentration der $\cdot\text{OH}$ -Radikale nur unter Kenntnis der beteiligten Spurengase interpretiert und verstanden werden kann.
- Zur Deutung lokal gemessener $\cdot\text{OH}$ -Konzentrationen in Troposphären-Modellen werden als weitere Parameter benötigt:
 - die Ozonphotolysekonstante
 - die Ozonkonzentration
 - die Wasserkonzentration.
- Neben der wünschenswerten (aber quantitativ schwierigen) Messung von $\text{HO}_2\cdot$ sollte die Konzentration von NO_2 bekannt sein. Eine Konzentrationsmessung von NO_2 ist jedoch direkt gekoppelt an Messungen von NO bzw. an die Photolysekonstante für NO_2 .
- Neben diesen grundlegenden, die $\cdot\text{OH}$ -Konzentrationsbestimmung begleitenden

Messungen ist für die Interpretation der $\cdot\text{OH}$ -Konzentration neben der Messung von Kohlenmonoxid und Methan die Messung weiterer Kohlenwasserstoffe und entsprechender Sauerstoffverbindungen (wie Formaldehyd, Methylhydroperoxid, aber auch Peroxyradikale) erforderlich.

- Wegen Querempfindlichkeiten in den Messmethoden kann auch die Bestimmung weiterer Komponenten (z.B. SO_2) notwendig sein.

2.3.3 Abbaureaktionen organischer Verbindungen in der Gasphase

2.3.3.1 Reaktionsmechanismen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

Im Allgemeinen gibt es vier Reaktionswege von organischen Substanzen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen in der Gasphase [^{51, 52}]:

- (a) H-Atom Abstraktion von C-H Bindungen bei Alkanen, Carbonylen und anderen gesättigten organischen Verbindungen,
- (b) $\cdot\text{OH}$ -Radikal Addition an $>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ und $-\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ ungesättigte Bindungen, wobei X, Y = C, N, O, S sein können,
- (c) $\cdot\text{OH}$ -Radikal Addition an aromatische Ringe,
- (d) $\cdot\text{OH}$ -Radikal Reaktionen mit Stickstoff-, Schwefel- und Phosphor - enthaltenen Gruppen.

Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante, k_{total} , setzt sich zusammen aus

$$\begin{aligned}k_{\text{total}} &= k(\text{H-Atom Abstraktion von C-H und O-H Bindungen}) \\ &+ k(\cdot\text{OH-Radikal Addition an } >\text{C}=\text{C}<, -\text{C}=\text{C}-, \text{X}=\text{C}=\text{Y} \text{ und } -\text{X}=\text{C}=\text{Y} \\ &\quad \text{Bindungen (X, Y = N, O oder S)}) \\ &+ k(\cdot\text{OH-Radikal Addition an aromatische Ringe}) \\ &+ k(\cdot\text{OH-Radikal Interaktion mit N-, S- und P - enthaltenen Gruppen})\end{aligned}$$

2.3.3.2 Radikal-Reaktivitäten in der Troposphäre

Neben den $\cdot\text{OH}$ -Radikalen spielen in der Troposphäre weitere Radikale und aktive Spezies eine Rolle in den Abbaureaktionen der Kohlenwasserstoffe [⁵³]. Die Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Radikale mit unterschiedlichen organischen Substanzklassen. Aus diesem Zusammenhang ersieht man die in allen Fällen höheren Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit organischen Substanzen im Vergleich zu Ozon (O_3), Oxyradikalen ($\text{RO}\cdot$), Peroxyradikalen ($\text{RO}_2\cdot$),

Singulett-Sauerstoff ($O_2(^1\Delta_g)$), Nitratradikal ($NO_3\cdot$) und dem Sauerstoffatom im elektronischen Grundzustand ($O(^3P)$).

Der Anteil der jeweiligen Radikale (X) am Umsatz der entsprechenden Kohlenwasserstoffe (KW) ergibt sich gemäß dem kinetischen Ansatz:

$$-d[KW]/(dt) = k_{X,KW} \cdot [X] \cdot [KW] \quad (31)$$

Jedoch erst aus der „Geschwindigkeitskonstante pseudo 1. Ordnung“, $k_{X,KW} \cdot [X]$, deren Kehrwert, wird die entsprechende Lebensdauer des Kohlenwasserstoffs bestimmt:

$$\tau_{X,KW} = 1 / k_{X,KW} \cdot [X] \quad (32)$$

bzw. dessen Halbwertszeit:

$$\tau_{1/2,X,KW} = \ln 2 / k_{X,KW} \cdot [X] = \ln 2 \cdot \tau_{X,KW} \quad (33)$$

D.h. die Konzentration des Radikals X spielt eine entscheidende Rolle. In Tabelle 2.4 sind für einige ausgewählte Kohlenwasserstoffe die Lebensdauern $\tau_{X,KW}$ mit den entsprechenden Radikalen X zusammengestellt.

Man sieht, dass das $\cdot OH$ -Radikal die Lebensdauer teilweise zu über 90% bestimmt. Hierbei ist in diesen Beispielen noch nicht berücksichtigt worden, dass das $NO_3\cdot$ -Radikal nur nachts wirken kann, da nach



NO_3 innerhalb weniger Sekunden photolysiert wird und damit am Tage unwirksam ist.

Tab. 2.3:

Mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (in $cm^3 Mol^{-1} s^{-1}$) der Radikale $\cdot OH$, O_3 , und NO_3 mit ausgewählten organischen Substanzklassen (Daten für das $NO_3\cdot$ -Radikal aus [54], alle anderen Daten aus [55])

Substanzklasse	$k_{OH} / 10^{-12}$	$k_{O_3} / 10^{-20}$	$k_{NO_3\cdot} / 10^{-16}$
Alkane	2-5	< 0,001	0,001-1
Alkohole	3-7	0,001-0.05	2
Säuren	2-3	< 0,0001	-
Aromaten	5-10	< 10	0,1-1
Olefine	5-30	$8 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$	$1 - 1 \cdot 10^4$
Terpene	60-130	$8 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$
Phenole	15-30	$2 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$

2.3.3.3 Klasseneinteilung organischer Verbindungen bezüglich ·OH-Reaktivität

Da der ·OH-Radikal-Angriff in der überwiegenden Anzahl aller Fälle den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den Abbau der entsprechenden Kohlenwasserstoffe darstellt, wurden in der Literatur Klasseneinteilungen vorgeschlagen. In Tab. 2.4 ist eine solche Klasseneinteilung [56] der Kohlenwasserstoffe dargestellt. Diese Klasseneinteilung ergibt sich aufgrund bekannter ·OH-Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 2.4:
Klasseneinteilung der ·OH-Reaktionen

Klasse	^a k _{OH}	^b t _{1/2} ·OH	Beispiele
I	< 1 * 10 ⁻¹³	≥ 100 Tage	Methan
II	(1-10) * 10 ⁻¹³	10-100 Tage	Ethan, Ethin, Benzol
III	(1-10) * 10 ⁻¹²	24 h - 10 Tage	Propan, Toluol, Ethen
IV	(1-5) * 10 ⁻¹¹	5 - 24 h	Xylole
V	≥ 5 * 10 ⁻¹¹	≤ 5 h	Propen, d-Limonen

^a in cm⁻³ s⁻¹ für T = 298 K. ^b Halbwertszeit bei einer angenommenen ·OH-Konzentration von 8 * 10⁵ cm⁻³.

In Tab. 2.5 ist zum Vergleich eine Gruppenaufteilung bezüglich der Lebensdauern der Kohlenwasserstoffe dargestellt, die mit Hilfe eines photochemischen Modells berechnet wurde. Die Gruppen I und II stellen Kohlenwasserstoffe dar, die sich durch die entsprechenden Lebensdauern unterscheiden. In der Gruppe III sind Substanzen zusammengefasst, deren Konzentrationen sich aufgrund eines Gleichgewichts aus Produktion und Reaktion im Modell nicht ändern.

Tab. 2.5:
Gruppeneinteilung organischer Verbindungen bezüglich der Reaktion mit ·OH-Radikalen aus Modelldaten
(nach [57])

Verbindungstyp	Senken	Lebensdauer (h)	
		(„>“ bedeutet größer 1000 h) Tag	Nacht
Gruppe I			
Propan	·OH	57	>
C ₄₋₅ -Alkane	·OH, NO ₃ ·	27	>
C ₆₋₈ -Alkane	·OH, NO ₃ ·	12	>
C ₄₋₅ -Alkylnitrate	·OH	69	>
C ₆₋₈ -Alkylnitrate	·OH	17	>
Benzol	·OH	58	>
Toluol	·OH	11	>
Etylen	·OH, O ₃	8.5	>
Gruppe 2			
Isopren	·OH, O ₃ , NO ₃ ·	0.8	1.1
Propen	·OH, O ₃ , NO ₃ ·	2.5	83
Buten	·OH, O ₃ , NO ₃ ·	0.5	1.7
Xylol	·OH, O ₃ , NO ₃ ·	2.9	>
Gruppe 3			
Formaldehyd	·OH, NO ₃ ·, hv	3.0	>
Acetaldehyd	·OH, NO ₃ ·, hv	4.1	250
C ₃₋₅ -Aldehyde	·OH, NO ₃ ·, hv	3.2	250
Methylethylketon	·OH, NO ₃ ·, hv	44	>
Phenol	·OH, NO ₃ ·	2.5	0.2
Kresole	·OH, NO ₃ ·	1.6	0.03
Dimethylphenol	·OH, NO ₃ ·	1.0	0.02
Ungesättigte Dicarbonyl	·OH, hv	1.1	>
Aromatische Aldehyde	·OH, hv	2.0	>
Hydroxyacetaldehyd	·OH, NO ₃ ·, hv	4.4	600
Glyoxal	·OH, hv	3.9	>
Gruppe 4			
Ethan	·OH	255	> 1000
Aceton	·OH, hv	140	> 1000
Methanol	·OH	69	> 1000
Ethanol	·OH	20	>
Ameisensäure	·OH	215	>
Essigsäure	·OH	117	>
Organische Peroxide	·OH, hv	6.4	>

Einige grundlegende Parameter im benutzten Modell waren: T = 298K, p = 1000 hPa, [O₃] = 50 ppb, [·OH] = 4 * 10⁶ cm⁻³ (Tag) und [NO₃·] = 8 * 10⁸ cm⁻³ (Nacht). Photolyseraten wurden unter den Bedingungen eines klaren Sommerhimmels berechnet.

In der Gruppe IV sind Substanzen zusammengefasst, deren Konzentrationen im Modell als konstant angesehen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass für die erhaltenen Lebensdauern in den Tab. 2.4 und 2.5 unterschiedliche ·OH-Konzentrationen benutzt wurden.

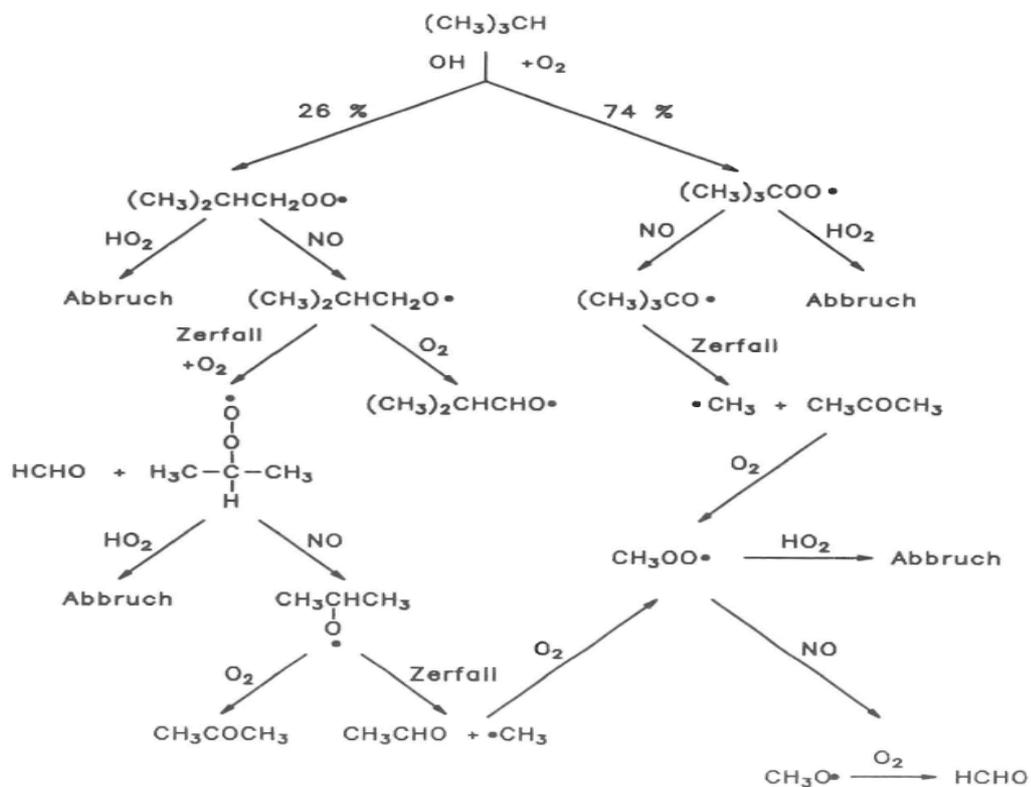
2.3.3.4 Beispiele für Abbaureaktionen organischer Substanzen in der Troposphäre

Beispielhaft sollen für fünf Substanzen die entsprechenden Reaktionen nach ihrer aus Tab. 2.5 ersichtlichen Reaktivität mit dem $\cdot\text{OH}$ -Radikal, dem Ozon und dem Hydroperoxyradikal dargestellt werden [58, 59, 60]:

- Reaktion von Isobutan mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

Abb. 2.5:

Reaktion von Isobutan mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen



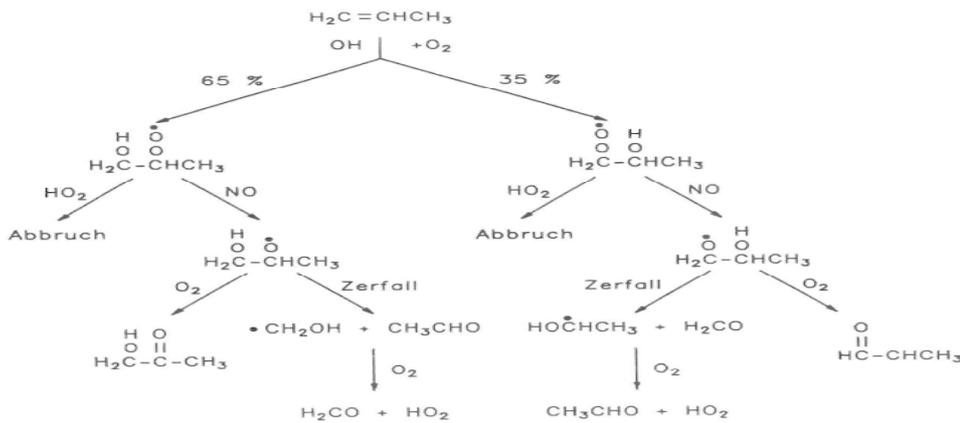
Alkane reagieren im Einleitungsschritt mit dem $\cdot\text{OH}$ -Radikal, wie in Abb. 2.5 dargestellt, durch eine Wasserstoffabstraktion unter Bildung von Wasser und dem entsprechenden Alkyl-Radikal. Hieran schließt sich die Addition von Sauerstoff unter Ausbildung von Peroxyradikalen, die durch die Reaktion mit NO in ein Oxyradikal überführt werden. Durch Bindungsbrüche und weitere Reaktionen mit Sauerstoff, NO und z.B. $\text{HO}_2\cdot$ entstehen Verbindungen wie z.B. Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd.

- Reaktion von Propen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

An Alkene addieren $\cdot\text{OH}$ -Radikale (Abb. 2.6) unter anschließender Reaktion des Alkylradikals mit Sauerstoff zu einem Peroxylradikal. Aus ähnlichen Reaktionen, wie bei den Alkanen dargestellt, ergeben sich neben den Aldehyden z.B. Hydroxyketone.

Abb. 2.6:

Reaktion von Propen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

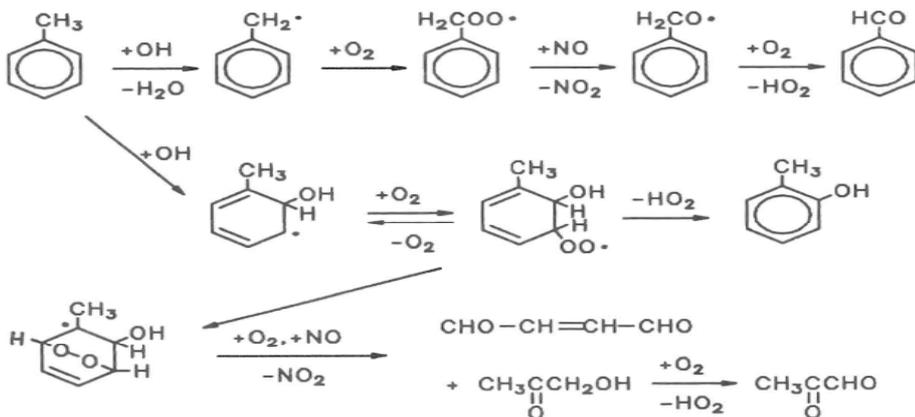


- Reaktion von Toluol mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

Aromaten wie Toluol (Abb. 2.7) besitzen zwei Möglichkeiten der Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen: Die Abstraktionsreaktion an der Methylgruppe liefert Benzylradikale, die über Reaktion mit Sauerstoff und NO z.B. zum Benzaldehyd weiterreagieren können; die Additionsreaktion führt z.B. zu Kresolen oder in einer wenig verstandenen Reaktion nach der Ringöffnung z.B. zu Methylglyoxal [61, 62].

Abb. 2.7:

Reaktion von Toluol mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

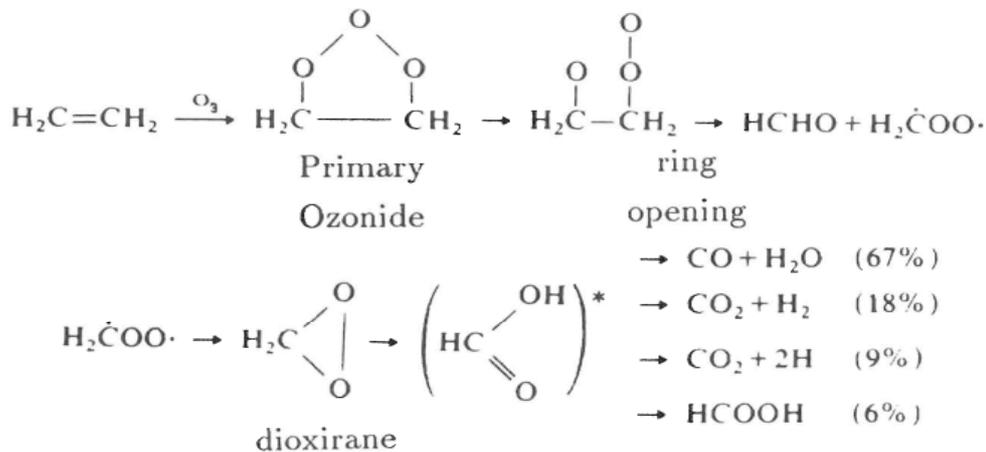


- Reaktion von Ethen mit Ozon

Neben der Hauptreaktion der $\cdot\text{OH}$ -Radikale mit Ethen [63] reagiert Ozon mit Alkenen (Abb. 2.8) in einer in der präparativen organischen Chemie wohlbekannten Reaktion (Ozonolyse) zu so genannten primären Ozoniden. Nach der Fragmentierung entstehen, wahrscheinlich über einen Radikalmechanismus, Crigee-Intermediate, die zu einfachen organischen Molekülen wie Ameisensäure oder Kohlendioxid weiterreagieren. Die in dieser Reaktion zu beobachtende Chemiluminiszenz wird zum quantitativen Ozonnachweis benutzt.

Abb. 2.8:

Reaktion von Ethen mit Ozon



- Reaktion von Formaldehyd mit Hydroperoxyl-Radikalen

Als letztes Beispiel soll die für $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale ungewöhnlich schnell verlaufende Reaktion mit Formaldehyd behandelt werden [64]. Diese Reaktion



verläuft wahrscheinlich deshalb so schnell, da als Produkt ein relativ stabiles Peroxyradikal entsteht.

2.3.4 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktion mit ·OH-Radikalen

Die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten von ·OH-Radikalen mit anorganischen und im Besonderen mit organischen Verbindungen ist eine der Grundlagen in allen Modellen zur Beschreibung der Photochemie in der Troposphäre. Sie wird auch zur Abschätzung der globalen ·OH-Konzentration in der Troposphäre über indirekte Methoden benötigt.

Daneben dienen entsprechende Daten zur Abschätzung der Lebensdauer einer Chemikalie in der Atmosphäre. Die experimentellen Methoden können in zwei Gruppen unterteilt werden [65]:

- Methoden mit hoher Zeitauflösung (direkte Methoden), bei denen die ·OH-Radikale in Gegenwart bekannter Konzentrationen der Messsubstanz mit spektroskopischen Methoden verfolgt werden.
- Smogkammer-Versuche (indirekte Methoden), bei denen die Photochemie der Atmosphäre simuliert und aus dem simultanen, unterschiedlich raschen Verschwinden der Messsubstanzen auf die ·OH-Reaktivität geschlossen wird.

Neben der experimentellen Bestimmung kann die RGK k_{OH} abgeschätzt werden:

- über Inkrementsysteme,
- durch Übertragung entsprechender Daten aus der kondensierten Phase auf die Gasphase und
- durch Korrelation mit Molekülparametern.

Die rechnerischen Methoden über die Inkrementsysteme werden in den letzten Jahren immer häufiger angewendet, da z.B. schwerflüchtige Substanzen nur unter teilweise erheblichem experimentellen Aufwand untersucht werden können.

2.3.4.1 Erzeugung von ·OH-Radikalen im Labor

·OH-Radikale werden im Labor teilweise über die gleichen Wege erzeugt wie sie in der Natur angetroffen werden. Bei den absoluten, physikalischen Methoden werden im Besonderen die Pulsphotolyse von H_2O , H_2O_2 oder HNO_3 und im Strömungsreaktor die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Stickstoffdioxid eingesetzt.

In Smogkammerexperimenten werden vor allem die Photolysen von HONO und H_2O_2 benutzt. Interessant ist auch die Möglichkeit der Erzeugung von ·OH-Radikalen in Dunkelreaktionen (z.B. der thermische Zerfall von HO_2NO_2 in Gegenwart von NO oder die

chemische Reaktion von Hydrazin mit Ozon). In der Tab. 2.6 sind die wichtigsten Reaktionen mit den entsprechenden Mechanismen zur Darstellung der ·OH-Radikale zusammengefasst.

Tab. 2.6:
Beispiele der Erzeugung von ·OH-Radikalen im Labor

OH-Radikal-Erzeugung	[OH]/cm ⁻³
Eingeleitet durch Photolysereaktionen bzw. Elektronenstöß	
In Strömungsreaktoren	
H ₂ (Plasma) → 2 H H + NO ₂ → OH + NO	10 ¹⁰ – 10 ¹²
In Puls-Methoden	
H ₂ O + hν → OH + H	10 ¹⁰ – 10 ¹²
H ₂ O + e ⁻ → H ₂ O ⁺ + 2 e ⁻ H ₂ O ⁺ + H ₂ O → OH + H ₃ O ⁺	6 · 10 ¹⁴
O ₂ + hν → 2 O(¹ D) O(¹ D) + NH ₃ → OH + NH ₂	< 10 ¹²
O ₃ + hν → O(¹ D) + O ₂ O(¹ D) + H ₂ → OH + H H + O ₃ → OH + O ₂	< 10 ¹²
Stationäre Photolysen	
H ₂ O ₂ + hν → 2 OH	(1 – 3) · 10 ⁶
HONO + hν → OH + NO	7 · 10 ⁷
CH ₃ ONO + hν → CH ₃ O + NO CH ₃ O + O ₂ → HCHO + HO ₂ HO ₂ + NO → OH + NO ₂	(0.3 – 1) · 10 ⁸
O ₃ + hν → O(¹ D) + O ₂ O(¹ D) + H ₂ O → 2 OH	≈ (1 – 5) · 10 ⁶
"Luft"/NO _x -Gemische + hν Kohlenwasserstoff/NO _x -Gemische + hν	(0.1 – 1) · 10 ⁷ (0.5 – 1) · 10 ⁷
Aus Dunkelreaktionen	
H ₂ NNH ₂ + O ₃ → OH + H ₂ NNH + O ₂	≈ 2 · 10 ⁷
HO ₂ NO ₂ → HO ₂ + NO ₂ HO ₂ + NO → OH + NO ₂	(0.5 – 1) · 10 ⁷
In Lösung	
H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + OH + OH ⁻	≈ 5 · 10 ⁶ (geschätzt)
H ₂ O ₂ + hν → 2 OH	6 · 10 ⁴ – 6 · 10 ⁶

2.3.4.2 Bestimmung der Geschwindigkeit von ·OH-Reaktionen über direkte Methoden

Die in diesem Abschnitt beschriebenen physikalischen Methoden [66, 67] werden im Prinzip auch zur Bestimmung der Konzentration von ·OH-Radikalen in der Troposphäre benutzt. Aus diesem Grund sollen im Besonderen die Nachweisverfahren vorgestellt werden, nicht die Verfahren zur Erzeugung der ·OH-Radikale. Hydroxylradikale werden über zwei prinzipiell unterschiedliche Aufbauten im Labor erzeugt [68, 69]:

1. In einem Strömungsreaktor werden ·OH-Radikale über die Reaktion $\text{H} \cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}$ erzeugt. In Gegenwart der zu untersuchenden Substanz wird die Abnahme der ·OH-Radikale über die unten beschriebenen Methoden zeitlich verfolgt.
2. In der Blitzlicht- oder Laserpuls-Photolyse-Technik werden die ·OH-Radikale aus geeigneten Vorläufermolekülen (z.B. H_2O , H_2O_2) über einen UV-Blitz erzeugt, und in Gegenwart der zu untersuchenden Substanzen wird die Abnahme der ·OH-Konzentration durch die unten beschriebenen Methoden zeitlich verfolgt.

·OH-Nachweis über Resonanzfluoreszenz

In den Resonanzfluoreszenz-Methoden werden die ·OH-Radikale über die Fluoreszenz der ·OH-Radikale nachgewiesen [70]. Dabei werden über eine Mikrowellenentladung aus Wasser elektronisch angeregte ·OH-Radikale erzeugt. Die Desaktivierung der ·OH-Radikale erfolgt unter anderem durch Fluoreszenz im Übergang $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$. Dieses Fluoreszenzlicht wird als Lichtquelle zum Nachweis der zu untersuchenden ·OH-Radikale benutzt (Resonanzvorgang). Die ·OH-Radikale, die zur Reaktion mit den entsprechend zugegebenen Substanzen benötigt werden, können, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, aus typischen ·OH-Vorläufermolekülen erzeugt werden. Das von diesen ·OH-Radikalen nach Anregung aus der Resonanzlampe ausgesandte Fluoreszenzlicht wird im rechten Winkel zum Anregungslicht mit Hilfe eines Photomultipliers gemessen. Aus dem zeitlichen Verlauf der gemessenen ·OH-Fluoreszenz im ms-Bereich kann eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit der ·OH-Radikale mit dem Substrat erhalten werden. Die untere Grenze in den Resonanzfluoreszenzmethoden ergibt sich aus der RGK k_{OH} , der maximalen Konzentration der Prüfsubstanz (über den Dampfdruck p) und der minimal detektierbaren

Abnahme der $\cdot\text{OH}$ -Radikalkonzentration nach folgender Beziehung:

$$p \cdot k_{\text{OH}} > 10^{-16} \text{ hPa cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$\cdot\text{OH}$ -Nachweis über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Analog zur Resonanzfluoreszenz werden in diesem Verfahren mit Hilfe einer geeigneten Lichtquelle (häufig ein Excimerlaser mit $\lambda = 248 \text{ nm}$) aus entsprechenden $\cdot\text{OH}$ -Vorläufermolekülen (z.B. H_2O_2 , HNO_3) $\cdot\text{OH}$ -Radikale erzeugt, die mit den entsprechend zugegebenen Substanzen reagieren [71]. Zum Nachweis der $\cdot\text{OH}$ -Radikale werden mit einem zweiten Laser (häufig frequenzverdoppelte Farbstofflaser) die $\cdot\text{OH}$ -Radikale in der (1,0)-Bande bei $\lambda = 282 \text{ nm}$ angeregt und die Fluoreszenz der (0,0)-Bande bei $\lambda = 308 \text{ nm}$ gemessen.

$\cdot\text{OH}$ -Nachweis über Absorption

Die ersten Messungen mit Absorptionsmethoden zur Bestimmung von RGK k_{OH} wurden von Greiner [72] mit Hilfe einer Blitzlichtphotolyse-Apparatur ausgeführt. In dieser Methode wurden über eine Blitzlampe aus Wasser $\cdot\text{OH}$ -Radikale erzeugt.

Die Konzentration der $\cdot\text{OH}$ -Radikale wird in diese Methode nicht über die Fluoreszenz bestimmt, sondern durch kinetische Spektroskopie über die Absorption der $\cdot\text{OH}$ -Radikale. Dabei werden zur Erzeugung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen Excimerlaser-Pulse und zu deren Nachweis die cw-Laserabsorption angewandt.

Das Licht der Lichtquelle wird nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz abgeschwächt:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-x \sum \sigma_i \cdot n_i)$$

Dabei ist I_0 die Anfangsintensität und $I(x)$ die Endintensität nach der Absorption auf der Wegstrecke x (in cm) durch die Substanzen i mit den Absorptionsquerschnitten σ_i (in cm^2) bei den entsprechenden Teilchendichten n_i (in cm^3). Die Konzentrationsbestimmung einer Substanz i setzt damit die Kenntnis aller anderen Größen im Lambert-Beer'schen Gesetz voraus. Da die $\cdot\text{OH}$ -Banden aus einzelnen, stark absorbierenden Linien bestehen, ist die Absorption eventueller Reaktionsprodukte, die zumeist kontinuierlich, breite Absorptionsspektren besitzen, normalerweise zu vernachlässigen. Diese Voraussetzung muss in der Praxis ständig überprüft werden bzw. kann durch Differenzbildung an unterschiedlichen Wellenlängen (DOAS = Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie) eliminiert werden. In diesem Verfahren ist die erste Wellenlänge charakteristisch für eine

Absorptionsbande der zu untersuchenden Substanz (d.h. hier für das ·OH-Radikal) und die zweite Wellenlänge charakteristisch für ein (konstantes) Hintergrundsignal.

Mit einem Absorptionsquerschnitt im Maximum der $Q_1(2)$ -Linie des $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ – Übergangs von $\sigma_i = 1,74 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ (bei 1013 hPa), bei einer angenommenen Konzentration der ·OH-Radikale von $1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und einer Wegstrecke von $x = 150 \text{ m}$ folgt eine Absorption A von

$$A = \log(I_0 / I(x)) \approx 0,01$$

ein Wert, der gut zu messen ist. Die lange Wegstrecke wird durch Anwendung von Vielfachreflexionszellen realisiert.

·OH-Nachweis über andere Methoden

Neben den beschriebenen Fluoreszenz- bzw. Absorptionsmethoden, die heutzutage in überwiegendem Maße benutzt werden, sind noch die folgenden Nachweismethoden des ·OH-Radikals zur Ermittlung der RGK k_{OH} eingesetzt worden:

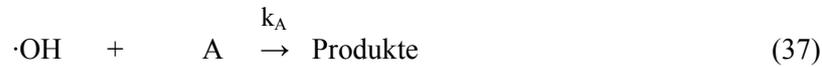
1. Massenspektroskopie [73],
2. Lasermagnetische Resonanz [74],
3. ESR-Spektroskopie [75] und
4. Modulations-Shift Spektroskopie [76].

2.3.4.3 Bestimmung der Geschwindigkeit von ·OH-Reaktionen über indirekte Methoden

In den indirekten Methoden werden als Reaktionsgefäße so genannte Smogkammern benutzt (siehe Abb. 4.1 im Kapitel 3.1.2), und die Geschwindigkeiten der Reaktion der ·OH-Radikale mit der entsprechenden Messsubstanz werden relativ zu einer bekannten Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Smogkammern werden in relativ kleiner Ausführung (20 l), in mittlerer Ausführung (420 l - 500 l) bis hin zu großen Ausführungen (2400 l - 6065 l) benutzt.

Dabei werden über eine geeignete Photolyse- oder Dunkelreaktion stationäre ·OH-Konzentrationen erzeugt, und die Abnahme der Konzentration der zu untersuchenden Substanz A wird über gaschromatographische, massenspektrometrische oder IR-spektroskopische Methoden gemessen. Zur Überprüfung eventueller Verluste, die nicht durch die Reaktion der ·OH-Radikale hervorgerufen werden, ist es empfehlenswert, mindestens zwei Referenzsubstanzen (R1 und R2) zu benutzen. Die erste Referenzsubstanz

dient der Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten k_A , die zweite, gegen $\cdot\text{OH}$ -Radikale praktisch inerte Referenzverbindung stellt einen Korrekturterm bezüglich der (oft weitgehend vernachlässigbaren) Verdünnungseffekte dar. Aus den Gleichungen:



folgt für die Verdünnung:

$$[\text{R2}] = [\text{R2}_0] \cdot \exp(-t \cdot k_V) \quad (42)$$

Aus der Konzentrationsänderung von R2 kann k_V bestimmt werden. Für A und R1 ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_A \cdot [\text{A}] \cdot [\text{OH}] + k_V \cdot [\text{A}] \quad (43)$$

$$-\frac{d[\text{R1}]}{dt} = k_{R1} \cdot [\text{R1}] \cdot [\text{OH}] + k_V \cdot [\text{R1}] \quad (44)$$

und als Lösungen:

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t} = -k_A \int_0^t [\text{OH}] dt - k_V \cdot t \quad (45)$$

$$\ln \frac{[\text{R1}]_0}{[\text{R1}]_t} = -k_{R1} \int_0^t [\text{OH}] dt - k_V \cdot t \quad (46)$$

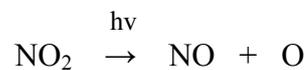
Durch Substitution von $\int_0^t [\text{OH}] dt$ folgt:

$$k_V \cdot t + \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t} = \frac{k_A}{k_{R1}} (k_V \cdot t + \ln \frac{[\text{R1}]_t}{[\text{R1}]_0}) \quad (47)$$

Da k_v über die Referenzsubstanz R2 bestimmt wurde und $[A]_t$, $[A]_0$, $[R1]_t$ und $[R1]_0$ gemessen werden, kann k_{R1} durch Auftragen der linken Seite von Gl. 47 gegen $k_v t + \ln([R1]_t/[R1]_0)$ mit Hilfe der bekannten Geschwindigkeitskonstanten aus der Steigung k_A bestimmt werden.

Typische Referenzsubstanzen (mit bekannter RGK k_{OH}), die in Smogkammer-Versuchen zur Ermittlung unbekannter $\cdot OH$ -Geschwindigkeitskonstanten benutzt werden, sind u.a. Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Octan, Propen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und Toluol.

Als Referenzsubstanz zur Bestimmung der Verdünnung kann z.B. Pentafluorbenzol oder Hexafluorbenzol benutzt werden. Die wirksame Bestrahlungsintensität in einer Smogkammer kann aus Aktinometermessungen erhalten werden; häufig wird die NO_2 -Photolyse eingesetzt:



Zur Simulation des in der Troposphäre vorkommenden Wellenlängenbereiches sollte nur Licht von Lampen bzw. von entsprechenden Filtern mit $\lambda > 290$ nm benutzt werden.

2.3.4.4 Vergleich absolute vs. relative Methoden

RGK k_{OH} werden bevorzugt über Absolutmethoden, die die Fluoreszenz oder Absorption des $\cdot OH$ -Radikals ausnutzen, und über Relativmethoden in Smogkammern bestimmt. Die weiteren absoluten Methoden (ESR-Spektroskopie, Massenspektroskopie, lasermagnetische Resonanz und Modulations-Shift Spektroskopie) wird dagegen relativ selten benutzt.

Relativmethoden werden besonders zur Bestimmung der RGK k_{OH} für Alkane, Alkene, Aromaten und heteroatomhaltige Verbindungen (O, S, N, P-Verbindungen) benutzt. Dagegen werden die Fluoreszenzmethoden besonders für halogenhaltige Verbindungen (Haloalkane und Haloalkene) eingesetzt. Für die Bestimmung der RGK k_{OH} mit den Relativ- und den Absolutmethoden ergeben sich folgende Unterschiede:

1. In Smogkammerversuchen werden wesentlich geringere $\cdot OH$ -Radikalkonzentrationen benutzt als in den Absolutmethoden. Für eine angenommene RGK k_{OH} der Substanz A, $k_{OH} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, folgt mit einer angenommenen, stationären $\cdot OH$ -Konzentration von $[\cdot OH] \approx 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ – ein typischer (Maximal)-Wert für Smogkammeruntersuchungen – eine Lebensdauer τ_A (d.h. die Größenordnung des entsprechenden Messzeitraums) von $\tau_A \approx 1$ Tag.

Da in den absoluten Methoden die Konzentration des $\cdot\text{OH}$ -Radikals gemessen wird (die Anfangskonzentration beträgt typischerweise $[\cdot\text{OH}] \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), folgt mit einer angenommenen Konzentration der untersuchten Substanz von $[A] \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ eine Lebensdauer (d.h. die Größenordnung des Messzeitraums) von $\tau_A \approx 1 \text{ s}$. Die maximale Zeitauflösung der absoluten Methoden liegt meist im Millisekunden- bis Mikrosekundenbereich.

2. In Smogkammerexperimenten wird nicht die Konzentration des $\cdot\text{OH}$ -Radikals experimentell verfolgt, sondern die Konzentrationen der eingesetzten Substanzen. Aus den erhaltenen Konzentrations-/Zeit-Profilen kann auf die $\cdot\text{OH}$ -Konzentration geschlossen werden. Es sollte jedoch durch Einsatz mehrerer Referenzsubstanzen sichergestellt werden, dass der beobachtete Abbau allein auf $\cdot\text{OH}$ -Radikale zurückzuführen ist und nicht etwa auf Ozon.
3. Smogkammer-Untersuchungen besitzen den Vorteil, dass mehrere Substanzen gleichzeitig gemessen und auch heterogene Prozesse (z.B. an Aerosolen [77]) untersucht werden können.
4. Absolute Methoden werden zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der RGK k_{OH} eingesetzt, da in einer Smogkammer nur über einen relativ kleinen Temperaturbereich gemessen werden kann.
5. Die Nachweisgrenzen der zu messenden RGK k_{OH} werden in relativen Methoden nicht nur durch die eingesetzten Referenzsubstanzen bestimmt, sondern auch durch die Messzeit bzw. durch die Reproduzierbarkeit der eingesetzten analytischen Methoden und durch störende Verlustprozesse, z.B. Verdünnung und Adsorption. Für die relativen Methoden ist eine Bestimmung der RGK k_{OH} (in der Einheit $\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) auf Werte $k_{\text{OH}} > 10^{-13}$ begrenzt. Mit den absoluten Methoden können wesentlich niedrigere Geschwindigkeitskonstanten „bis zur Reinheit der Prüfsubstanz“ bestimmt werden: Da die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k(\text{beobachtet})$ sich additiv aus $k(\text{Verunreinigung})$ und $k(\text{Prüfsubstanz})$ zusammensetzt, wird mit z.B.: $k(\text{Verunreinigung}) = 100 \cdot k(\text{Prüfsubstanz})$ eine 1%ige Verunreinigung eine gleich große, zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante liefern. Die Reinheit der Prüfsubstanz spielt in den absoluten Methoden demnach eine große Rolle, insbesondere bei wenig reaktiven Prüfsubstanzen.

Relative und absolute Methoden liefern übereinstimmende RGK k_{OH} mit Fehlern von $\approx 10\text{-}30\%$ [78].

2.3.4.5 Bestimmung der Geschwindigkeit von $\cdot\text{OH}$ -Reaktionen in der Gasphase über Schätzmethode

In diesem Abschnitt werden Methoden vorgestellt, die es innerhalb eines Faktors 2-10 erlauben, eine Abschätzung der RGK k_{OH} in der Gasphase ($k_{\text{OH Gas}}$) vorzunehmen. Für eine sinnvolle Anwendung der Schätzmethode ist daher ein breites Spektrum der Erfahrung und der entsprechenden theoretischen Hintergründe erforderlich. Von den folgenden Verfahren

1. Berechnung von $k_{\text{OH Gas}}$ über Inkrementsysteme,
2. Berechnung der Gasphasen-Daten $k_{\text{OH Gas}}$ aus den entsprechenden Daten in der Lösung ($k_{\text{OH Lös}}$),
3. Abschätzung von $k_{\text{OH Gas}}$ über die Ionisierungsenergie des entsprechenden Moleküls [79],
4. Abschätzung von $k_{\text{OH Gas}}$ über Bindungsenthalpien im entsprechenden Molekül [80],
5. Korrelation mit Daten der ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie [81]

werden in der Praxis besonders die ersten zwei Methoden verwendet. Auf diese soll an dieser Stelle näher eingegangen werden.

a) Die Abschätzung der RGK k_{OH} über Inkrementsysteme [82]

Die Geschwindigkeit der Reaktion des $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit organischen Verbindungen kann über Inkrementsysteme berechnet werden. Diese sogenannten Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhänge (Structure-Activity-Relationships, SAR [83, 84]) stehen in der Tradition der linearen Beziehungen der Freien-Energie [85] und werden von Atkinson [86] bzw. Davenport und Mill [87] für die Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen in die Praxis umgesetzt [88]. Im Allgemeinen wird von der Additivität der Geschwindigkeitskonstanten der folgenden vier Reaktionen des $\cdot\text{OH}$ -Radikals ausgegangen:

- Abstraktionsreaktion (k_{ABS}) von Wasserstoffatomen,
- Additionsreaktionen ($k_{\text{ADD Ali}}$) an aliphatische $>\text{C}=\text{C}<$ und $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Bindungen,
- Additionsreaktionen ($k_{\text{ADD Aro}}$) an aromatische Ringe,
- Reaktionen ($k_{(\text{N,S,P})}$) mit Heteroatomen (N, S, P) - tragenden Gruppen.

Daraus ergibt sich die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit:

$$K_{\text{GES}} = k_{\text{ABS}} + k_{\text{ADD Ali}} + k_{\text{ADD Ar}} + k_{(\text{N,S,P})}$$

Die Abstraktionsreaktion wird aus einem multiplikativen Inkrementsystem erhalten [89]:

$$k_{\text{ABS}}(\text{CH}_3 - \text{X}) = k_{\text{prim}}^0 \cdot F(\text{X})$$

$$k_{\text{ABS}}(\text{X} - \text{CH}_2 - \text{Y}) = k_{\text{sek}}^0 \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y})$$

$$k_{\text{ABS}}(\text{X} - \text{CH}(\text{Z}) - \text{Y}) = k_{\text{tert}}^0 \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z})$$

wobei auch gegebenenfalls Korrekturen für eventuelle Ringspannungen eingeführt werden können.

Die Additionsreaktionen an Alkene bzw. Alkine ($k_{\text{ADD Ali}}$) ergeben sich analog aus einer entsprechenden Gruppenkonstante k_{Gruppe} , multipliziert mit den jeweiligen Substitutionskonstanten $F(\text{S})$:

$$k_{\text{ADD Ali}} = k_{\text{Gruppe}}^0 \cdot \prod_i F(\text{S})_i$$

Die Additionsreaktionen an Aromaten ($k_{\text{ADD Aro}}$) können über eine Korrelation mit den Hammett-Konstanten für die elektrophile Substitution (σ^+) erhalten werden:

$$\log k_{\text{ADD Aro}} = -11,69 - 1,35 \cdot \sum_i \sigma_i^+$$

Für über 500 Substanzen sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen bei Raumtemperatur und bei anderen Temperaturen vermessen worden. Aus diesem umfangreichen empirischen Material sind nach Veröffentlichungen ca. 250 Geschwindigkeitskonstanten für die Parametrisierung benutzt worden. Die Abweichungen der beobachteten Abstraktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{ABS} von der Korrelation betragen weniger als einen Faktor 2 nach oben und unten.

Für Moleküle, in denen mehr als eine Reaktionsmöglichkeit gegeben ist, d.h. in denen eine Kombination von k_{ABS} , $k_{\text{ADD Ali}}$, $k_{\text{ADD Aro}}$ und $k_{(\text{N,S,P})}$ berechnet werden muss, ist dieser Fehler jedoch sicher zu klein, und es erscheint sinnvoll, hier von einem Faktor 3-10 auszugehen. Kommerziell ist ein entsprechendes Berechnungsprogramm von RGK k_{OH} mit dem Namen „AOP Program (*Atmospheric Oxidation Program*)“ von der *Syracuse Research Corporation, Merrill Lane, Syracuse, USA*, erhältlich [90]. In einem Artikel von *Meylan und Howard* [91] wird dieses Computerprogramm beschrieben.

Neben diesem häufig benutzten Inkrementsystem nach Atkinson ist ein Inkrementsystem bekannt geworden, das ebenfalls in die OECD-Richtlinien aufgenommen wurde und dem oben beschriebenen System sehr ähnlich ist [92, 93]. Aus diesem Grund soll hier nur der Gesamtausdruck zur Berechnung der Geschwindigkeit k_{OH} angegeben werden:

$$k_{OH} = \sum_{i=1}^i n_i \alpha_{Hi} \beta_{Hi} k_{Hi} + \sum_{j=1}^j n_j \alpha_{Ej} k_{Ej} + \sum_{l=1}^l n_l \alpha_{Al} k_{Al}$$

Die erste Summe beschreibt die Abstraktion von Wasserstoffatomen, die zweite Summe die Addition an Alkene bzw. Alkine und die dritte Summe die Addition an Aromaten. Die jeweils multiplikativen Terme in den Summen beschreiben eine ähnliche Inkrementierung wie schon oben dargestellt.

b) *Korrelation der RGK k_{OH} mit den entsprechenden Daten aus der flüssigen Phase*

Dieser Methode liegt die Annahme zugrunde, dass eine Korrelation zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktion von $\cdot OH$ -Radikalen und organischen Substanzen in flüssiger Phase und Gasphase vorliegt. Neben der Korrelation [94] der in der Literatur beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten in flüssiger [95] und gasförmiger Phase [96] werden in Verbindung mit der Chemikalienprüfung bisher im besonderen zwei experimentelle Verfahren zur Bestimmung von RGK k_{OH} in flüssiger Phase und deren Korrelation mit Daten aus der Gasphase diskutiert. Beide Verfahren bestimmen die unbekannte Geschwindigkeitskonstante in Lösung bei Raumtemperatur durch ein Referenzverfahren, d.h. relativ zu einer Substanz mit bekannter Geschwindigkeitskonstante. Die Verfahren unterscheiden sich in der Erzeugung der $\cdot OH$ -Radikale.

Erzeugung der $\cdot OH$ -Radikale in einer Dunkelreaktion

Die $\cdot OH$ -Radikale werden durch „Fentons-Reagenz“ (H_2O_2/Fe^{2+}) nach der Methode von Walling [97] in einem Gemisch aus Wasser und Perchlorsäure erzeugt [98]:



wobei die $\cdot OH$ -Radikale mit Fe^{2+} :



und der zugegebenen, zu messenden Substanz A:



reagieren. Die Reaktion $\cdot OH + Fe^{2+}$ wird als Referenzreaktion benutzt ($k = 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Erzeugung der ·OH-Radikale durch Photolysereaktionen

Die ·OH-Radikale werden durch Photolyse von H₂O₂ [⁹⁹] mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe unter Verwendung eines Pyrex-Filters ($\lambda > 280$ nm) erzeugt. In diesen Messungen wird nicht Wasser als Lösungsmittel, sondern Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) oder F-113 (CF₂ClCFCl₂) benutzt. In diesem Verfahren muss die Photolyse der untersuchten Substanz durch eine „Blindmessung“ ohne H₂O₂ berücksichtigt werden. Als Referenzsubstanz wird z.B. Cyclohexan benutzt.

Die in der Literatur veröffentlichten Korrelationen (u.a. [¹⁰⁰]) bemühen sich, die einfache Beziehung

$$k_{\text{OH L\"os}} = k_{\text{OH Gas}}$$

genauer darzustellen. Die Methode kann für schwerflüchtige Substanzen eingesetzt werden, die sich den Gasphasen-Prüfmethoden entziehen, sofern nicht die Aerosol-Smogkammer-Prüfung in der adsorbierten Phase vorgezogen wird. Die angewendeten Korrelationen besitzen jedoch einige Einschränkungen bzw. Fehlermöglichkeiten und wurden demnach nicht mehr im aktuellsten OECD-Bericht über „Photochemische Transformation gasförmiger Substanzen unter troposphärischen Bedingungen“ [¹⁰¹] aufgenommen:

- Der Bereich der bestimmbaren RGK k_{OH} ist relativ gering,
- Die Substanzen müssen sich gut in dem Lösungsmittel lösen,
- Die Substanzen dürfen nicht hydrolysiert werden bzw. sich nicht in nichtwässrigen Lösungsmitteln zersetzen,
- Aromatische Substanzen mit elektronenziehenden Substituenten sind nicht zu korrelieren; es wird in Lösung eine raschere Reaktion als in der Gasphase beobachtet.
- Die Diffusionsbegrenzung in Lösung muss beachtet werden,
- Die Geschwindigkeitskonstanten sind aufgrund der Streuung der bisher korrelierten Daten bestenfalls auf ca. eine halbe Größenordnung genau zu bestimmen.

Schlussfolgerungen

Inkrementensysteme sind ein häufig benutztes Mittel zur Abschätzung von RGK k_{OH} in der Gasphase. Entsprechende Verfahrensvorschriften sind in die OECD-Richtlinien und darüber hinaus auch in das Europäische Recht (Direktiven, Richtlinien) aufgenommen worden. Sie werden auch in der 3. Stufe zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln als Minimalanforderungen vorgeschrieben. Da es sich um rechnerische Methoden handelt, können unabhängig von der Schwierigkeit der Bestimmung experimenteller RGK k_{OH} die

entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden. Die Abschätzung der RGK k_{OH} über diese Verfahren kann als gut angesehen werden, wenn für die zu untersuchende Substanz die entsprechenden Inkremente vorhanden sind und die Substanz eine nahe Verwandtschaft zu gemessenen Stoffen aufweist. Der Einfluss unbekannter Molekülfragmente kann zwar häufig über Plausibilitätsbetrachtungen (z.B. über Elektronennegativitäten) abgeschätzt werden, der Fehler dürfte jedoch in diesen Fällen einen Faktor 10 übersteigen. In Tabelle 2.7 sind einige Daten zur Inkrementierung nach dem Verfahren von Atkinson zusammengefasst.

RGK k_{OH} für die Gasphase aus entsprechenden Werten der flüssigen Phase sind nicht in dieser eindeutigen Art und Weise zu korrelieren. Dies liegt nicht nur am geringen Datenmaterial, sondern auch an der gefundenen Abweichung der entsprechenden Korrelationen für die Addition an Aromaten. Aus diesen Gründen ist dieses Verfahren nicht mehr in die OECD-Richtlinien aufgenommen worden.

Zusammenfassend sei noch erwähnt, dass die vorgestellten Rechenmethoden schon innerhalb homologer Reihen Abweichungen von linearen Korrelationen zeigen und auch die sterische Hinderung bzw. die Beeinflussung durch gespannte und cyclische Molekülstrukturen nur schwer zu parametrisieren bzw. nicht bekannt ist. Bei Verwendung der Schätzmethoden sollte die Plausibilität des Ergebnisses anhand der gesamten Kenntnisse über die Chemie des betreffenden Moleküls geprüft werden.

Tab. 2.7:
Daten zum Inkrementverfahren nach Atkinson [102]

Reaktionstyp	Ns (a)	N _I (b)	Fehler
Abstraktion	139	40	Faktor 2
Addition an Alkene	85	9	Faktor 2
Addition an Aromaten	43	19	> Faktor 2 (c)

(a) = Anzahl der benutzten Substanzen zur Korrelation

(b) = Anzahl der veröffentlichten Inkremente

(c) = Von den 43 Substanzen erfüllen 7 Substanzen nicht innerhalb eines Faktors 2 die Korrelation zwischen gemessenen und berechneten $\cdot OH$ -Geschwindigkeitskonstanten.

3. Zielsetzung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausführlich beschrieben, welche wichtige Rolle das Hydroxylradikal in der Chemie der Atmosphäre spielt. Dabei ist die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (abgekürzt mit „RGK k_{OH} “) von $\cdot OH$ -Radikalen mit anorganischen und im Besonderen mit organischen Verbindungen eine der wichtigsten Grundlagen in allen Modellen zur Beschreibung der Photochemie der Troposphäre. Daneben dienen entsprechende Daten auch zur Abschätzung der Lebensdauer einer Chemikalie in der Atmosphäre.

Ein Ziel der Arbeit ist es, experimentell und theoretisch die RGK k_{OH} für eine Reihe von Isothiocyanatverbindungen mit Hydroxylradikalen zu bestimmen und deren Lebensdauer in der Atmosphäre abzuschätzen. Auf Basis eines entsprechenden Literaturstudiums und einer Computerrecherche kann konstatiert werden, dass bis dato die RGK k_{OH} dieser Verbindungen nicht gemessen worden sind.

Experimentell ist in dieser Arbeit mit einer indirekten (Relativ-) Methode gearbeitet worden, bei der die Photochemie der Atmosphäre simuliert und aus dem simultanen, unterschiedlich raschen Verschwinden der Messsubstanzen auf die $\cdot OH$ -Reaktivität geschlossen wird. Die Abnahme der zu untersuchenden Verbindungen in der Reaktionskammer (Smogkammer) soll dabei mit zwei unabhängig voneinander arbeitenden Analysemethoden verfolgt werden: Zum einen erfolgt die Analyse der in der Smogkammer vorhandenen chemischen Verbindungen mit Hilfe eines online-gekoppelten Quadrupol-Massenspektrometers, zum anderen über die gaschromatographische Analyse eines gasförmigen Aliquods, welcher über ein Septum mit einer gasdichten Spritze entnommen wird. Die analytische Bestimmung von organischen Chemikalien in der Gasphase wird aus allgemein bekannten Gründen von großen Schwierigkeiten begleitet, die einen direkten Einfluss auf die Konzentrationsgrenzen der zu messenden Chemikalien ausüben. Die üblichen Methoden setzen in vielen Fällen einen Anreicherungsschritt voraus. Während dieser Prozeduren können aber erhebliche Fehler auftreten, da sowohl die Probennahme als auch die Komprimierung nicht standardisierbar sind. Beim Probentransport treten große Substanzverluste auf, wenn zu diesem Zweck Gasmäuse bzw. Gasspritzen eingesetzt werden. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass im Falle einer Gasphasenreaktion die Umsetzungen während des Transportes naturgemäß weiterlaufen, was mit der Verfälschung der Endresultate direkt gekoppelt ist. In den seltensten Fällen sind die Nachweis- und Bestimmungsmethoden zufrieden stellend direkt mit

dem Probenraum kombinierbar, wobei die bekannten Systeme auf der Basis speziell abgestimmter spektroskopischer Verfahren arbeiten.

Durch die hier mit zwei unterschiedlichen Analysemethoden (Massenspektrometrie: kontinuierliche Messung online; Gaschromatographie: diskontinuierliche Messung, nicht-online) durchgeführten vergleichenden Messungen sollen möglicherweise auftretende Diskrepanzen zwischen denen mit Massenspektrometer und denen mit dem Gaschromatograph gemessenen Daten aufgezeigt und die Funktionsfähigkeit des Gasphasenmassenspektrometrischen Systems als Ganzes bestätigt werden.

Die Erzeugung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen erfolgt mit dem so genannten „Photosmog-System“ (Luft/ H_2O / NO_x -Gemisch + UV-Licht, $\lambda > 300 \text{ nm}$) [¹⁰³] in einer Smogkammer (20 L) aus Pyrexglas. Des Weiteren soll festgestellt werden, ob in diesem Smogkammer-System der Druck (70 bzw. 700 Torr Druck) einen Einfluss auf die Größenordnung der RGK k_{OH} hat.

Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse sollen zusätzlich noch die RGK k_{OH} der $\cdot\text{OH}$ -Radikalreaktionen mit Isothiocyanatverbindungen in der Gasphase über ein Inkrementensystem abgeschätzt werden. Die hier verwendete Schätzmethode basiert auf den Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhängen (engl.: „Structure-Activity-Relationship“, SAR) in Bezug der linearen Beziehungen der „Freien-Energie“ [¹⁰⁴]. Hierbei stellt das „Inkrement“ $\{-\text{NCS}\}$ ein Problem dar: Da bislang Verbindungen dieser Substanzklasse nicht auf ihre Reaktionen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen hin untersucht worden sind, liegen keine empirischen Daten aus Experimenten vor, um dieses Inkrement abschätzen oder korrelieren zu können.

Der durch den Angriff von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen eingeleitete Abbau ist aber nur der erste Schritt in einer ganzen Reihe weiterer Reaktionen bis hin zu der Bildung von mehr oder weniger stabilen Produkten. Aus dieser Überlegung heraus ist ein weiterer Schwerpunkt in dieser Arbeit auf die Identifizierung der aus Isothiocyanaten gebildeten stabilen Produkte gelegt worden. Diese können dann gegebenenfalls nach ihrem Gefährdungspotential (Toxizität, Persistenz etc.) beurteilt werden.

Besonderes Augenmerk wird bei diesem Punkt noch auf die Bildung von Schwefeldioxid als gasförmigem Abbauprodukt gelegt. Ebenso sollen die der Entstehung der Produkte zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen diskutiert werden.

4. Experimenteller Teil und Ergebnisse

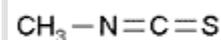
4.1 Experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgewählter Isothiocyanatverbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen in der Gasphase

4.1.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden sieben Isothiocyanatverbindungen (R-NCS) untersucht:

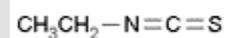
Methylisothiocyanat (MeNCS)

Molecular Formula	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NS}$
Molecular Weight	73.12
CAS Number	556-61-6
Beilstein Registry Number	605319
EG/EC Number	2091325



Ethylisothiocyanat (EtNCS)

Molecular Formula	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}$
Molecular Weight	87.14
CAS Number	542-85-8
Beilstein Registry Number	1737705
EG/EC Number	2088312



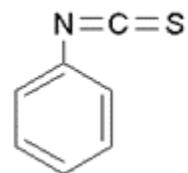
Allylisothiocyanat (AllyINCS)

Molecular Formula	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$
Molecular Weight	99.15
CAS Number	57-06-7
Beilstein Registry Number	773748
EG/EC Number	2003092



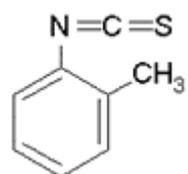
Phenylisothiocyanat (PhNCS)

Synonyms	PITC
Molecular Formula	C_7H_5NS
Molecular Weight	135.19
CAS Number	103-72-0
Beilstein Registry Number	471392
EG/EC Number	2031381



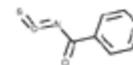
2-Methylphenylisothiocyanat (2-MePhNCS) (o-Tolyl isothiocyanate)

Molecular Formula	C_8H_7NS
Molecular Weight	149.21
CAS Number	614-69-7



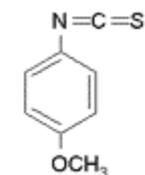
Benzoylisothiocyanat (BenzoylNCS)

Molecular Formula	C_8H_5NOS
Molecular Weight	163.20
CAS Number	532-55-8
Beilstein Registry Number	606716
EG/EC Number	2085400



4-Methoxyphenylisothiocyanat (4-MeOPhNCS)

Molecular Formula	C_8H_7NOS
Molecular Weight	165.21
CAS Number	2284-20-0
Beilstein Registry Number	606967
EG/EC Number	2189213



In Tabelle 4.1 sind weitere chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Isothiocyanatverbindungen aufgeführt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Verbindungen erfolgte in dieser Arbeit über eine indirekte Methode („Relativmethode“). Die Geschwindigkeiten der Reaktion der Isothiocyanate mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen wurden relativ zu den bekannten Geschwindigkeitskonstanten von Referenzsubstanzen in einer 20 L-Smogkammer ermittelt.

Tab. 4.1:

Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Isothiocyanatverbindungen

R-NCS	MOL- MASSE [g/Mol]	DICHTE [g/ml]	SIEDEPUNKT [°C]	DAMPFDRUCK [298 K, 760 Torr]	DAMPFDRUCK [298 K, 70 Torr]
MeNCS	73,12	Fest	Fp. 118 – 120	24	0,956
EtNCS	87,14	1,00	132	11,1	0,438
AllylNCS	99,16	1,02	150	4,9	0,133
PhNCS	135,19	1,13	221	0,35	0,0041
2-MePhNCS	149,12	1,11	240	< 0,01	< 0,0004
BenzoylNCS	163,19	1,21	250 – 255	< 0,01	< 0,0004
4-MeOPhNCS	165,21	1,18	280	< 0,01	< 0,0004

Die quantitative Abnahme der jeweiligen Test- und Referenzverbindung mit der Zeit ist in dieser Arbeit sowohl mittels Gaschromatographie als auch über die online-Messung mit einem direkt an den Rezipienten (Smogkammer) gekoppelten Massenspektrometer verfolgt worden. Dieses „Gasphasen-massenspektrometrische“ System und seine Anwendung sind in der Literatur beschrieben [¹⁰⁵, ¹⁰⁶, ¹⁰⁷, ¹⁰⁸]. Unter anderem wurden Messungen mit Substanzen durchgeführt, deren RGK k_{OH} aus der Literatur [¹⁰⁹] bereits bekannt waren. Die mit dem hier eingesetzten Gasphasen-massenspektrometrischen System bestimmten RGK k_{OH} für Benzol, Toluol, p-Xylol und m-Xylol lagen im Bereich der Literaturdaten.

In Teil 4.1.3 dieser Arbeit wird erläutert, wie die oben aufgeführten analytischen Methoden zur Bestimmung der RGK k_{OH} angewendet worden sind und welche Referenzsubstanzen zum Einsatz kamen.

In Teil 4.1.4 sind Versuche beschrieben, die vor den eigentlichen Abbauprobungen durchgeführt worden sind. Dabei ist die Linearität der gaschromatographischen und der massenspektrometrischen Analysenmethode überprüft, die Konzentrationen der verwendeten organischen Verbindungen in der Gasphase bestimmt und die $\cdot\text{OH}$ -Radikalkonzentration im Testsystem berechnet worden. Des Weiteren sind drei Reihen verschiedener

Kontrollexperimente („Blindversuche“) durchgeführt worden um abzusichern, dass die bei den eigentlichen Abbauprobversuchen gewonnenen Ergebnisse nicht durch Direktphotolyse oder durch Reaktion der Testverbindungen mit anderen reaktiven Spezies beeinflusst waren.

In Teil 4.1.5 werden dann die eigentlichen Abbauprobversuche beschrieben und die ermittelten RGK k_{OH} präsentiert. In Teil 4.1.6 wird eine Abschätzung der troposphärischen Lebensdauer der Isothiocyanatverbindungen unter Einbeziehung der aus den Abbauprobversuchen gewonnenen RGK k_{OH} durchgeführt und eine Einteilung in Reaktivitätsklassen vorgenommen.

Die Ergebnisse werden dann in Kapitel 5 Diskussion, unter Berücksichtigung sowohl der variablen Versuchsparameter als auch der bekannten Gasphasen-Reaktionsmechanismen, diskutiert.

4.1.2 Versuchsaufbau

Gasphasen-massenspektrometrisches System

Die Abbildung 4.1 zeigt das Smogkammer-massenspektrometrische System mit dem Probeneinlasssystem (1), dem Quadrupol-Massenanalysator (10) zur Detektion der in der Gasphase des Rezipienten vorhandenen Verbindungen, dem Separatorsystem (7) zur kontrollierten Überführung von Gasphasen-Konstituenten zum Massenfilter und dem computergesteuerten Kontroll- und Datensystem (14). Als Lichtquelle (3) wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips, HPK 125 W) mit einem wassergekühlten Pyrexfilter eingesetzt. Die Intensität der Quecksilberlampe ist während der Versuche mit Hilfe einer Photodiode kontrolliert worden. Die Bestrahlungen sind bei maximaler Lichtintensität über eine Dauer von 4-6 Stunden durchgeführt worden. Der Reaktionsraum (2) besteht aus einem kugelförmigen Reaktor mit einem Volumen von 20 L und verschiedenen Zubehörteilen. Der Reaktor ist umhüllt von einem Heizmantel (4), der eine Temperatur von 200 °C zulässt. Das gesamte System kann mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (8) (ElektroRave, Modell PT 80 G) bis auf $1 \cdot 10^{-7}$ Torr evakuiert werden. Die Abgase der Turbomolekularpumpe werden mit einer Vorpumpe (9) (Edwards, Modell E2 M8) abgeleitet. Zur Messung des Druckes im Rezipienten werden zwei unterschiedliche Systeme verwendet: für den Bereich 760 bis 0,001 Torr eine Pirani-Messröhre VSP 122, für den Druckbereich $\leq 0,001$ Torr ein Druckmessgerät der Firma Grainville-Philip, Modell 280. Durch Einsatz eines viton-gedichteten Schieberventils (6) kann der Reaktorraum vom Pumpenstand (8, 9) getrennt werden. Das Probeneinlasssystem (1) aus rostfreiem Stahl beinhaltet eine vakuumdicht verschließbare Öffnung, über die Proben (fest oder flüssig) in standardisierbaren Glaskapillaren in das

System eingebracht werden können. Die Proben werden dann durch das Zertrümmern der Kapillaren mit einer federgeführten Metallstange freigesetzt. Der Probenfluss in den Reaktor kann mittels eines variablen Ventils (5) geregelt werden. Eine weitere Möglichkeit für das Einbringen von flüssigen Proben ist das Injizieren über ein ebenfalls am Probeneinlasssystem befindliches Septum in das Vakuum. Das Separatorsystem (7) ist zwischen der Smogkammer und dem Massenanalysator platziert. Es besteht aus vier Nadelventilen, die kombiniert in Serie oder parallel geschaltet werden können. Das Massenanalytorsystem besteht aus einem Quadrupol-Massenspektrometer (10) mit einem Channeltron-Elektronenmultiplier (UTHE Technics International, Modell UTI 100 C). Der Analysatorteil kann ebenfalls mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (12) und einer Vorpumpe (13) evakuiert werden. Die Intensitäten der Peaks können entweder über einen Scann des eingestellten Massenspektrums (0 - 300 AMU) oder mittels Registrierung von bis zu acht singulären Peaks (Single-Ion-Monitoring, SIM) als Funktion der Zeit aufgezeichnet werden.

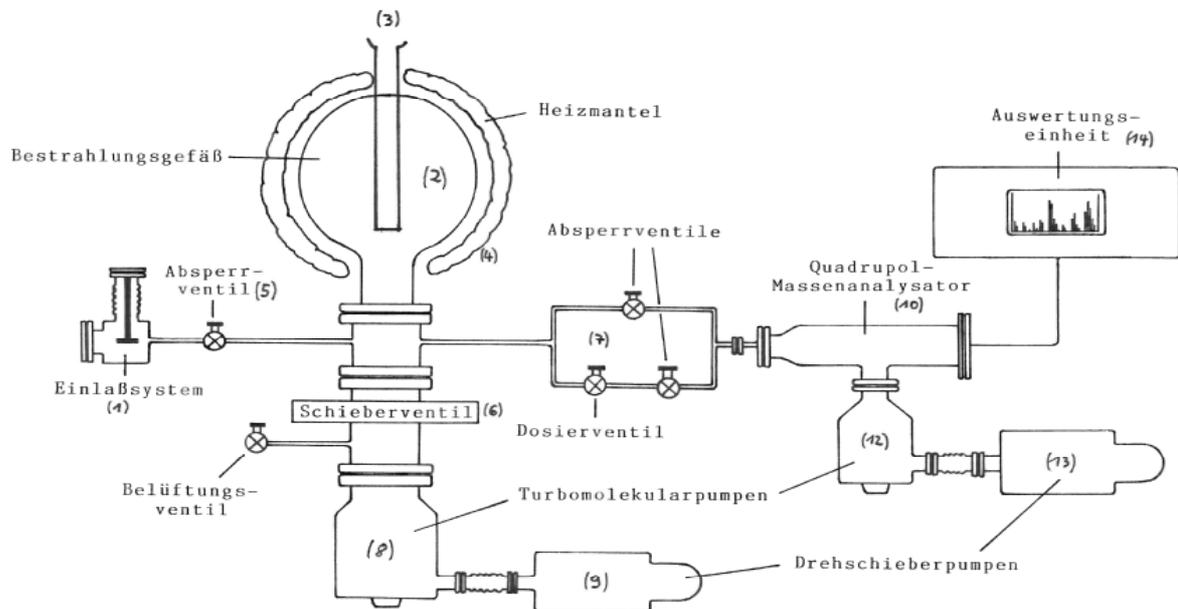


Abb. 4.1:

Smogkammer-Massenspektrometrisches System: (1) Probeneinlasssystem; (2) Reaktor; (3) Quecksilber-Hochdrucklampe; (4) Heizmantel; (5) variables Ventil; (6) Schieberventil; (7) Nadeldüsen; (8) und (12) Turbomolekularpumpen; (9) und (13) Vorpumpen; (10) Quadrupol-Massenspektrometer; (11) Massenkorrekturlinse; (14) PC-System

SONSTIGES GERÄTE:

GC - System

Gaschromatograph: Varian 3300
Trennsäule : DB-5, 30m L x 0,32mm ID x 1mm FD
Injektor : splitt (0,5 min)/splitless; 230 °C
Trägergas : N₂, 2 ml/min
Detektor : FID, 280 °C
Integrator : Varian 4290

GC/MS - System

Gaschromatograph : HP-5890 I
Trennsäule : HP-1, 25m L x 0,2mm ID x 0,3mm FD
Injektor : splitless (0,5 min)/split, 230 °C
Trägergas : Helium, 1 ml/min
Interfacetemperatur : 280 °C
Massenspektrometer : HP-5988 A
Ionenquelle : EI, 200 °C, 70 eV
EI-Scan : 50 - 500 AMU

GC/FTIR - System

Gaschromatograph : HP-5890 II
Trennsäule : HP-5, 25m L x 0,32mm ID x 0,52mm FD
Injektor : splitless (1,0 min)/split, 230 °C
Trägergas : Helium, 1 ml/min
Interfacetemperatur : 250 °C
FTIR : HP-5965 B

UV/VIS- Spektrometer Philips - PU 8720

4.1.3 Methodik

4.1.3.1 Erzeugung der ·OH-Radikale

In der Smogkammer wird ein Gemisch aus Testsubstanz/Referenzsubstanz/innerer Standard/NO_x/H₂O/synthetischer Luft mit einer Quecksilberhochdrucklampe ($\lambda > 290$ nm) bestrahlt. Die für den Abbau der Substanzen notwendigen ·OH-Radikale werden dabei durch die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) erzeugt, die sowohl durch homogene Gasphasenreaktionen als auch durch heterogene Wandreaktionen gebildet wird [^{110, 111, 112}]:



4.1.3.2 Massenspektrometrie

Wie bereits erwähnt, benötigt man zur Bestimmung der RGK k_{OH} Konzentrations-/Zeitprofile. Dabei ist die Absolutbestimmung der Konzentration nicht notwendig, sondern nur die Linearität des Messverfahrens. Die Erzeugung der registrierten Ionen erfolgt in dem verwendeten Quadrupol-Massenspektrometersystem mit Elektronenstoß-Ionisation (70 eV). Nach Erreichen des gewünschten Vakuums im Rezipienten (ca. $1 \cdot 10^{-6}$ Torr), werden die flüssigen Verbindungen über das Septum eingebracht. Die Zuleitung von Gasen erfolgt über ein an den Reaktionsraum angekoppeltes Mikroventil. Nach Eingabe aller Versuchskomponenten in die Smogkammer wird dann die variable Verbindungsdüse zwischen Reaktor und Quadrupol-Massenspektrometer geöffnet. Nach Ablauf einer Vorlaufzeit (bis zur Konstanz der Peakintensitäten relativ zu dem inneren Standard) werden die intensivsten bzw. charakteristischen Peaks der jeweiligen Isothiocyanatverbindung, der Referenzverbindung und des inneren Standards mit dem Quadrupol-Massenspektrometer registriert und mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnet. Konstanz der Peakhöhenverhältnisse bedeutet, dass die Peakintensitäten des jeweiligen Isothiocyanats (Testverbindung [TV]), der Referenzverbindung [RV] und des inneren Standards ein bestimmtes prozentuales Verhältnis zueinander einnehmen, welches sich ohne Einwirken von ·OH-Radikalen über den Versuchszeitraum hinweg nicht signifikant verändern darf. Die Einhaltung dieser Randbedingung wird u. a. bei den Blindversuchen überprüft. Die Wartezeit ist abhängig vom gewählten Systemdruck und den Dampfdrücken der Verbindungen. Sie variiert zwischen 30 und 120 Minuten. Je geringer der Dampfdruck der jeweiligen Verbindung, desto länger dauert

es, bis sich das Gleichgewicht (Verteilung der Substanz in der Gasphase bzw. Verteilung zwischen kondensierter Phase und Gasphase) in der Smogkammer einstellt. Der gewählte Massenbereich zwischen 45 und 200 AMU wird im Regelfall innerhalb von 2 Minuten einmal gescannt. Für die im System befindlichen Substanzen wird in der Regel jeweils ein Peak bei einem charakteristischen m/e -Verhältnis ausgesucht. Die Peakhöhe des inneren Standards wird zu jeder Zeit des Experiments gleich 100% gesetzt. Das relative prozentuale Verhältnis der beiden anderen Verbindungen ist in einem definierten Bereich linear. Die Peakhöhen des jeweiligen Isothiocyanats und der zugehörigen Referenzsubstanz werden bei den Versuchen ausgehend von der Zeit t_0 (Stabilität der Peakhöhenverhältnisse, keine Bestrahlung) bis zum Ende des Experiments immer in Relation zum inneren Standard gesetzt und damit auch zueinander. Dadurch ergibt sich die Größenordnung „MS%“; z.B. bedeuten 90 MS% eines Isothiocyanats, dass die Signalintensität bzw. Peakhöhe bei einem charakteristischen m/e -Verhältnis dieser Verbindung 90% der Signalintensität des inneren Standards beträgt. Nachdem die Strahlungsquelle eingeschaltet worden ist, verändern sich die Peakhöhen (= Konzentrationen) der Verbindungen relativ zueinander, d.h. die Substanzen werden in Abhängigkeit von ihrer Reaktivität gegenüber $\cdot\text{OH}$ -Radikalen langsamer oder schneller kleiner. Setzt man dann in die Gleichung zur Berechnung der gesuchten k_{OH} -Konstante (siehe Teil 4.1.5.4) die MS%-Werte ein, so kann die gesuchte RGK k_{OH} berechnet werden. Zu beachten bleibt hierbei noch, dass jeweils genau bei der Masse der registrierten Ionen Fragmente anderer Verbindungen (u.a. Abbauprodukte) und Verunreinigungen nicht auftreten dürfen. Dies würde ansonsten eine zu schnelle oder zu langsame Abnahme einer Test- oder Referenzverbindung bzw. eine nicht vorhandene Konstanz des inneren Standards vortäuschen. Um dies zu vermeiden, wurden vor jeder Testreihe, neben Ausheizen und Reinigen des Systems, Einzelspektren der in dem Versuch verwendeten Substanzen in dem betreffenden Massenbereich bei den entsprechenden Versuchsparametern aufgenommen.

Referenzverbindungen

(Massenspektrometrie, Gaschromatographie)

Bei der Auswahl der Referenzverbindungen spielten ähnliche Überlegungen wie bei der Wahl des inneren Standards eine Rolle. Der Dampfdruck der Referenzverbindungen sollte dabei im Bereich der Größenordnung des jeweilig untersuchten Isothiocyanats liegen, und die RGK k_{OH} sollte auch nicht mehr als eine Zehnerpotenz von der zunächst noch unbekanntem RGK k_{OH} differieren.

Tabelle 4.2:

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 ($=k_{OH}$)
der eingesetzten Referenzverbindungen

Referenzverbindung	K_2 ($=k_{OH}$) [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹], $\cdot 10^{-12}$
Dodekan	14,2 ¹⁾
Tetrahydrothiophen	19,8 ¹⁾
1,2,3-Trimethylbenzol	32,7 ²⁾
m-Xylol	23,6 ²⁾
p-Xylol	14,3 ²⁾

1) aus: R. Atkinson: Chem. Rev., 1985, S. 69-201

2) aus: R. Atkinson: Atmos. Environ., Vol. 24A, No.1, 1990, S. 1-41,

Ideal wäre es, wenn eine chemische Verwandtschaft zwischen Test- und Referenzverbindung gegeben ist, um beim Angriff von $\cdot OH$ -Radikalen auf die zu untersuchende Verbindung ähnliche Reaktionsmuster voraussetzen zu können. Da jedoch bis zu diesem Zeitpunkt RGK k_{OH} der Reaktion von Isothiocyanaten mit $\cdot OH$ -Radikalen noch nicht experimentell bestimmt worden sind, kommt diese Möglichkeit hier nicht in Betracht. Als schwefelhaltige Referenzverbindung ist im Rahmen dieser Arbeit Tetrahydrothiophen (THT) verwendet worden. Folgende Substanzen mit bekannter RGK k_{OH} kamen als Referenzverbindungen für die entsprechenden Isothiocyanatverbindung zum Einsatz:

Tabelle 4.3:

Zuordnung Referenzverbindung/Isothiocyanat

Isothiocyanat	Referenzverbindung
MeNCS	THT, m-Xylol
EtNCS	THT, m-Xylol, p-Xylol
AllylNCS	THT, m-Xylol, p-Xylol
PhNCS	Dodekan, 1,2,3-Trimethylbenzol
2-MePhNCS	Dodekan
BenzoylNCS	Dodekan
4-MeOPhNCS	Dodekan

Innerer Standard

Ein innerer Standard wird für diese Methode benötigt, um im System eine Größe zu haben, auf die die Test- und die Referenzverbindungen zur Auswertung bezogen werden können. Das massenspektrometrische System unterliegt Einflüssen, die sich auf die Peakhöhen der registrierten Komponenten auswirken können. Druckschwankungen während der Messzeit können z.B. dazu führen, dass die beobachteten Fragmentationen kleiner oder größer werden (Drift). Daher wird dem System zur Kompensation des Drifts der innere Standard zugesetzt. Dieser Standard muss bzw. sollte eine sehr kleine RGK k_{OH} ($k_{OH} < 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bezüglich $\cdot\text{OH}$ -Radikalen aufweisen, d.h. ein messbarer Abbau durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale kann über die Dauer des Versuchs hinweg mit dem beschriebenen Analysesystem nicht registriert werden („Inertheit“ des Standards). Das bedeutet weiterhin, dass die Konzentration des Standards im Rezipienten quasi konstant bleibt und somit seine Höhe relativ zu den Peaks der (veränderlichen) Test- und Referenzverbindungen immer gleich 100% gesetzt werden kann. Wenn möglich sollte der innere Standard (wegen der benötigten Zeit zur Gleichgewichtseinstellung der Gasphasenkonzentrationen im System) einen Dampfdruck aufweisen, der in der Größenordnung der Test- bzw. Referenzverbindung liegt.

Als innerer Standard ist bei den kinetischen Experimenten zum einen Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) verwendet worden. Tetrachlorkohlenstoff besitzt eine RGK k_{OH} von $< 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Dampfdruck liegt bei 110 Torr/25°C. Zum Einsatz gelangte dieser Standard in Verbindung mit den Test- und Referenzsubstanzen, die einen Dampfdruck von $> 1,0 \text{ Torr}/25^\circ\text{C}$ besitzen. Als zweiter innerer Standard fand Nitrobenzol Verwendung. Nitrobenzol hat eine Geschwindigkeitskonstante k_{OH} von $2,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einen Dampfdruck von 0,15 Torr/25°C. Dieser innere Standard wurde in den Versuchen eingesetzt, bei denen die Test- und die Referenzverbindungen einen Dampfdruck von $< 1,0 \text{ Torr}/25^\circ\text{C}$ besitzen.

Die Isothiocyanate wurden zusammen mit der jeweiligen Referenzverbindung in Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck den beiden eingesetzten inneren Standards wie folgt zugeteilt:

- Tetrachlorkohlenstoff: MeNCS, EtNCS und AllylNCS
- Nitrobenzol: PhNCS, 2-MePhNCS, BenzoylNCS, 4-MeOPhNCS

Charakteristische Massenzahlen (m/e-Verhältnis)

Folgende charakteristische Fragmentationen der eingesetzten Verbindungen sind während der Experimente registriert worden:

Tabelle 4.4:

VERBINDUNG	MOLMASSE [g/Mol]	Registrierte Molekül- bzw. Fragmentkationen	Beobachtete Massenzahlen [m/e]
MeNCS	73,12	(M+.)	73
EtNCS	87,14	(M+.)	87
AllylNCS	99,16	(M+.)	99
PhNCS	135,19	(M+.)	135
2-MePhNCS	149,21	(M+.)	149
BenzoylNCS	163,19	(M+.)	163
4-MeOPhNCS	165,21	(M+.)	165
Dodecan	170,34	(M - C ₇ H ₁₅)	71
d-Limonen,	136,24	(M - C ₃ H ₇)	93
Nitrobenzol	123,11	(M+.)	123
α-Pinen,	136,24	(M - C ₃ H ₇)	93
Styrol	104,15	(M+.)	104
Tetrachlorkohlenstoff	153,82	(M - Cl ₂), (M - Cl)	82, 117
Tetrahydrothiophen	88,17	(M+.)	88
1,2,3-Trimethylbenzol	120,2	(M+.), (M - CH ₃)	120, 105
m-Xylol	106,17	(M - CH ₃)	91
p-Xylol	106,17	(M - CH ₃)	91

4.1.3.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor wurde zum einen als Vergleichsmethode zur Massenspektrometrie und zum anderen zur quantitativen Bestimmung der Konzentrationen der organischen Verbindungen in der Gasphase eingesetzt.

Zur Bestimmung der Konzentrationen der organischen Verbindungen in der Gasphase während der Experimente wurden zu definierten Zeiten (alle 15 oder 30 Minuten) Gasproben mit einem Volumen von 250 µl über das Septum mit Hilfe einer Gasspritze dem Rezipienten entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Die Zuordnung der jeweiligen Konzentration zu der im GC-Report ausgewiesenen Flächeneinheit und die damit verbundene Auswertung bezüglich der RGK k_{OH} erfolgte über eine Kalibrierung der jeweiligen Verbindung mit Standards in der Gasphase unter Versuchsbedingungen (siehe Teil 4.1.5.4).

Im Gegensatz zu der beschriebenen massenspektrometrischen Methodik können damit die Konzentrationen der organischen Substanzen in der Gasphase direkt bestimmt werden. Zur Berechnung der zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstante setzt man bei der Auswertung, im Gegensatz zur massenspektrometrischen Methodik, Flächeneinheiten oder Konzentrationen als Absolutwerte ein.

Innerer Standard

Bei der Verwendung des gaschromatographischen Analyseverfahrens ist in einigen Fällen ebenfalls ein innerer Standard, analog dem massenspektrometrischen Verfahren, eingesetzt worden. Die hierbei verwendeten Verbindungen mussten denselben Anforderungen genügen, die bei der massenspektrometrischen Analysenmethode vorausgesetzt worden sind. Als innere Standards kamen die folgenden Verbindungen zum Einsatz:

Methan ($k_{\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Gas), Methanol ($k_{\text{OH}} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Dampfdruck = 96 Torr/298 K) und Nitrobenzol ($k_{\text{OH}} = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Dampfdruck = 0,15 Torr/298 K).

Referenzverbindungen

Siehe 4.1.3.2 Massenspektrometrie.

4.1.4 Vorversuche

4.1.4.1 Überprüfung der Linearität der Analyseverfahren

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Relativmethode zur Bestimmung der RGK k_{OH} wurde nicht die Konzentration an $\cdot\text{OH}$ -Radikalen experimentell verfolgt, sondern die Konzentrationen bzw. die Abnahme der Konzentrationen der eingesetzten organischen Verbindungen. Um aus den erhaltenen Konzentrations-/Zeitprofilen die RGK k_{OH} der Testverbindungen bestimmen zu können, ist die Linearität der Messverfahren bzw. die Linearität der Messbereiche eine grundlegende Voraussetzung.

Versuchsparameter

Smogkammer

Temperatur	:	298 + 2 K
Druck	:	70 Torr
rel. Luftfeuchtigkeit	:	22 % (rel.)
interne („inerte“) Standards	:	Tetrachlorkohlenstoff, 3 µl Nitrobenzol, 15 µl

Massenspektrometrie

Modus	:	Elektronenstoß, 70 eV
Scan-Bereich	:	50 - 200 AMU
Registrierte Peaks	:	s. Tabelle 4.4

Gaschromatographie

Temperaturprogramme	:	s. Tabelle 4.6
Retentionszeiten	:	s. Tabelle 4.6
Injektionsvolumen	:	250 µl (Gasphase)

Durchführung

Als erstes wurde an dieser Stelle die Linearität der Messsignale in Abhängigkeit von der vorhandenen Menge an Testsubstanz im Rezipienten untersucht. Bezogen auf das Smogkammersystem bedeutet dies, ob bei definierter Erhöhung des Injektionsvolumens bzw. der daraus resultierenden Konzentrationserhöhung der jeweiligen Substanz in der Gasphase das erhaltene Messsignal (MS: Peakhöhe bzw. Peakhöhenverhältnis; GC: Peakfläche) proportional (linear) zunimmt.

Die Linearität der Verfahren und die Wiederfindung in der Gasphase ist anhand von neun exemplarisch ausgewählten Verbindungen überprüft worden. Drei bis fünf unterschiedliche Volumina pro Verbindung wurden jeweils in den auf $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuierten Rezipienten mit einer Mikroliterspritze injiziert; des Weiteren wurden 100 µl Wasser eingebracht und die Reaktionskammer mit synthetischer Luft auf 70 Torr aufgefüllt. Nach der Gleichgewichtseinstellung der Substanzen im Reaktor, die je nach Art der Verbindung 30 bis 120 Minuten dauern kann, sind dann Proben der Gasphase entnommen und unter konstant gehaltenen Parametern vermessen worden.

Massenspektrometrisches Verfahren

Bei dem hier beschriebenen Versuchsaufbau (online-Kopplung des Quadrupol-Massenspektrometers mit der Smogkammer) ist eine kontinuierliche Probenüberführung und Aufzeichnung der für die Verbindungen charakteristischen Peaks möglich. Unterschiedliche Konzentrationen der Substanzen in der Gasphase des Rezipienten machen sich durch variierende Intensitäten der Messsignale (Peakhöhen) bemerkbar. Da aber gerätebedingt (z.B. Druckschwankungen im Hochvakuum) die Höhe der Messsignale einem Drift (Peaks werden im Laufe der Messung größer bzw. kleiner) unterworfen sein können, ist zusätzlich zu der Testverbindung, wie bereits vorher beschrieben, ein innerer Standard injiziert worden.

Gaschromatographisches Verfahren

Nach Erreichen der Konstanz der Peakhöhenverhältnisse von internen Standard und Testverbindung wurde mit einer Gasspritze dem Rezipienten über ein Septum ein Probevolumen von 250 µl entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Für jedes dem Reaktor zugegebene Volumen an Testverbindung sind drei Proben vermessen worden .

Auswertung

Zur Auswertung der massenspektrometrischen Analysen wurden in einem x,y-Koordinatensystem (Abb. 4.2) die Peakhöhenverhältnisse (rechte Ordinate) der untersuchten Verbindungen als Funktion des Injektionsvolumens (Abszisse) aufgetragen, die aus den gaschromatographischen Analysen resultierenden Peakflächen (gemittelt aus drei GC-Läufen) entsprechend auf der linken Ordinate. Für jede Einzelsubstanz ist aus den Wertepaaren Messsignal versus Injektionsvolumen mittels linearer Regression eine Geradenfunktion mit dem zugehörigen Korrelationskoeffizienten ermittelt worden. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse (MS: Peakhöhenverhältnisse, Geradensteigungen, Korrelationskoeffizienten; GC: Peakflächen, Geradensteigungen, Korrelationskoeffizienten) sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die für die Experimente zur Messung der RGK k_{OH} notwendige Linearität

(Korrelationskoeffizienten GC: von 0,9653 bis 0,9998; MS: von 0,9925 bis 0,9999) der beiden Analyseverfahren in den verwendeten Konzentrationsbereichen kann trotz der „direkten“ GC-Analytik, d.h. ohne vorausgegangenen Anreicherungsschritt und kleinem Probevolumen sowie der relativ schwer zu reproduzierenden massenspektrometrischen Parameter für alle untersuchten Substanzen, unabhängig von deren Dampfdruck, konstatiert werden.

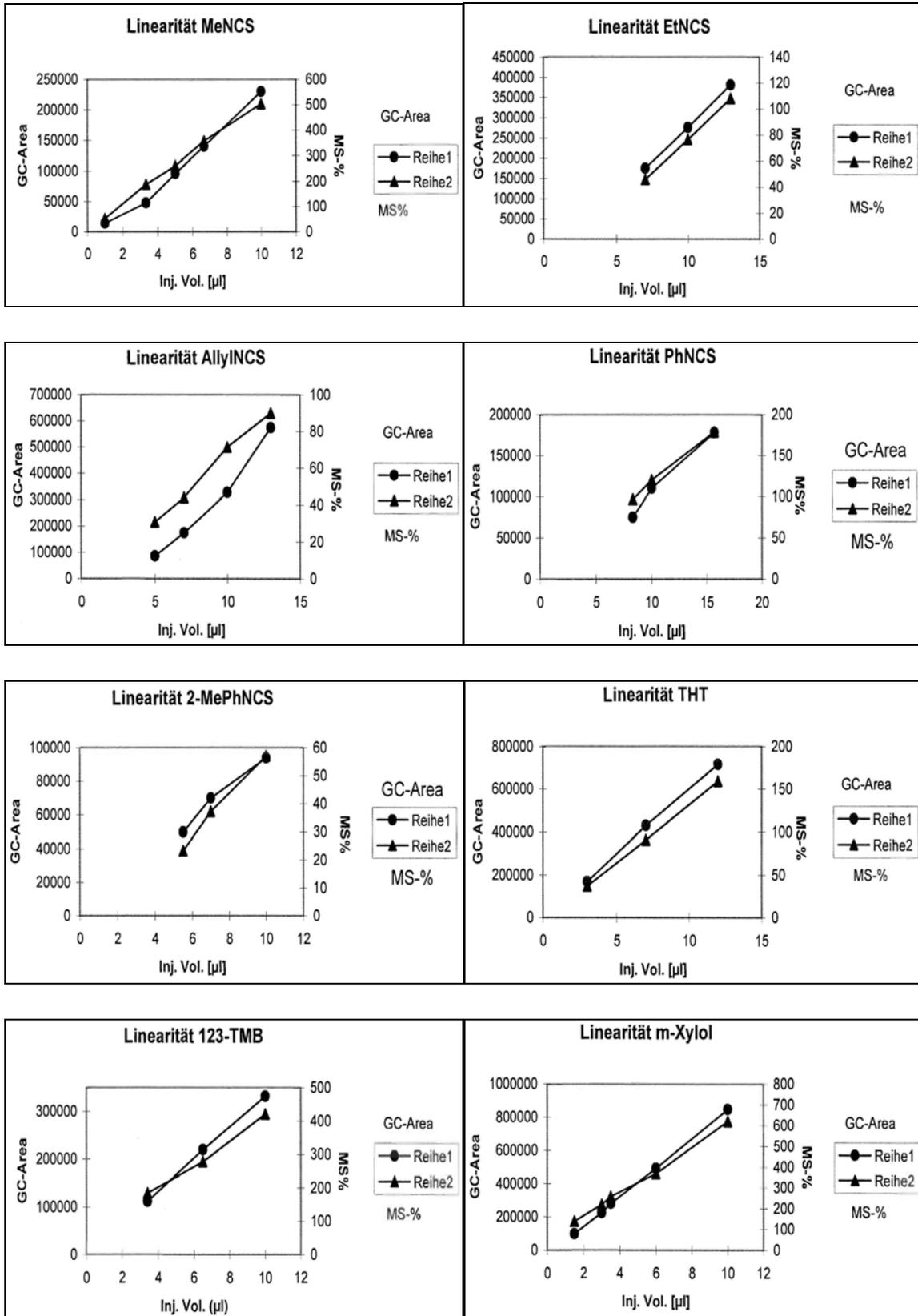
Tab. 4.5:

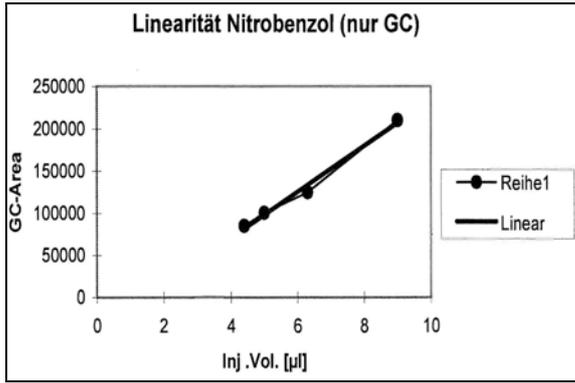
Geradensteigungen und Korrelationskoeffizienten als Ergebnis der Auftragung der Messsignale als Funktion des Injektionsvolumen.

Verbindung	Injektionsvolumen	Gaschromatographisches Verfahren			Massenspektrometrisches Verfahren		
		Peakfläche	Geradensteigung	Korrelationskoeffizient	Peakhöhenverhältnis [%]	Geradensteigung	Korrelationskoeffizient
MeNCS	1,0	14 000	21415 x	0,9653	52	50,08 x	0,9966
	3,3	47 800			188		
	5,0	136 200			262		
	6,6	140 000			357		
	10,0	230 000			504		
EtNCS	3,0	75 000	34333 x	0,9994	18	10,34 x	0,9989
	7,0	175 000			46		
	10,0	218 000			77		
	13,0	286 000			108		
AllylNCS	5,0	86 000	60510 x	0,9791	33	7,60 x	0,9939
	7,0	176 000			45		
	10,0	327 000			73		
	13,0	573 000			90		
PhNCS	8,2	69 700	13416 x	0,9858	97	10,92 x	0,9968
	10,0	110 000			122		
	15,7	178 000			181		
2-MePhNCS	5,5	51 000	9325 x	0,9812	22	7,36 x	0,9926
	7,0	70 000			38		
	10,0	94 400			58		
THT	3,0	169 000	60677 x	0,9986	37	43,55 x	0,9999
	7,0	430 000			91		
	12,0	716 500			159		
m-Xylol	1,5	102 000	88015 x	0,9998	181	55,87 x	0,9963
	3,0	226 000			260		
	3,5	282 000			295		
	6,0	494 000			385		
	10,0	848 000			604		
1,2,3-TMB	3,4	112 000	33275 x	0,9994	197	35,87 x	0,9925
	6,5	220 000			282		
	10,0	332 000			428		
Nitrobenzol	4,4	85 000	27133 x	0,9896	n.d.	n.d.	n.d.
	5,0	100 500					
	6,3	126 000					
	9,0	213 000					

n.d. = nicht durchgeführt

Abb.4.2:





4.1.4.2 Bestimmung der Gasphasen-Konzentrationen der eingesetzten organischen Verbindungen mittels Gaschromatographie (GC/FID)

Kalibrierung

Um über die Konzentrationen der eingesetzten Verbindungen in der Gasphase Aussagen machen zu können, sind zunächst Kalibriermessungen mit den eingesetzten organischen Substanzen durchgeführt worden.

Tab. 4.6:
Gaschromatographie: Retentionszeiten und Temperaturprogramme

Verbindung	Retentionszeit ¹⁾ [min]	Temperaturprogramm ²⁾
Methan	1,13	1
Tetrachlorkohlenstoff	1,13	1
Methanol	1,23	1
Methylisothiocyanat	2,53	1
Ethylisothiocyanat	3,16	1
Tetrahydrothiophen	3,24	1
1,2,3-Trimethylbenzol	3,30	2
Nitrobenzol	3,83	2
m-Xylol	4,02	1
Allylisothiocyanat	4,12	1
p-Xylol	4,18	1
Dodekan	4,65	2
Phenylisothiocyanat	4,90	2
2-Methylphenylisothiocyanat	5,79	2
Benzoylisothiocyanat	6,45	2
4-Methoxyphenylisothiocyanat	7,54	2

¹⁾ Retentionszeiten \pm 0,20 min

²⁾ Temperaturprogramm 1: 60 °C --- [9,0 °C/min] ---> 150 °C

Temperaturprogramm 2: 100 °C --- [6,7 °C/min] ---> 200 °C

Von der jeweiligen Verbindung wurden vier bzw. sechs Standards unterschiedlicher Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel unter konstant gehaltenen Parametern in den Gaschromatographen injiziert. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 2 μ l. Die Analysen wurden bei konstanten Messparametern dreimal wiederholt. Die Abweichungen vom Mittelwert lagen unter 4%. Bei allen Messreihen ist die Linearität des Messsignals in Abhängigkeit von der eingespritzten Menge der jeweiligen Verbindung klar erkennbar. Für jede Einzelsubstanz ist anschließend aus den sich ergebenden Wertepaaren (Peakfläche versus Konzentration [Mol/l]) über die lineare Regression eine Kalibriergerade und -funktion erstellt worden (Abbildungen 4.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Exemplarische Berechnung einer Gasphasenkonzentration

Anhand der Verbindung Phenylisothiocyanat (PhNCS) soll hier die Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase (Mol/l) in die Gasphasenkonzentration (Moleküle/cm³) gezeigt werden:

Beispielrechnung anhand der Verbindung PhNCS:

$$MG = 135,2 \text{ g}$$

$$\text{Dichte} = 1,13 \text{ g/ml}$$

$$\text{Injektionsvolumen Gaschromatograph} = 2 \mu\text{l}$$

2,0 μl Injektionsvolumen der Standardkonzentration von 0,0001 Molen PhNCS in Tetrachorkohlenstoff ergibt bei der Auswertung des Gaschromatogramms eine Peakfläche von 417.726 Flächeneinheiten (FE):

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mol PhNCS} &= 135,2 \text{ g} \\ 0,0001 \text{ Mol PhNCS} &= 0,01352 \text{ g bezogen auf } 1.000.000 \mu\text{l} \end{aligned}$$

In 2 μl Injektionsvolumina befinden sich dann

$$0,01352 \text{ g} * 2 \mu\text{l} / 1.000.000 \mu\text{l} = \underline{2,71 * 10^{-8} \text{ g}}$$

Daraus lässt sich folgern: Eine Peakfläche von 417.726 FE entspricht einer Absolutmenge von $2,71 * 10^{-8} \text{ g}$ PhNCS.

Folgende Annahme wird dann gemacht: Entnimmt man dem Rezipienten eine Gasprobe von 250 μl , und ergibt sich nach GC-Analyse eine Peakfläche von 417.726 FE, so kann man sagen, dass diese Probe eine Absolutmenge von $2,71 * 10^{-8} \text{ g}$ an PhNCS enthält.

Im gesamten Rezipienten mit einem Volumen von 20 L (= 20.000.000 μl) befindet sich dann eine Gesamtmenge an PhNCS von

$$2,71 * 10^{-8} \text{ g} * 20.000.000 \mu\text{l} / 250 \mu\text{l} = 2,27 * 10^{-3} \text{ g}$$

Umrechnung in die „Gasphasen-Dimension“ [Mol./cm³]:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mol PhNCS} &= 135,2 \text{ g} = 6,02 * 10^{23} \text{ Moleküle} \\ 2,27 * 10^{-3} \text{ g} &= 9,62 * 10^{18} \text{ Moleküle (auf } 20.000 \text{ cm}^3) \end{aligned}$$

In einem Volumen von 1 cm³ befinden sich dann:

$$9,62 * 10^{18} \text{ Moleküle} / 20.000 \text{ cm}^3 = \underline{4,81 * 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^3 \text{ PhNCS.}}$$

Aus den analog für alle verwendeten organischen Substanzen durchgeführten Berechnungen ergaben sich die im Anschluss aufgeführten Diagramme (Abb. 4.3), bei denen die Konzentrationen [Mol./cm³] auf der Ordinate gegen die entsprechenden GC-Flächeneinheiten auf der Abszisse aufgetragen worden sind (Abb. 4.3, jeweils linke Grafik). Soll nun die

Konzentration einer in einem Experiment eingesetzten Substanz in der Gasphase der Smogkammer bestimmt werden, entnimmt man der Smogkammer mit einer Gasspritze ein Probevolumen von 250 μl und injiziert es in den Gaschromatographen. Im Korrelationsdiagramm (Abb. 4.3, jeweils rechte Grafik) wird dann die sich aus der resultierenden Flächeneinheit zugehörige Konzentration in Mol./cm^3 abgelesen, oder man setzt die sich ergebende Peakfläche als x-Wert in die zugehörige Geradengleichung ein (Tab. 4.7, Spalte 6).

Ergebnisse

Siehe Tabelle 4.7 und Abbildungen 4.3 auf den folgenden Seiten.

Tab. 4.7 (1/5):

Gaschromatographische Vermessung von Standards – Korrelation kondensierte Phase vs. Gasphase

Verbindung	Konzentration des Standards in kondensierter Phase (mMol/L)	Mittelwert der Flächeneinheiten aus 3 GC-Messungen	Regressionsgerade $y = \dots$: GC-Flächeneinheiten (y-Wert) vs. Konzentration in kondensierter Phase (Mol/L) (x-Wert) sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (KK)	Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase auf die Gasphaseneinheit (Moleküle/cm ³)*10E14	Regressionsgerade $y = \dots$: Konzentration in der Gasphase (Mol./cm ³) (y-Wert) vs. GC-Flächeneinheiten (x-Wert)	Nachweisgrenze für die Gaschromatographie in (Moleküle/cm ³) * 10E12
MeNCS	0,008	16058	6,07E+8 x	0,36	7,8E+9 x	10,0
	0,022	28160	KK=0,993	1,06		
	0,037	43218		1,78		
	0,074	66518		3,55		
EtNCS	0,025	22076	8,46E+8 x	1,20	6,08E+9 x	30,0
	0,050	46700	KK=0,996	2,40		
	0,100	79316		4,80		
	0,150	117027		7,20		
	0,200	169844		9,60		
	0,250	214297		12,00		
AllyINCS	0,025	28456	1,16E+9 x	1,20	4,58E+9 x	21,0
	0,050	60675	KK=0,993	2,40		
	0,100	105238		4,80		
	0,150	156849		7,20		
	0,200	231040		9,60		
	0,250	298501		12,00		
PhNCS	0,025	113157	4,48E+9 x	1,20	1,15E+9 x	5,0
	0,050	235437	KK=0,998	2,40		
	0,100	417726		4,80		
	0,150	641432		7,20		
	0,200	893301		9,60		
	0,250	1131124		12,00		

Tab. 4.7 (2/5):

Gaschromatographische Vermessung von Standards – Korrelation kondensierte Phase vs. Gasphase

Verbindung	Konzentration des Standards in kondensierter Phase (mMol/L)	Mittelwert der Flächeneinheiten aus 3 GC-Messungen	Regressionsgerade $y = \dots$: GC-Flächeneinheiten (y-Wert) vs. Konzentration in kondensierter Phase (Mol/L) (x-Wert) sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (KK)	Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase auf die Gasphaseneinheit (Moleküle/cm ³)*10E14	Regressionsgerade $y = \dots$: Konzentration in der Gasphase (Mol./cm ³) (y-Wert) vs. GC-Flächeneinheiten (x-Wert)	Nachweisgrenze für die Gaschromatographie in (Moleküle/cm ³) * 10E12
2-MePhNCS	0,025	86841	3,30E+9 x	1,20	1,50E+9 x	6,7
	0,050	180363	KK=0,997	2,40		
	0,100	320942		4,80		
	0,150	495096		7,20		
	0,200	683634		9,60		
	0,250	865686		12,00		
BenzoylNCS	0,025	55046	2,50E+9 x	1,20	2,11E+9 x	10,0
	0,050	121278	KK=0,997	2,40		
	0,100	227273		4,80		
	0,150	361625		7,20		
	0,200	495383		9,60		
	0,250	640028		12,00		
4-MeOPhNCS	0,025	79432	3,42E+9 x	1,20	1,52E+9 x	7,5
	0,050	170591	KK=0,998	2,40		
	0,100	316878		4,80		
	0,150	496731		7,20		
	0,200	678221		9,60		
	0,250	864821		12,00		
Anisol	0,025	102647	4,02E+9 x	1,20	a)	6,0
	0,050	217405	KK=0,997	2,40		
	0,100	379165		4,80		
	0,150	565299		7,20		
	0,200	805366		9,60		
	0,250	1012594		12,00		

Tab. 4.7 (3/5):

Gaschromatographische Vermessung von Standards – Korrelation kondensierte Phase vs. Gasphase

Verbindung	Konzentration des Standards in kondensierter Phase (mMol/L)	Mittelwert der Flächeneinheiten aus 3 GC-Messungen	Regressionsgerade $y = \dots$: GC-Flächeneinheiten (y-Wert) vs. Konzentration in kondensierter Phase (Mol/L) (x-Wert) sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (KK)	Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase auf die Gasphaseneinheit (Moleküle/cm ³)*10E14	Regressionsgerade $y = \dots$: Konzentration in der Gasphase (Mol./cm ³) (y-Wert) vs. GC-Flächeneinheiten (x-Wert)	Nachweisgrenze für die Gaschromatographie in (Moleküle/cm ³) * 10E12
Dodekan	0,009	65234	6,91E+9 x	0,45	6,94E+8 x	4,0
	0,037	261444	KK=0,988	1,78		
	0,065	449533		3,12		
	0,093	640010		4,46		
Limonen, d-	0,025	70841	2,69E+9 x	1,20	1,89E+9 x	9,0
	0,050	145822	KK=0,998	2,40		
	0,100	253471		4,80		
	0,150	382201		7,20		
	0,200	539354		9,60		
	0,250	677335		12,00		
Nitrobenzol	0,004	3798	1,58E+9 x	0,18	1,62E+9 x	25,0
	0,013	19340	KK=0,991	0,61		
	0,064	86170		3,07		
	0,128	210620		6,14		
Pinen, α -	0,015	28106	2,60E+9 x	0,72	1,84E+9 x	12,0
	0,061	119867	KK=0,991	2,93		
	0,106	209611		5,09		
	0,152	301875		7,30		
Propylbenzol	0,025	104920	3,96E+9 x	1,20	a)	6,0
	0,050	216327	KK=0,997	2,40		
	0,100	374616		4,80		
	0,150	559697		7,20		
	0,200	794196		9,60		
	0,250	996134		12,00		

Tab. 4.7 (4/5):

Gaschromatographische Vermessung von Standards – Korrelation kondensierte Phase vs. Gasphase

Verbindung	Konzentration des Standards in kondensierter Phase (mMol/L)	Mittelwert der Flächeneinheiten aus 3 GC-Messungen	Regressionsgerade $y = \dots$: GC-Flächeneinheiten (y-Wert) vs. Konzentration in kondensierter Phase (Mol/L) (x-Wert) sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (KK)	Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase auf die Gasphaseneinheit (Moleküle/cm ³)*10E14	Regressionsgerade $y = \dots$: Konzentration in der Gasphase (Mol./cm ³) (y-Wert) vs. GC-Flächeneinheiten (x-Wert)	Nachweisgrenze für die Gaschromatographie in (Moleküle/cm ³) * 10E12
Styrol	0,012	24156	1,70E+9 x	0,58	2,82E+9 x	10,0
	0,048	99534	KK=0,998	2,30		
	0,081	185357		3,89		
	0,120	245200		5,76		
Tetrahydrothiophen	0,018	39750	1,86E+9 x	0,86	2,53E+9 x	10,0
	0,045	83190	KK=0,966	2,16		
	0,068	120540		3,26		
	0,089	169420		4,27		
Trimethylbenzol, 123-	0,025	111200	3,24E+9 x	1,20	1,45E+9 x	6,0
	0,050	208760	KK=0,991	2,40		
	0,100	367500		4,80		
	0,150	547660		7,20		
	0,200	779005		9,60		
	0,250	975690		12,00		
Trimethylbenzol, 135-	0,025	105152	3,46E+9 x	1,20	1,56+E+9 x	6,0
	0,050	214091	KK=0,990	2,40		
	0,100	370373		4,80		
	0,150	554870		7,20		
	0,200	785552		9,60		
	0,250	984086		12,00		
Xylol, m-	0,008	14028	2,03E+9 x	0,36	2,10E+9 x	12,0
	0,022	32408	KK=0,983	1,06		
	0,037	85259		1,78		
	0,074	149883		3,55		

Tab. 4.7 (5/5):

Gaschromatographische Vermessung von Standards – Korrelation kondensierte Phase vs. Gasphase

Verbindung	Konzentration des Standards in kondensierter Phase (mMol/L)	Mittelwert der Flächeneinheiten aus 3 GC-Messungen	Regressionsgerade $y = \dots$: GC-Flächeneinheiten (y-Wert) vs. Konzentration in kondensierter Phase (Mol/L) (x-Wert) sowie der zugehörige Korrelationskoeffizient (KK)	Umrechnung der Konzentration in kondensierter Phase auf die Gasphaseneinheit (Moleküle/cm ³)*10E14	Regressionsgerade $y = \dots$: Konzentration in der Gasphase (Mol./cm ³) (y-Wert) vs. GC-Flächeneinheiten (x-Wert)	Nachweisgrenze für die Gaschromatographie in (Moleküle/cm ³) * 10E12
Xylol, p-	0,008	14900	2,11E+9 x	0,36	2,44E+9 x	12,0
	0,022	33060	KK=0,993	1,06		
	0,037	85415		1,78		
	0,074	149996		3,55		

Abb. 4.3 (1/4):
Korrelation flüssige Phase vs. Gasphase

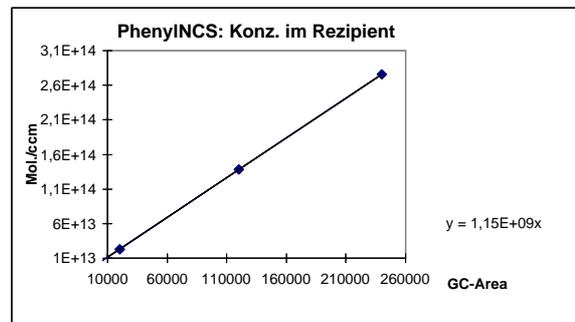
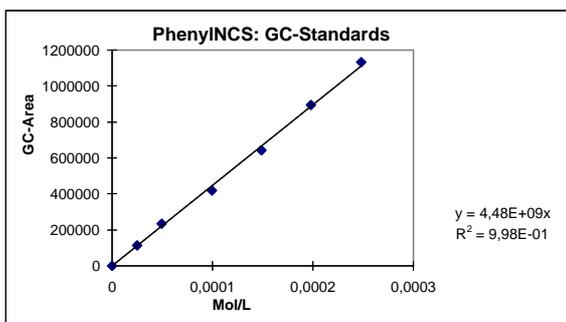
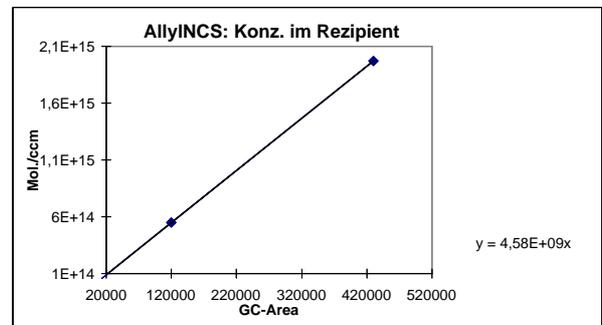
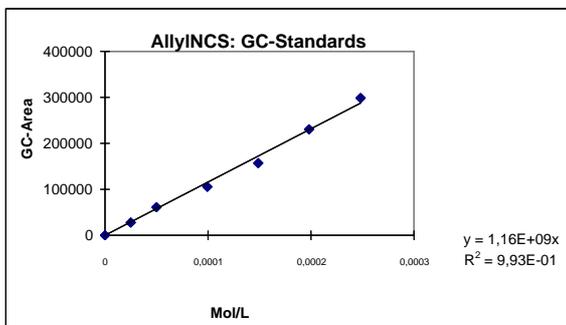
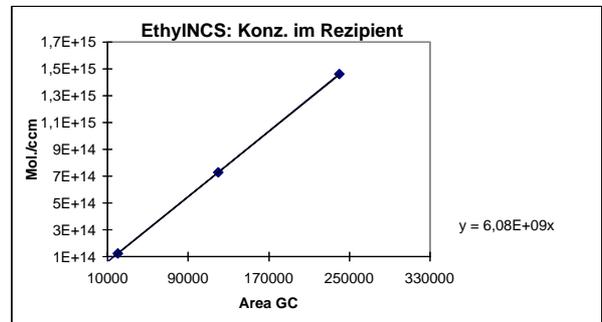
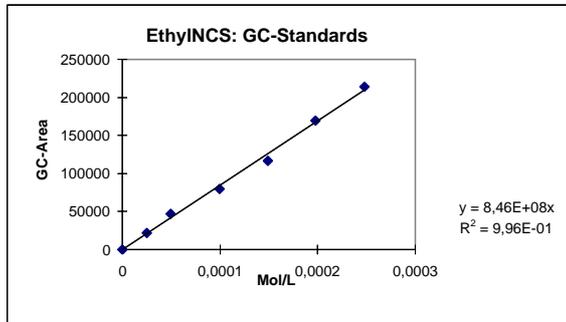
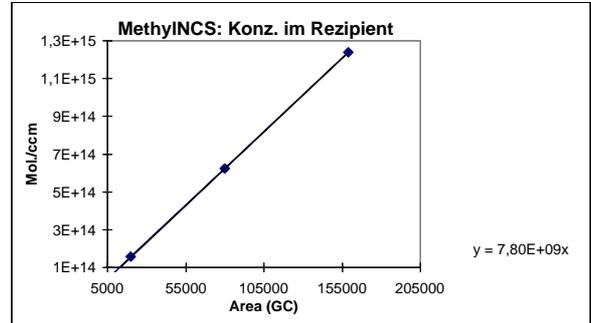
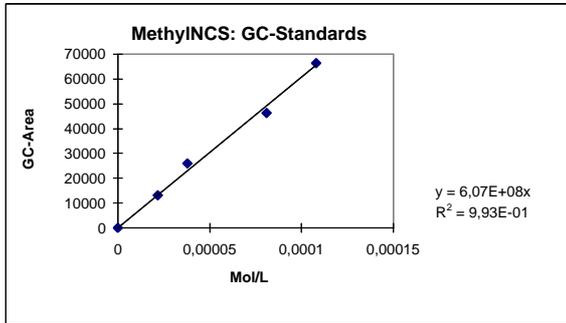


Abb. 4.3 (2/4):
Korrelation flüssige Phase vs. Gasphase

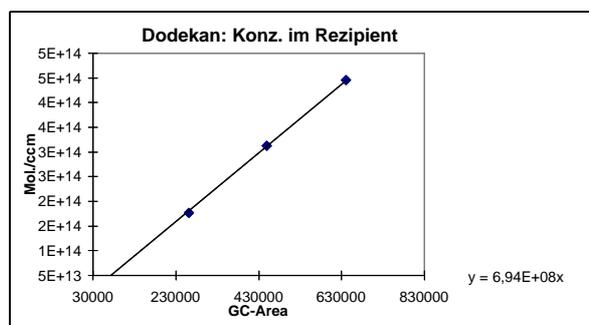
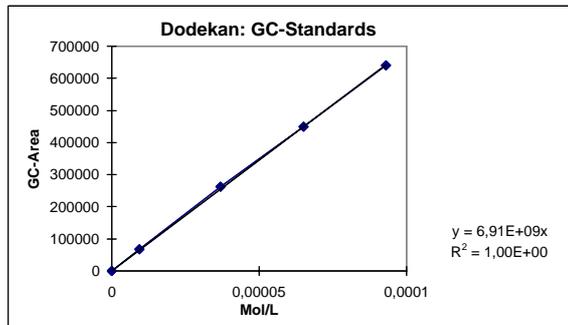
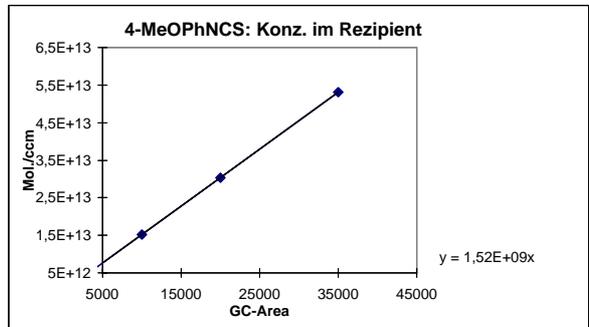
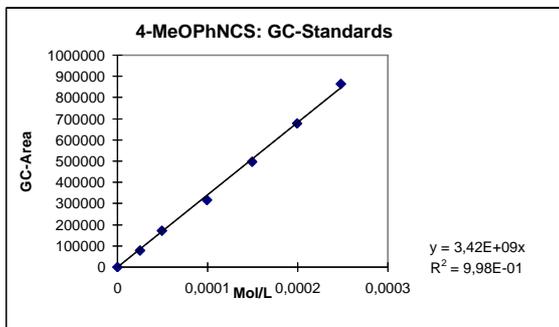
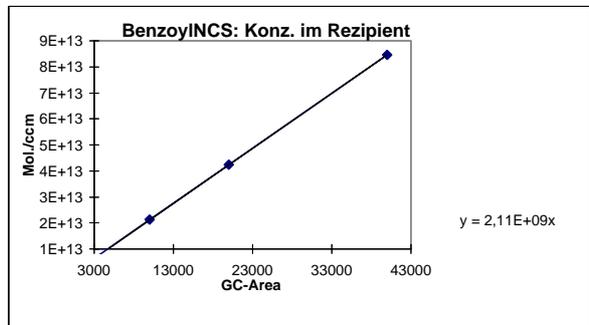
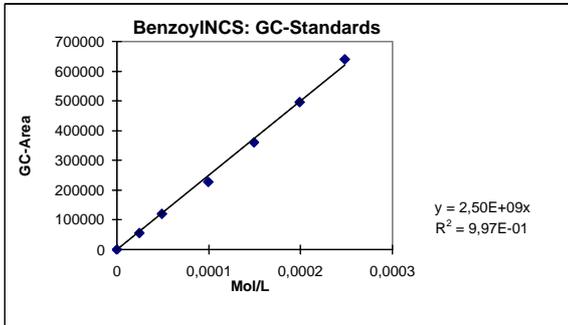
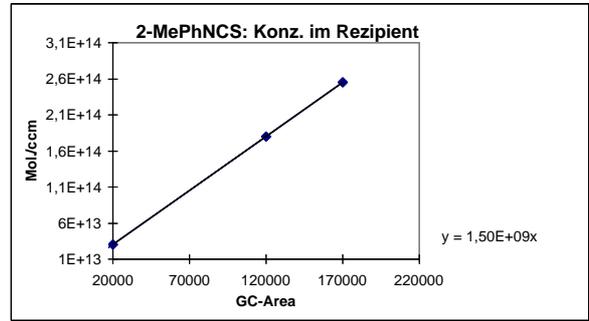
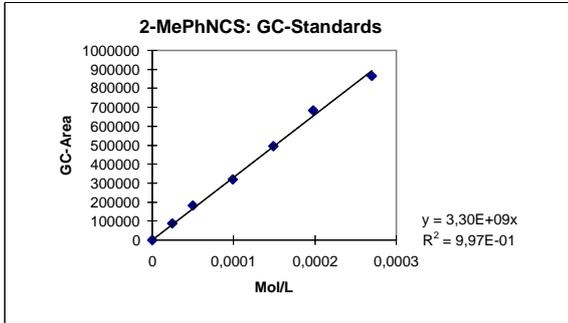


Abb. 4.3 (3/4):
Korrelation flüssige Phase vs. Gasphase

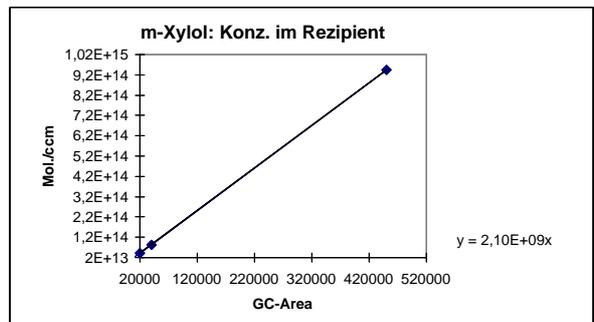
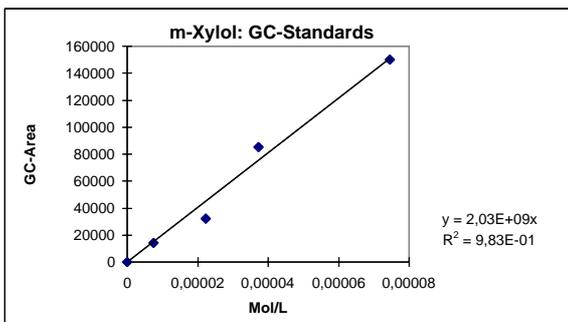
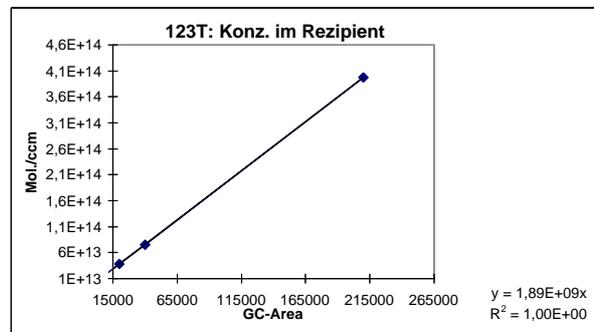
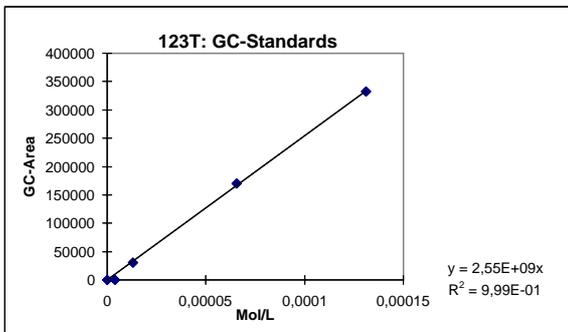
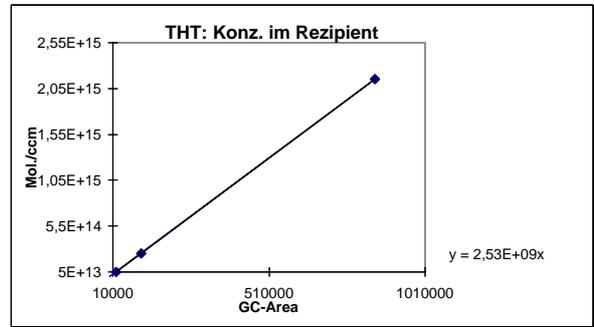
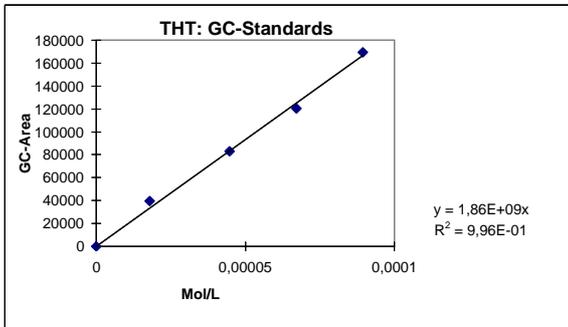
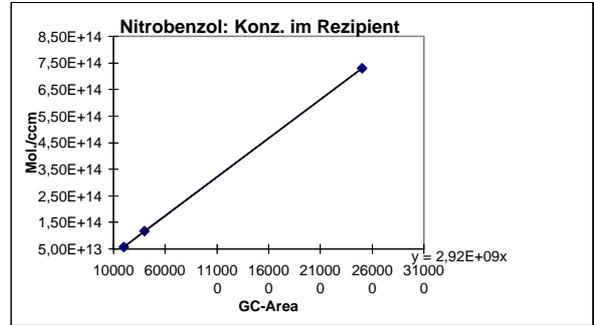
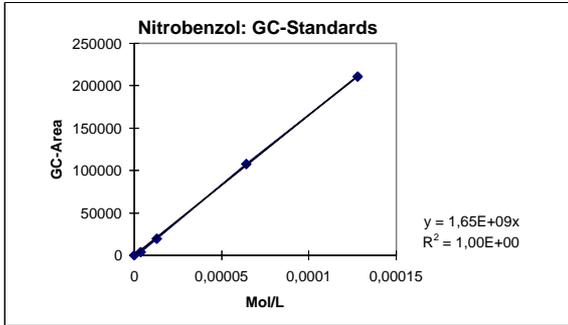
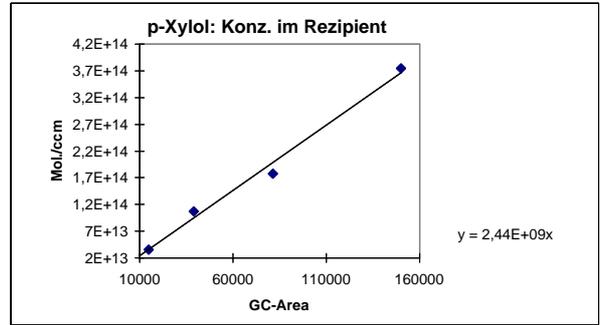
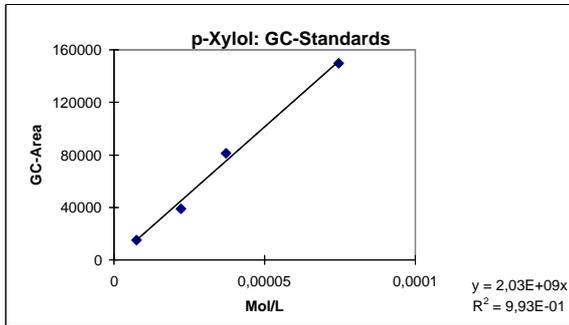


Abb. 4.3 (4/4):
Korrelation flüssige Phase vs. Gasphase



4.1.4.3 Bestimmung der ·OH-Radikalkonzentration im Testsystem

Allgemeines

Mit Hilfe der bekannten RGK k_{OH} der Referenzverbindungen m-Xylol, p-Xylol, Tetrahydrothiophen, Dodekan und 1,2,3-Trimethylbenzol sowie der speziell für diese Untersuchung hinzugenommenen Substanzen Limonen, Styrol und α -Pinen sollten die bei der Durchführung von Bestrahlungsversuchen (+hv, +NOx) im Rezipient vorliegenden ·OH-Radikalkonzentrationen unter der Annahme von reaktionskinetischen Bedingungen pseudoerster-Ordnung bestimmt werden.

Durchführung

Während der Bestrahlungsversuche (+hv, +NOx) wurde die Abnahme der Konzentration der oben genannten Substanzen aufgezeichnet und in der Form von $\ln([RV]/[RV]_0)$ gegen die Zeit in ein x,y-Diagramm aufgetragen (Abb. 4.4). Die sich ergebenden Datenpunkte sind anschließend einer Regressionsanalyse unterworfen worden. Aus der negativen Steigung der Geraden, zusammen mit der bekannten RGK k_{OH} , ergab sich dann die über den Versuchszeitraum gemittelte ·OH-Konzentration:

$$[\cdot OH] = \text{Steigung der Gerade} / -k_{OH}$$

Ergebnisse

Siehe Tabelle 4.8 und Abbildungen 4.4.

Diskussion

Nach Literaturangaben [^{113,114}] liegen die ·OH-Radikalkonzentrationen in vergleichbaren Smogkammersystemen, zwischen $1,0 \cdot 10^6$ und $1,0 \cdot 10^7$ Radikalen/cm³. Die für das hier beschriebene Versuchssystem ermittelten Radikalkonzentrationen liegen mit $1,17 \cdot 10^6$ bis $1,0 \cdot 10^7$ Radikalen/cm³ im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.

Beim Vergleich der gefundenen ·OH-Konzentrationen der Versuche bei 70 Torr mit denen bei 700 Torr wird deutlich, dass bei Vorliegen eines höheren Druckes die ·OH-Radikalkonzentration nur noch ca. 1/10 beträgt (Versuche mit 1,2,3-Trimethylbenzol und m-Xylol als Referenzsubstanzen). Eine mögliche Begründung liefern die Arbeiten von *Calvert* und *Pitts*, die niedrigere Radikalkonzentration mit ihrem Zerfall und

Rekombinationsreaktionen, bedingt durch die höhere Inertgaskonzentration bzw. "Third-Body-Reactions", beschreiben [115].

Beim Vergleich der Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden ist signifikant, dass die sich aus den MS-Versuchen ergebenden Korrelationskoeffizienten näher an 1 liegen als die aus den GC-Versuchen ermittelten. Hier wird wieder der Vorteil der online-Kopplung von Massenspektrometer-Smogkammer gegenüber der diskontinuierlichen Probenahme und GC-Analytik erkennbar. Bei der Mehrzahl der Versuche zeigt sich aber, dass die Geradensteigungen im Vergleich GC- versus MS-Analytik nicht sehr stark voneinander differieren. Diese Tatsache belegt die Gültigkeit der erzielten Ergebnisse innerhalb einer akzeptablen Fehlerbreite.

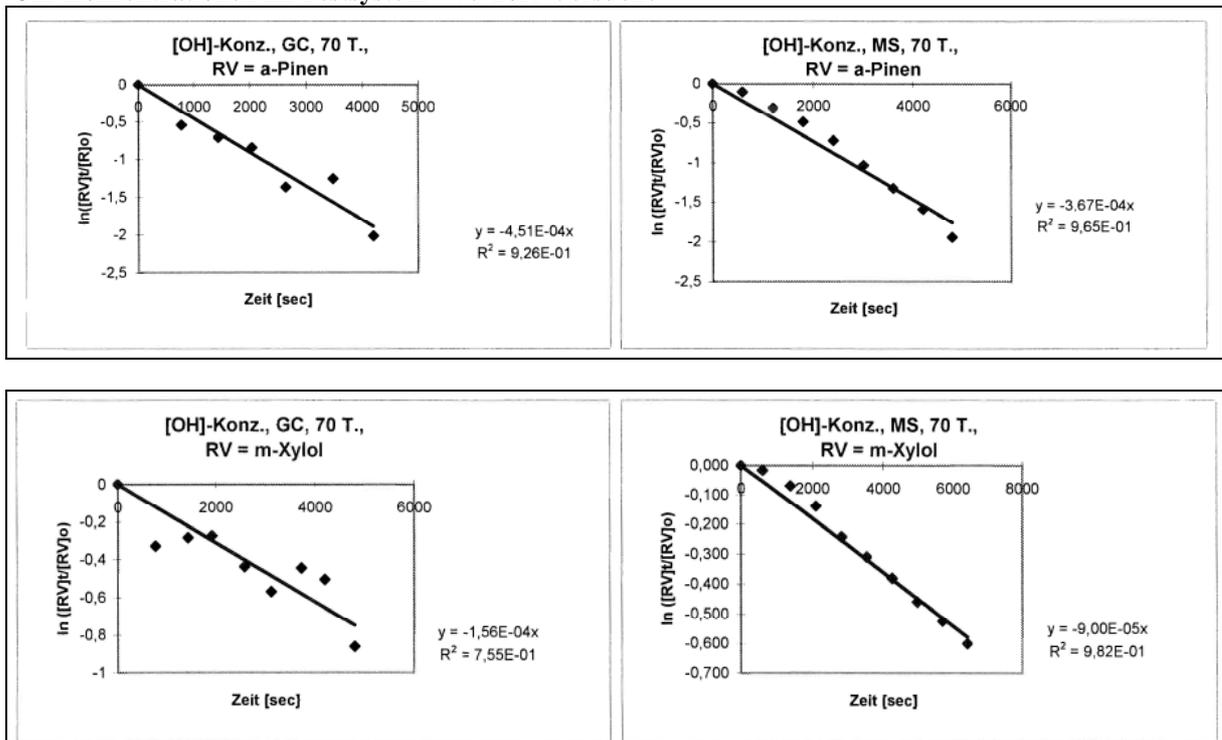
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den Versuchen mit 70 Torr die Konzentration an $\cdot\text{OH}$ -Radikalen im Mittel bei etwa $4,5 \cdot 10^6 \text{ Mol./cm}^3$ lag; die Konzentration an $\cdot\text{OH}$ -Radikalen für die Versuche bei 700 Torr lag im Mittel bei $0,28 \cdot 10^6 \text{ Mol./cm}^3$. Diese Werte sind aus der Mittelwertbildung der MS- und GC-Versuche berechnet worden. Mit diesen $\cdot\text{OH}$ -Konzentrationen sowie dem System im Allgemeinen lassen sich Experimente zur Bestimmung von $\text{RGK } k_{\text{OH}}$ in einer Größenordnung $> 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ durchführen.

Im Vergleich dazu lässt z.B. die Methode [116,117] zur Erzeugung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen in situ mit Methylnitrit (CH_3ONO) eine Konzentration von bis zu $1,0 \cdot 10^8 \text{ Mol./cm}^3$ zu. Damit lassen sich dann auch Reaktionen verfolgen, bei denen die Testsubstanzen bzw. Referenzsubstanzen eine $\text{RGK } k_{\text{OH}}$ von $\leq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ aufweisen.

Tab. 4.8:
·OH-Konzentrationen im Testsystem

Referenzverbindung	Rezipienten- druck [Torr]	OH- Konzentration berechnet nach GC-Daten [*10E+6 Mol./ccm]	OH- Konzentration berechnet nach MS-Daten [*10E+6 Mol./ccm]	Steigung ln ((RV)/[RV] ₀) vs. t aus: a) GC-Daten b) MS-Daten [*10E-4]	Korrelations- koeffizienten der Regressions- geraden zu a) und b)
Limonen	70	1,17	n.d.	a) - 2,36	0,958
a-Pinen	70	1,17	6,83	a) - 4,51 b) - 3,64	0,926 0,965
m-Xylol	70	6,64	3,83	a) - 1,56 b) - 0,90	0,755 0,982
	700	n.d.	0,38	b) - 0,091	0,729
Styrol	70	2,06	2,61	a) - 1,07 b) - 1,36	0,915 0,988
123T	70	3,09	1,52	a) - 1,01 b) - 4,97	0,902 0,935
	700	0,17	n.d.	a) - 0,054	0,727
THT	70	11,01	10,6	a) - 2,18 b) - 2,10	0,97 0,919
Dodekan	70	3,27	n.d.	a) - 0,465	0,925

Abb. 4.4 (a):
·OH-Konzentrationen im Testsystem – 70 Torr Versuche



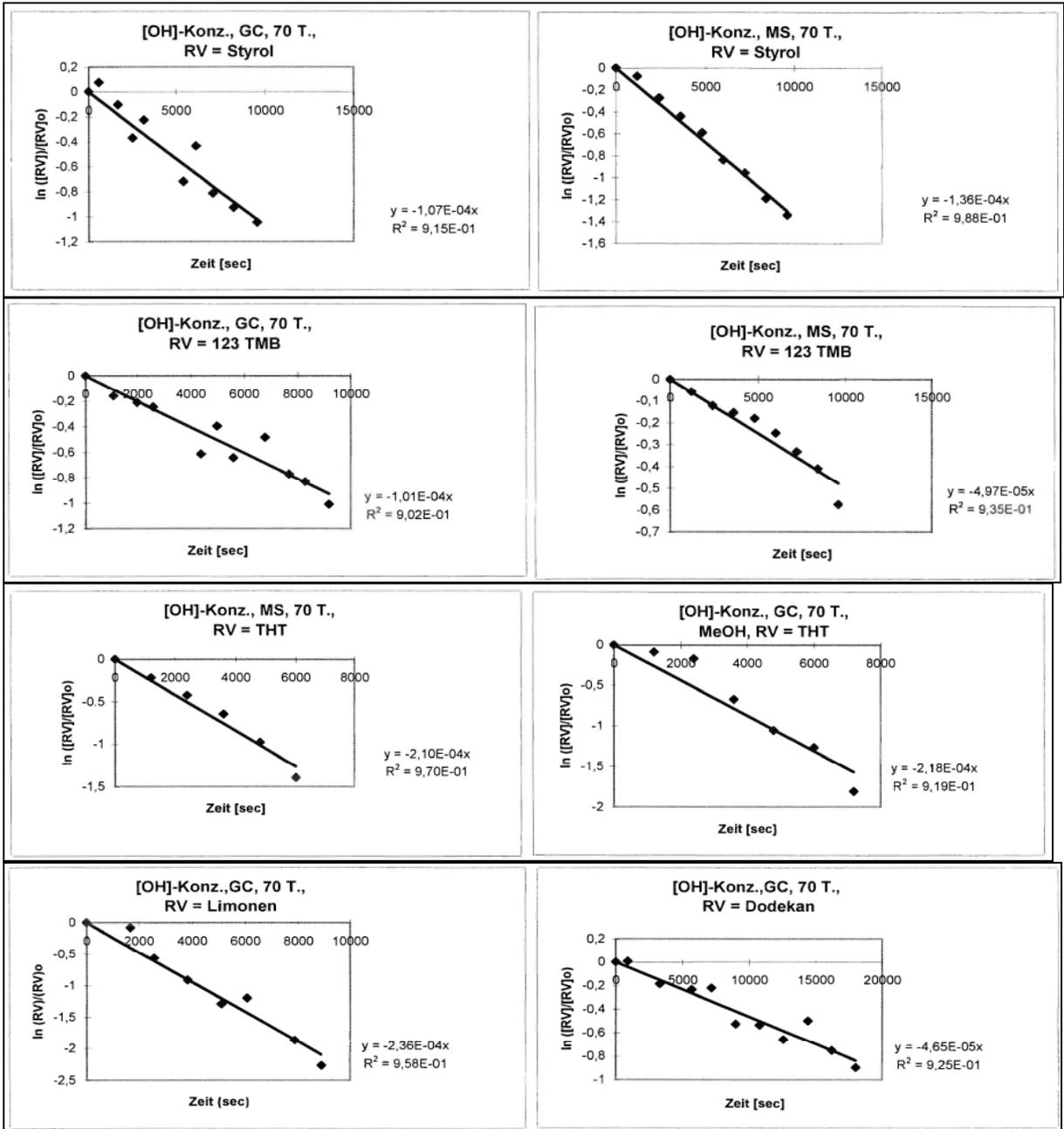
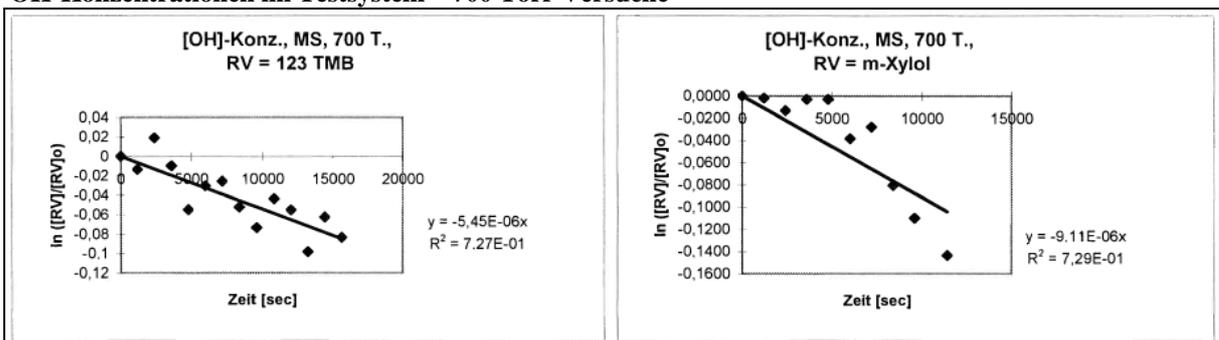


Abb. 4.4 (b):
•OH-Konzentrationen im Testsystem – 700 Torr Versuche



4.1.4.4 Kontrollexperimente („Blindversuche“)

Allgemeines

Vor Durchführung der eigentlichen Abbauprobungen („Realversuche“) wurden Kontrollexperimente durchgeführt. Damit sollte festgestellt werden, ob sich die im Rezipient vorliegende Konzentration der jeweiligen Test- (TV) und Referenzverbindung (RV) ausschließlich durch die Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen verringert, oder aber ob Photolyse, Wandabsorption, Verdünnungseffekte und Einfluss anderer reaktiver Spezies (NO_3 , O_3) beim Abbau eine signifikante Rolle spielen.

Jeder Blindversuch wurde pro Testverbindung zweimal wiederholt. Die Analytik erfolgte sowohl mit der gaschromatographischen als auch mit der massenspektrometrischen Methode. In Tabelle 4.9 sind die bei allen Kontrollexperimenten konstant gehaltenen Parameter aufgeführt. Die variablen Parameter werden bei der Beschreibung der einzelnen Kontrollexperimente spezifiziert. Die Zeichen „+“ bzw. „-“ bedeuten, dass die angegebenen Verbindungen der Smogkammer zugegeben bzw. nicht zugegeben waren; in Bezug auf die Bestrahlung mit UV-Licht bedeutet „+hv“, dass die Bestrahlungsapparatur eingeschaltet war bzw. „-hv“, dass die Bestrahlungsapparatur nicht eingeschaltet war. Die Konzentrationen der zugegebenen Verbindungen entsprachen denen der eigentlichen Abbauprobungen.

Tab: 4.9:
Kontrollexperimente: konstant gehaltene Versuchsparameter

Parameter	
Rezipientendruck	70 oder 700 Torr
Luftfeuchtigkeit	ca. 22 %
innerer Standard	Tetrachlorkohlenstoff oder Nitrobenzol
Versuchsdauer	ca. 360 Minuten

Kontrollexperiment A: „DUNKELVERSUCHE“

Variable Versuchsparameter:

hv	NO _x	TV	RV
-	+	+	+

Hierbei sind bis auf die nicht eingeschaltete Bestrahlungsapparatur alle übrigen Versuchsparameter der in 4.1.5 beschriebenen Abbauprobungen eingehalten worden. Mit

diesem Vorversuch sollte festgestellt werden, ob Einflüsse wie Wandabsorptionen oder Verdünnungsprozesse (Undichtigkeiten im System, Entnahme von Proben für die Gaschromatographie bzw. Herausströmen von Molekülen in den online-geschalteten Massenspektrometer) im Smogkammersystem einen Einfluss auf die jeweils gemessene RGK k_{OH} haben.

Ergebnis

Die Resultate dieser Blindversuchsreihe zeigten, dass die Gasphasen-Konzentrationen der eingesetzten Verbindungen (Isothiocyanat (TV)/Referenzverbindung (RV)/innerer Standard) unter den gegebenen Bedingungen nicht signifikant abnahmen bzw. die beobachteten Konzentrationsschwankungen innerhalb der Fehlerbreite der jeweiligen Analyseverfahren lagen.

Kontrollexperiment B: „DIREKTPHOTOLYSE“

Variable Versuchsparameter:

hv	NO _x	TV	RV
+	-	+	+

Bei diesen Versuchsreihen wurde das jeweilige Testgemisch (ohne Vorhandensein von NO_x) unter maximaler Lichtintensität bestrahlt. Dabei sollte festgestellt werden, ob die im System vorliegenden organischen Substanzen aufgrund einer direkten Wechselwirkung mit dem eingestrahlten UV-Licht abnehmen (und nicht durch die Reaktion mit ·OH-Radikalen, die bei Vorhandensein von NO_x entstanden wären).

Des Weiteren sind als Vorversuch zu Kontrollexperiment B die UV/VIS-Absorptionsspektren der Isothiocyanatverbindungen (Acetonitril als Lösungsmittel) im Wellenlängenbereich 190 bis 600 nm aufgenommen worden (Tab. 4.10); zusätzlich sind deren Extinktionswerte zum Vergleich noch der Literatur (Tab. 4.10) entnommen worden.

Damit sollten die Wellenlängenbereiche bzw. die Absorptionsmaxima bestimmt werden, in denen die Verbindungen Licht absorbieren. Liegen die Absorptionen bzw. die Maxima im Wellenlängenbereich > 290 nm, so ist eine Wahrscheinlichkeit aufgrund der spektralen Intensitätsverteilung [¹¹⁸] der HPK-Quecksilberlampe gegeben, dass diese Substanzen der Direktphotolyse unterliegen. Damit wären die unter „Normalbedingungen“ (+hv, +NO_x) gemessenen RGK k_{OH} der Verbindung mit Hydroxylradikalen zu groß, da hier (mindestens)

zwei Prozesse zum Abbau beitragen würden. Für die betreffenden Isothiocyanatverbindungen sind die dazugehörigen Extinktionswerte zusätzlich noch der Literatur (Tab. 4.10) entnommen worden.

Tab. 4.10:
Position und Intensität der UV-Absorptionsmaxima der untersuchten Isothiocyanatverbindungen in Acetonitril als Lösungsmittel

Verbindung	Wellenlänge [nm] ¹⁾	Wellenlänge [nm] ²⁾	Extinktion [log ε] ²⁾
MeNCS	n.d.	244	2,8
EtNCS	260, 276	245	2,9
AllylNCS	260, 276	246	2,94
PhNCS	272, 282	270	3,98
2-MePhNCS	274, 284	274	4,0
4-MeOPhNCS	278, 289	278	4,03
BenzoylNCS	259, 285	259	4,02

¹⁾ Daten Dissertation R. Sommerlade (2005)

²⁾ Daten entnommen aus: E. Svatek; R. Zahradnik; A. Kjaer; Acta.chem. Scand., 13, S. 442 (1959)

Ergebnis

Ein signifikanter Abbau der Isothiocyanate, der Referenzverbindungen und der inneren Standards konnte nicht registriert werden.

Auch schon die Vorversuche zur Blindversuchsreihe B, die Anfertigung der UV/VIS-Spektren der Isothiocyanate in Acetonitril als Lösungsmittel, zeigten, dass die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen deutlich unterhalb 290 nm liegen. Damit kann der Einfluss der Direktphotolyse auf die Abbauraten der untersuchten organischen Verbindungen als nicht signifikant bewertet werden.

Kontrollexperiment C: PRÜFUNG AUF ANDERE REAKTIVE SPEZIES (NO₃, O₃)

Variable Versuchsparameter:

hv	NO _x	TV	RV	2,3-Dimethyl-2-Buten	Isopren
+	+	-	-	+	+

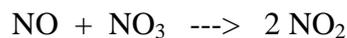
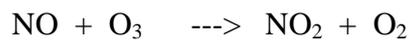
Unter den hier spezifizierten Versuchsbedingungen sollte überprüft werden, ob neben ·OH-Radikalen im Versuchssystem gebildete oder vorhandene reaktive Spezies wie NO₃ oder O₃ mit zum Abbau der Versuchsverbindungen beitragen und damit den ermittelten Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} verfälschen. Dazu wurden die Verbindungen 2,3-Dimethyl-2-Buten und Isopren in die Smogkammer appliziert und über einen Zeitraum von 360 Minuten UV-Licht ausgesetzt. 2,3-Dimethyl-2-Buten und Isopren haben in etwa

gleich große Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Hydroxylradikalen [¹¹⁹]. 2,3-Dimethyl-2-Buten ist aber in etwa um den Faktor 100 reaktiver relativ zu den Reaktionen mit NO₃-Radikalen und Ozon [¹²⁰]. Wären nun signifikante Konzentrationen dieser Spezies im System während des Versuchs vorhanden, so müsste das Verhältnis

$$k_{\text{OH}}(2,3\text{-Dimethyl-2-Buten}) / k_{\text{OH}}(\text{Isopren})$$

signifikant größer als 1,09 sein ($k_{\text{OH}}(2,3\text{-Dimethyl-2-Buten}) = 110 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{OH}}(\text{Isopren}) = 101 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Um die Bildung der reaktiven Spezies NO₃ und O₃ im Versuchssystem von vornherein zu unterdrücken, ist dem System Stickstoffmonoxid zugegeben worden. Folgende Reaktionen laufen bei Aufrechterhaltung einer NO-Konzentration in Gegenwart von NO₃ und O₃ im Smogkammersystem u. a. ab:



Ergebnis

Bei Auswertung des Kontrollexperiments C ergab sich eine um 5-16% höhere Abbaurate von 2,3-Dimethyl-2-Buten im Vergleich zu Isopren als Referenzverbindung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem der Literatur entnommenen Wert des Verhältnisses der RGK $k_{\text{OH}}(2,3\text{-Dimethyl-2-Buten})/k_{\text{OH}}(\text{Isopren})$ von 1,09. Dieser Vergleich zwischen Experiment und Literatur zeigt, dass für Abbau von 2,3-Dimethyl-2-Buten und Isopren (und damit auch für die untersuchten Isothiocyanate einschließlich der Referenzverbindungen) die Reaktion mit ·OH-Radikalen die dominierende Reaktion ist. Reaktionen mit NO₃-Radikalen und Ozon können hier vernachlässigt werden.

4.1.5 Abbauversuche

4.1.5.1 Versuchsparameter

Die Versuche wurden bei 70 bzw. 700 Torr in synthetischer Luft bei $298 \pm 2 \text{ K}$ durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug ca. 22 % (dies entspricht einer Zugabe von 100 µl H₂O_{tridest} auf 20 L Rezipientenvolumen). Die Anfangskonzentrationen der eingesetzten Verbindungen wurden wie folgt gewählt (in [Mol./cm³]): NO₂ ca. $6,0 \cdot 10^{15}$, NO ca. $3,5 \cdot 10^{15}$,

die organischen Verbindungen (TV, RV und innere Standards) lagen im Bereich von $5,0 \cdot 10^{13}$ bis $1,0 \cdot 10^{15}$.

4.1.5.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau entspricht dem unter 4.1.2 beschriebenen System.

4.1.5.3 Versuchsdurchführung

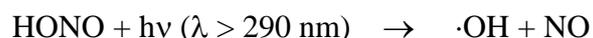
Für die Testverbindungen Methyl-, Ethyl- und Allylthiocyanat wurden die hier beschriebenen, eigentlichen Abbauprobungen jeweils dreimal bei 70 Torr und dreimal bei 700 Torr Rezipientendruck durchgeführt; für die Verbindungen Phenyl-, 2-Methylphenyl-, Benzoyl- und 4-Methoxyphenylthiocyanat sind die Experimente ausschließlich bei einem Druck von 70 Torr durchgeführt worden. Die Einbringung der organischen Verbindungen in das Smogkammersystem erfolgte mit einer Spritze der Firma Hamilton (CR 700, 0-20 μ l). Wasser (tridest) wurde mit einer Mikroliterspritze der Firma Hamilton (#710, 0-100 μ l), injiziert.

Die Verbindung Methylthiocyanat liegt bei Raumtemperatur in fester Form vor. Zum Einbringen dieser Substanz in das Versuchssystem wurde die jeweils benötigte Substanzmenge in Methanol gelöst und als Lösung in den Rezipienten eingespritzt.

4.1.5.4 Auswertung

Die RGK k_{OH} für die Gasphasenreaktionen der ausgesuchten Isothiocyanatverbindungen mit $\cdot OH$ -Radikalen wurden mittels der „Relativtechnik“ bestimmt. Dazu wurde die Abnahme der jeweiligen Konzentration der Isothiocyanat- bzw. Referenzverbindungen mit der Zeit in Gegenwart von $\cdot OH$ -Radikalen registriert.

Die Erzeugung der Hydroxylradikale erfolgte durch die Photolyse von salpetriger Säure in synthetischer Luft bei Wellenlängen > 290 nm (siehe Kapitel 4.1.3.1).



Geht man davon aus, dass die Isothiocyanat- und die Referenzverbindungen ausschließlich mit $\cdot OH$ -Radikalen reagieren (und nicht direkt durch UV-Licht photolysiert oder andere reaktive Spezies angegriffen werden), dann gilt

$$\ln([\text{RNCS}]_{t_0}/[\text{RNCS}]_t) = k_1/k_2 * \ln([\text{RV}]_{t_0}/[\text{RV}]_t) \quad (\text{Gl. I})$$

wobei $[\text{RNCS}]_{t_0}$ und $[\text{RV}]_{t_0}$ die Konzentrationen der Isothiocyanatverbindungen bzw. der Referenzverbindungen zum Zeitpunkt t_0 und $[\text{RNCS}]_t$ und $[\text{RV}]_t$ die entsprechenden Konzentrationen zur Zeit t sind. k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (1) und (2)



Die gesuchte RGK k_{OH} zum Zeitpunkt t ergibt sich dann wie folgt:

$$k_1 = (\ln([\text{RNCS}]_{t_0}/[\text{RNCS}]_t) * k_2) / \ln([\text{RV}]_{t_0}/[\text{RV}]_t) \quad (\text{Gl. II})$$

Da die $[\cdot\text{OH}]$ -Radikalkonzentration in dem verwendeten Testsystem über den Versuchszeitraum nicht idealerweise konstant ist, ist zur Berechnung der RGK k_{OH} die Methode der graphischen Auswertung angewendet worden [121]. Dazu trägt man $\ln[\text{RNCS}]/[\text{RNCS}]_{t_0}$ gegen $\ln[\text{RV}]/[\text{RV}]_{t_0}$ zu verschiedenen Zeiten auf. Im Idealfall ergibt sich eine Gerade bzw. die Datenpunkte werden einer linearen Regression unterworfen. Die Steigung der Geraden entspricht dem Verhältnis $k_{\text{TV}}/k_{\text{RV}}$. Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_1 berechnet sich dann wie folgt:

$$k_1 = k_2 * \text{Geradensteigung}$$

4.1.5.5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Die in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführten RGK k_{OH} sind Werte, die über alle Versuche (70/700 Torr/verschiedene Referenzverbindungen; massenspektrometrische/gaschromatographische

Analysemethode) mit dem jeweiligen Isothiocyanat gemittelt worden sind. Die dafür als Basis dienenden Einzelergebnisse sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Die entsprechenden graphischen Abbildungen als Ergebnis der Abnahme der Konzentration von Test- und Referenzverbindung mit der Zeit sind sowohl für jedes Isothiocyanat einzeln (Abb. 4.5) als auch in Form eines Übersichtsdigrammes (Abb. 4.6) dargestellt.

Tab. 4.11: Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasen-Reaktionen ausgesuchter Isothiocyanatverbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen bei 298 ± 2 K

ISOTHIOCYANAT (TV)	Referenz - verbindung (RV)	Versuchs- druck [Torr]	Massenspektrometrie			Gaschromatographie			k _{OH} , gemittelt experimenteller Mittelwert aus allen MS- und GC- Daten)
			k ₁ /k ₂ ¹⁾	k _{OH} ²⁾ (= k ₁) (Mittelwert aus drei durchgeführten Versuchen) [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	Siehe Abbildung	k ₁ /k ₂ ¹⁾	k _{OH} ²⁾ (= k ₁) (Mittelwert aus drei durchgeführten Versuchen) [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	Siehe Abbildung	
MeNCS	m-Xylol	70	0,63	14,8 ± 1,5	4.5 (1/4)	0,46	10,8 ± 1,8	4.6 (1/4)	12,8
		700	0,78	18,2 ± 5,1		0,67	15,6 ± 5,2		
	THT	70	0,52	10,2 ± 1,6		0,63	12,3 ± 2,6		
		700	0,59	11,6 ± 4,0		0,42	8,3 ± 2,7		
EtNCS	m-Xylol	70	2,47	58,1 ± 7,3	4.5 (2/4)	2,01	47,4 ± 4,1	4.6 (2/4)	55,0
		700	2,25	53,0 ± 9,9		2,37	55,8 ± 7,6		
	THT	70	2,25	44,4 ± 6,1		2,42	47,8 ± 5,7		
		700	2,95	58,4 ± 6,3		3,08	60,8 ± 7,6		
	p-Xylol	70	4,42	63,1 ± 3,3			n.d.		
		700	4,28	61,1 ± 8,2			n.d.		
AllyINCS	m-Xylol	70	4,44	104,6 ± 12,6	4.5 (3/4)	4,14	97,5 ± 9,7	4.6 (3/4)	99,5
		700	3,56	84,0 ± 11,0		4,41	103,9 ± 13,3		
	THT	70	4,15	82,1 ± 6,0		5,08	100,4 ± 10,1		
		700	5,63	111,3 ± 10,5		5,65	111,7 ± 18,8		
PhNCS	Dodekan	70	1,42	20,1 ± 4,8	4.5 (4/4)	1,34	18,9 ± 5,6	4.6 (4/4)	21,8
	123TMB	70	0,67	27,1 ± 8,9		0,65	21,0 ± 6,1		
2-MePhNCS	Dodekan	70	2,23	31,6 ± 5,9	4.5 (4/4)	1,86	26,3 ± 10,8	4.6 (4/4)	29,0
BenzoyINCS	Dodekan	70	2,75	39,0 ± 4,1	4.5 (4/4)	2,36	33,5 ± 11,5	4.6 (4/4)	36,3
4-MeOPhNCS	Dodekan	70	3,36	47,6 ± 7,6	4.5 (4/4)	3,17	44,9 ± 13,0	4.6 (4/4)	46,3

n.d. = nicht durchgeführt; ¹⁾ Mittelwert der Steigungen aus drei Versuchen; ²⁾ Die angegebene Fehlergrenze basiert auf der Standardabweichung des Verhältnisses k₁/k₂ kombiniert mit der geschätzten Unsicherheit der Konstante k₂.

Tab. 4.12:

Einzelergbnisse der Gasphase – Reaktionen von Isothiocyanatverbindungen mit ·OH -Radikalen bei 298 K

Isothiocyanat	Referenz - verbindung	Versuchs- druck [Torr]	Massenspektrometrische Methode			Gaschromatographische Methode		
			k1/k2 (Mittelwert aus 3 Vers.)	k1-Werte der drei durchgeführten Versuche	k1- Mittelwert	k1/k2 1)	k1-Werte der drei durchgeführten Versuche	k1- Mittelwert
MeNCS	m-Xylol	70	0,63	13,6 - 14,3 - 16,5	14,8 ± 1,5	0,46	8,7 - 11,2 - 12,3	10,8 ± 1,8
		700	0,78	23,0 - 18,8 - 12,8	18,2 ± 5,1	0,67	11,1 - 14,3 - 21,4	15,6 ± 5,2
	THT	70	0,52	8,8 - 9,8 - 12,0	10,2 ± 1,6	0,63	9,8 - 12,1 - 15,0	12,3 ± 2,6
		700	0,59	8,3 - 10,4 - 16,1	11,6 ± 4,0	0,42	5,3 - 9,4 - 10,4	8,3 ± 2,7
EtNCS	m-Xylol	70	2,47	51,5 - 56,8 - 66,0	58,1 ± 7,3	2,01	44,6 - 45,4 - 52,1	47,4 ± 4,1
		700	2,25	43,8 - 51,7 - 63,5	53,0 ± 9,9	2,37	47,3 - 58,0 - 62,1	55,8 ± 7,6
	THT	70	2,25	48,3 - 47,6 - 37,3	44,4 ± 6,1	2,42	44,0 - 45,0 - 54,4	47,8 ± 5,7
		700	2,95	64,2 - 59,4 - 51,6	58,4 ± 6,3	3,08	55,5 - 57,2 - 69,5	60,8 ± 7,6
	p-Xylol	70	4,42	59,2 - 64,9 - 65,2	63,1 ± 3,3	n.d.	n.d.	n.d.
		700	4,28	68,0 - 63,4 - 51,9	61,1 ± 8,2	n.d.	n.d.	n.d.
AllyINCS	m-Xylol	70	4,44	94,2 - 100,8 - 118,7	104,6 ± 12,6	4,14	89,6 - 94,5 - 108,4	97,5 ± 9,7
		700	3,56	74,8 - 80,8 - 96,2	84,0 ± 11,0	4,41	94,7 - 97,7 - 119,3	103,9 ± 13,3
	THT	70	4,15	77,5 - 79,9 - 88,8	82,1 ± 6,0	5,08	91,3 - 98,4 - 111,4	100,4 ± 10,1
		700	5,63	101,7 - 109,4 - 122,6	111,3 ± 10,5	5,65	93,2 - 111,1 - 130,8	111,7 ± 18,8
PhNCS	Dodekan	70	1,42	15,4 - 19,8 - 25,0	20,1 ± 4,8	1,34	13,2 - 18,9 - 24,4	18,9 ± 5,6
	123TMB	70	0,67	19,9 - 22,8 - 38,6	27,1 ± 8,9	0,65	14,1 - 23,1 - 25,8	21,0 ± 6,1
2-MePhNCS	Dodekan	70	2,23	24,8 - 34,1 - 35,9	31,6 ± 5,9	1,86	14,4 - 28,9 - 35,5	26,3 ± 10,8
BenzoyINCS	Dodekan	70	2,75	36,5 - 36,6 - 43,7	39,0 ± 4,1	2,36	20,1 - 39,9 - 40,4	33,5 ± 11,5
4-MeOPhNCS	Dodekan	70	3,36	41,2 - 45,5 - 55,9	47,6 ± 7,6	3,17	30,0 - 50,3 - 54,3	44,9 ± 13,0

n.d. = nicht durchgeführt

Abb. 4.5 (1/4):
kon MeNCS (graphisch)

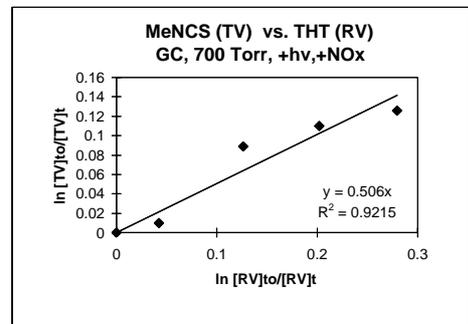
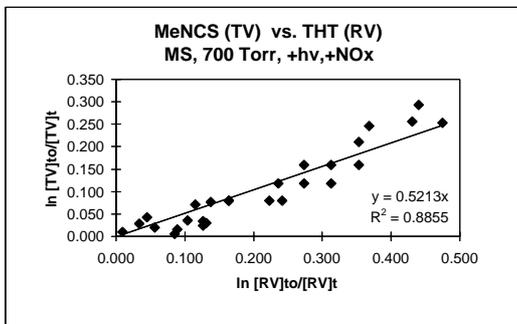
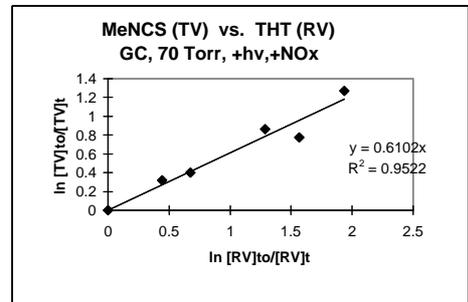
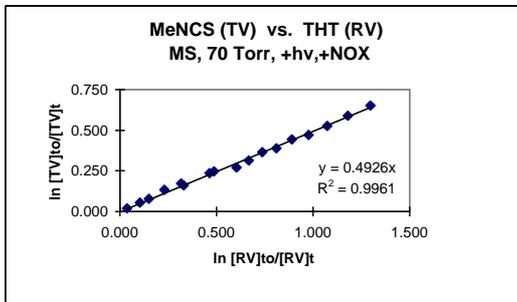
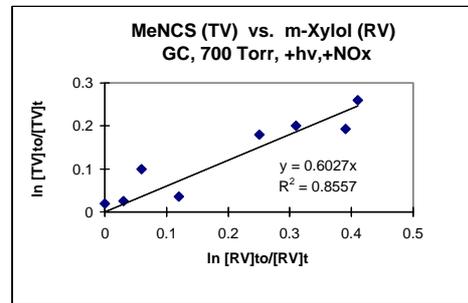
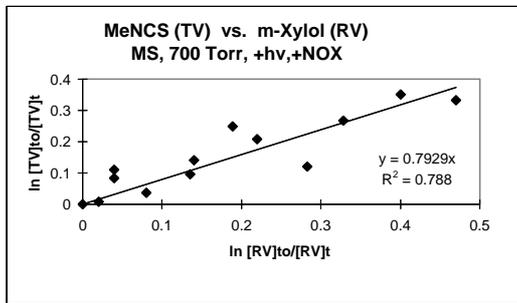
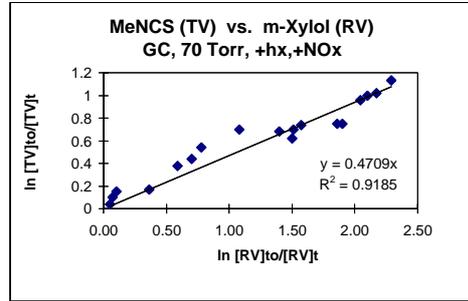
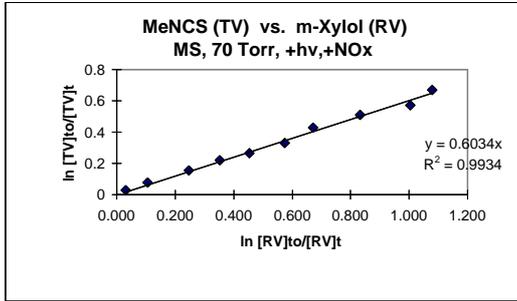


Abb. 4.5 (2/4):
kon EtNCS (graphisch)

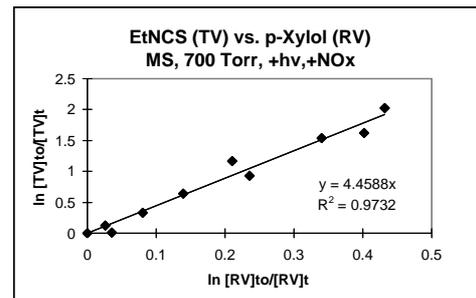
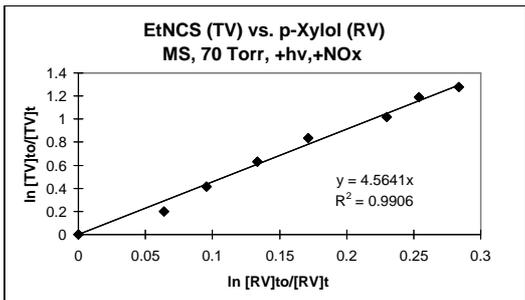
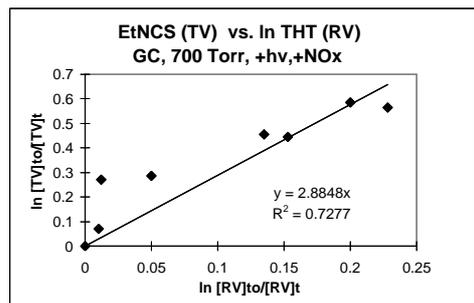
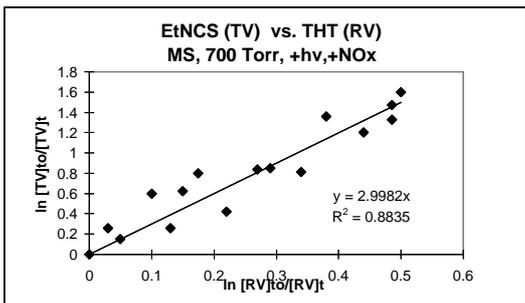
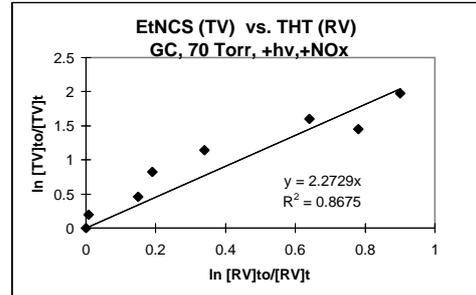
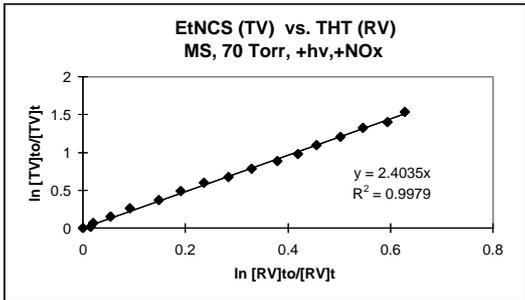
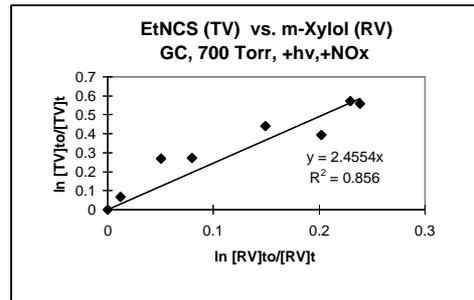
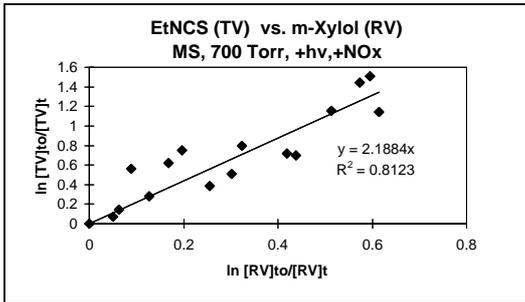
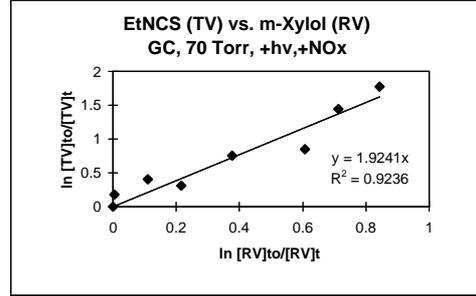
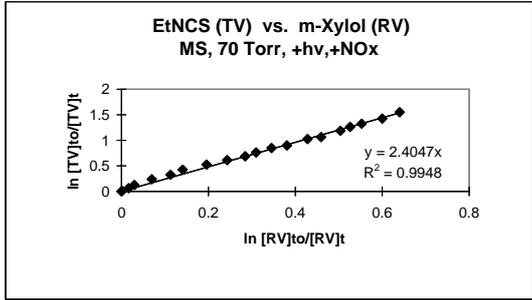


Abb. 4.5 (3/4):
koH AllyINCS (graphisch)

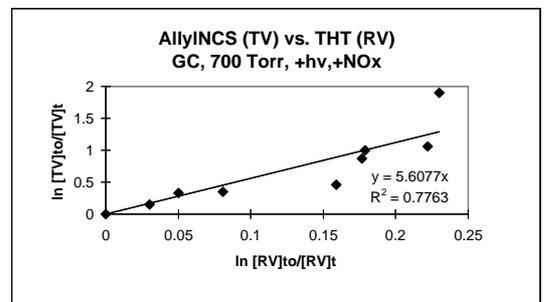
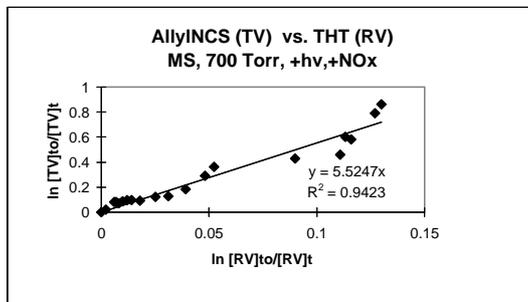
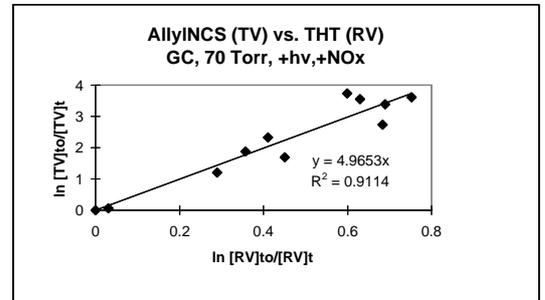
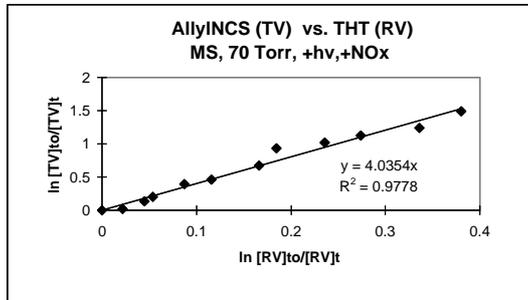
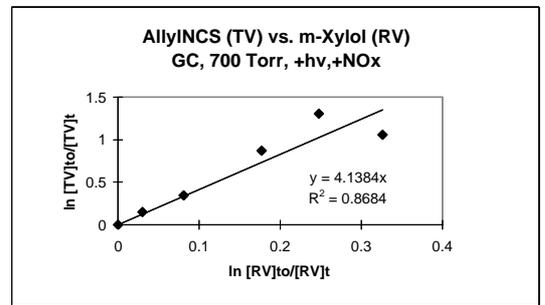
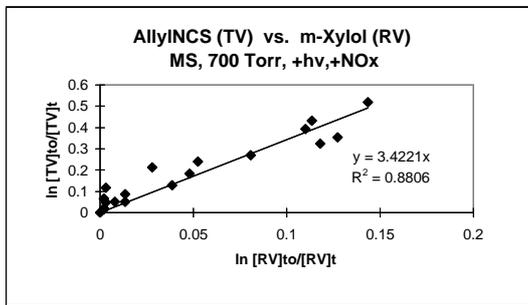
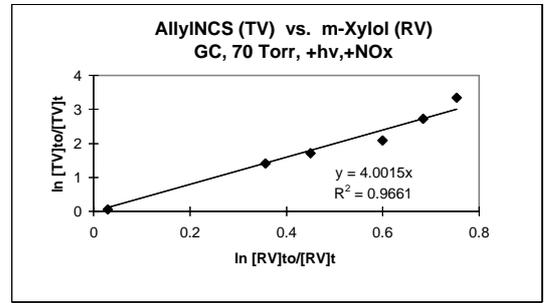
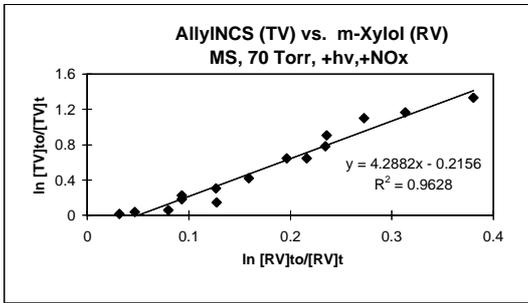


Abb. 4.5 (4/4):

коН PhNCS, 2-MePhNCS, BenzoylNCS, 4-MeOPhNCS (graphisch)

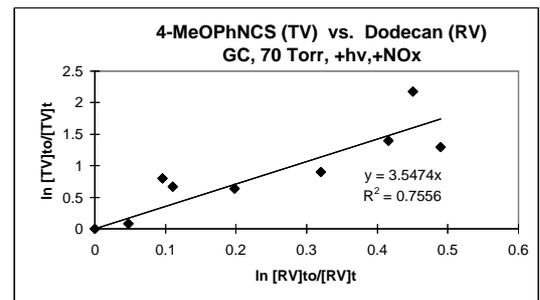
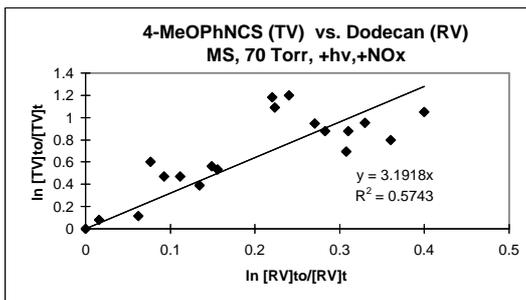
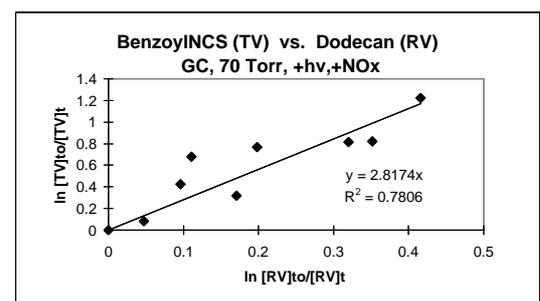
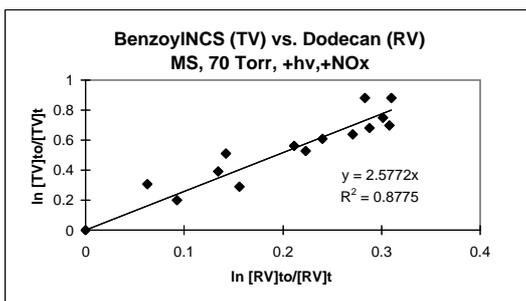
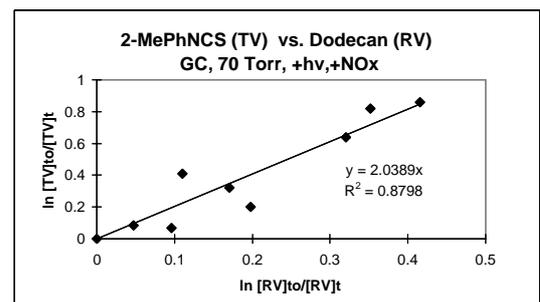
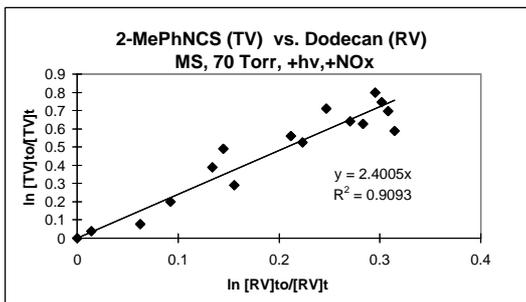
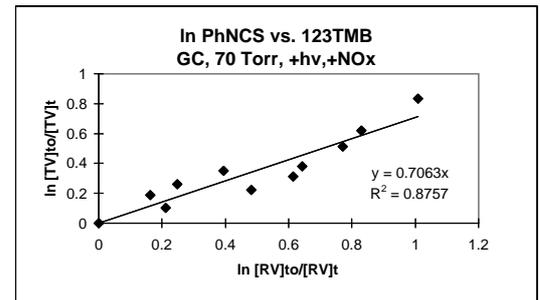
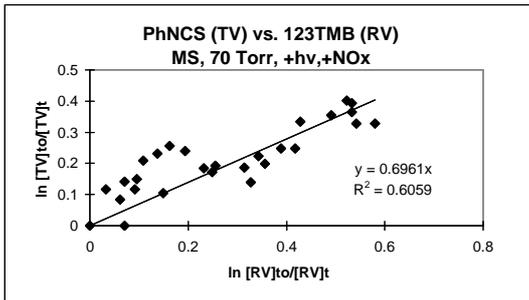
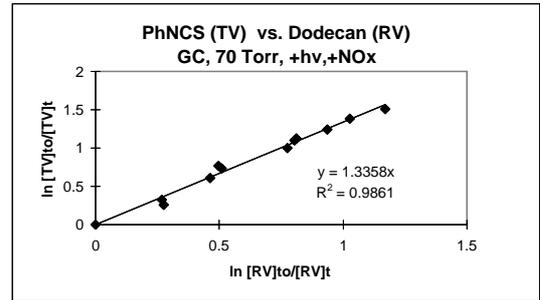
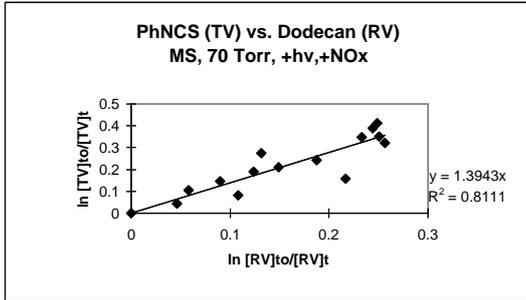
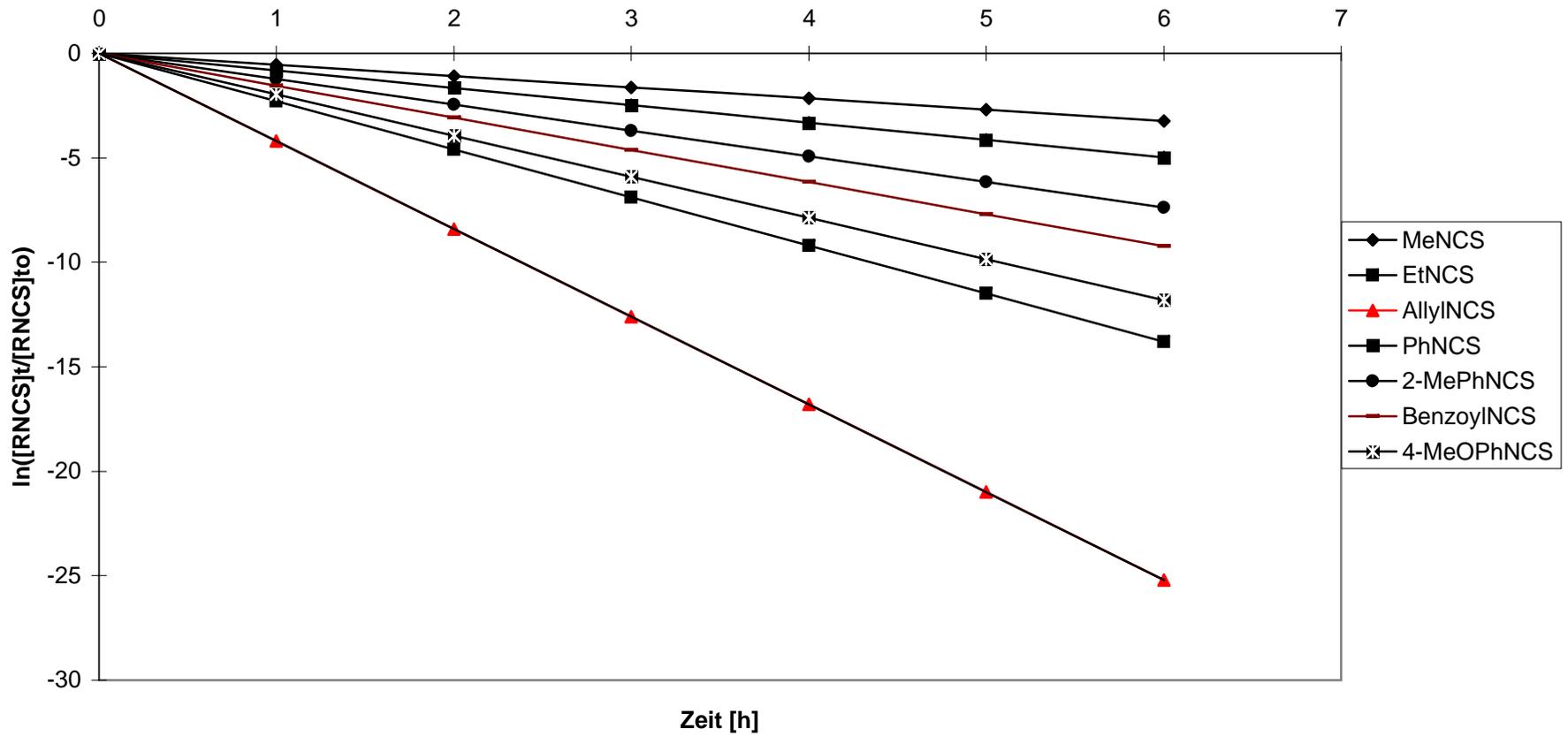


Abb. 4.6:
Abbau der eingesetzten Isothiocyanate im graphischen Vergleich.
- $\ln([RNCS]_t/[RNCS]_{t_0})$ vs. Zeit [h] -



4.1.6 Abschätzung und Einordnung der troposphärischen Lebensdauer / Einordnung in Reaktivitätsklassen

Die Lebensdauer von organischen Chemikalien in der Troposphäre wird begrenzt durch die Reaktionen mit $\cdot\text{OH}$ -, NO_3 -Radikalen, Ozon, Direktphotolyse, Ausregnen sowie Ad- und Absorption an Partikeln. In dieser Arbeit wird von diesen Prozessen nur die Reaktion der Isothiocyanate mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen bei der Bestimmung der troposphärischen Lebensdauer berücksichtigt. Mit Kenntnis dieser Daten kann man aber eine Obergrenze für die troposphärische Lebensdauer dieser Chemikalien angeben. Obergrenze, sprich maximale Lebensdauer deshalb, weil die anderen Abbauprozesse nicht in die Angabe der Lebensdauer einbezogen sind. Bei Berücksichtigung dieser Reaktionen und physikalischen Einwirkungen, zusätzlich zum Abbau durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale, würde sich die Lebensdauer noch einmal verringern. Zieht man eine durchschnittliche (24-Stunden-Mittel) $\cdot\text{OH}$ -Radikalkonzentration von $8,0 \cdot 10^5 \text{ Mol./cm}^3$ [122] zur Berechnung von der Lebensdauer τ bzw. der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ heran, und vernachlässigt die Reaktionen mit den anderen oben erwähnten reaktiven Spezies und die Photolyse, so ergeben sich für die Isothiocyanatverbindungen die in Tabelle 4.13 aufgeführten Lebensdauern bzw. Halbwertszeiten und die der jeweiligen Halbwertszeit zugeordneten Reaktivitätsklasse (analog der Einteilung von Kohlenwasserstoffverbindungen) bezüglich ihrer Reaktion mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen.

Tab.: 4.13

Isothiocyanat	Lebensdauer, τ [Std.]	Halbwertszeit, $t_{1/2}$ [Std.]	Reaktivitätsklasse nach [123] (Beispiele)
MeNCS	28,0	18,8	III (Propan, Toluol, Ethen)
EtNCS	6,3	4,3	V (Propen, d-Limonen)
AllylNCS	3,5	2,4	V
PhNCS	15,9	11,0	IV (Xylol)
2-MePhNCS	12,0	8,3	IV
4-MeOPhNCS	7,5	5,2	IV
BenzoylNCS	9,5	6,6	IV

4.2 Identifizierung von Abbauprodukten der Gasphasenreaktionen von Phenylisothiocyanat (PhNCS) mit ·OH-Radikalen

4.2.1 Einleitung

In der Literatur gibt es nur wenige bzw. gar keine Informationen über die Atmosphärenchemie und damit auch die durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen entstehenden Abbauprodukte von Isothiocyanaten. Der zweite Teil der experimentellen Sektion dieser Arbeit beschäftigte sich daher mit der Aufklärung der bei der Reaktion von ·OH-Radikalen mit der exemplarisch ausgesuchten Verbindung PhNCS entstandenen, stabilen und mit den verfügbaren analytischen Systemen identifizierbaren Abbauprodukten.

Die gefundenen Produkte sollten zum einen Informationen geben, die möglicherweise Rückschlüsse auf den Mechanismus der ablaufenden Reaktionen gestatten, zum anderen sollte dadurch eine Bewertung der untersuchten Isothiocyanatverbindungen bezüglich ihres Verhaltens in der Troposphäre und ihres Gefahrenpotentials ermöglicht werden.

Ein erster Anhaltspunkt hinsichtlich potentieller Abbauprodukte waren Beobachtungen aus den Versuchen zur Bestimmung der RGK_{KOH} der Isothiocyanatverbindungen. Hier wurde mittels Massenspektroskopie ein Anwachsen der für Schwefeldioxid charakteristischen Peaks $m/e = 64$ und 48 registriert. Hinzu kamen Daten aus verschiedenen Veröffentlichungen, die sich alle mit den Abbauprodukten der Reaktion von ·OH-Radikalen mit diversen schwefelhaltigen Verbindungen beschäftigten. Bei diesen Untersuchungen konnte jeweils Schwefeldioxid als ein Abbauprodukt identifiziert werden.

Es können hier aufgrund der verfügbaren instrumentellen Analytik nur qualitative, nicht aber quantitative Aussagen hinsichtlich der gebildeten Produkte gemacht werden. Eine quantitative Erfassung der Abbauprodukte wäre ebenfalls wichtig, denn bei der Bewertung einer Chemikalie ist u.a. nicht nur von Bedeutung, welche Abbauprodukte entstehen, sondern ebenfalls, wie hoch der Anteil der betreffenden Substanz an der Gesamtmenge der gebildeten Verbindungen in Relation zur globalen Gesamtemission des Eduktes ist [¹²⁴]. Dieser Problematik muss in späteren Arbeiten nachgegangen werden.

Als analytische Methoden standen zur Identifizierung von organischen Verbindungen die Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektroskopie (GC/MS) und die Gaschromatographie gekoppelt mit der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (GC/FTIR) nach einer Probenanreicherung zur Verfügung. Beim Nachweis der gasförmigen Verbindung

Schwefeldioxid ist der an den Rezipienten gekoppelte Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt worden.

Im Rahmen der GC/MS-Analytik erfolgte die Identifizierung der Abbauprodukte über eine online an das Terminal gekoppelte CD-ROM-Spektrenbibliothek.

Bei der Produktaufklärung mittels GC/FTIR-Analytik bestand nicht die Möglichkeit einer Identifikation über einen online-Vergleich mit einer Spektrenbibliothek. Hier ist versucht worden, die Einzelkomponenten über einen manuellen Vergleich mit Spektren aus den Merck FTIR-Atlanten zu identifizieren.

Des Weiteren konnten über den Vergleich der Retentionszeiten von ermittelten Komponenten und Standardverbindungen (falls vorhanden) mittels Gaschromatographie weitere Informationen gewonnen und die Identität der Produkte verifiziert werden (siehe Kapitel 4.2.2).

Die Versuche zum qualitativen Nachweis von Schwefeldioxid als gasförmigem Abbauprodukt werden im Kapitel 4.2.3 beschrieben. Dabei ist ebenfalls Phenylisothiocyanat als Ausgangsverbindung eingesetzt worden.

4.2.2 Identifizierung von organischen Abbauprodukten

4.2.2.1 Versuchsparemeter

Smogkammer:

Temperatur	:	298 + 2 K
Druck	:	700 Torr (synth. Luft)
Luftfeuchtigkeit	:	22 % (rel.)
Konzentration NO (t ₀)	:	6,0*10 ¹⁵
Konzentration NO ₂ (t ₀)	:	3,5*10 ¹⁵
Injektionsvolumen PhNCS	:	30 µl

GC/MS, GC/FTIR:

Injektionsvolumen	:	2 µl
Temperaturprogramm	:	60°C (5 min) -- 7°C/min- -> 250°C (15 min)

Massenspektroskopie:

Modus	:	Elektronenstoß (70 eV)
Scan-Bereich	:	50 - 300 AMU

Sonstige:

Versuchsdauer	:	ca. 6 Stunden
Bestrahlungsdauer	:	ca. 4 Stunden
Lösungsmittel zur Probenaufarbeitung	:	1,1,2- Trichlortrifluorethan (F-113)

4.2.2.2 Versuchsaufbau

Die Versuche im Rahmen der Produktstudien wurden in der im Kapitel 4.1.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Für die Probengewinnung zur Identifizierung der Produkte (und des Eduktes) in der Gasphase sind zwei Kühlfallensysteme (KFS) benutzt worden:

Externes Kühlfallensystem (KFS ext.)

Dieses System ist an das Gasphasen-massenspektrometrische System von außen angeschlossen. Es besteht aus einem Kühlfinger, dessen eine Öffnung über einen Schlauch direkt mit dem Rezipienten und die andere Öffnung ebenfalls über einen Schlauch mit der Vorpumpe des Rezipientensystems verbunden ist. Während der Probengewinnung, d.h. während des Abpumpens des Rezipienteninhalts über den Kühlfinger nach Versuchsende, wird dieser durch das Eintauchen in ein Dewar-Gefäß mit flüssigen Stickstoff (-196°C) zu einer Kühlfalle, in der die in der Gasphase des Rezipienten vorliegenden Verbindungen beim Durchströmen auskondensieren. Diese werden anschließend in dem Lösungsmittel aufgenommen, angereichert und analysiert.

Internes Kühlfallensystem (KFS int.)

Das interne Kühlfallensystem bildet der mit Wasser zur Kühlung durchflossene, in den Rezipient hineinragende Kühlfinger, welcher die UV-Lampe umgibt. Während des laufenden Experimentes können an diesem Kühlfinger (ca. 17°C) Verbindungen auskondensieren, die im Rezipienteninneren in der Gasphase vorliegen. Nach Beendigung des Abpumpvorgangs des Reaktionsgemisches über die externe Kühlfalle wird die Smogkammer belüftet und der Kühlfinger entnommen. Die an der Oberfläche dieser „Kühlfalle“ kondensierten Substanzen werden mit Lösungsmittel heruntergespült und analog Kapitel 4.2.2.4 (a) weiter aufgearbeitet.

4.2.2.3 Versuchsdurchführung

Versuchsablauf, exemplarisch

1. Erzeugung des Vakuums im Rezipienten ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr)
2. Zugabe des Isothiocyanats und H_2O über das Septum
3. Zugabe von NO_x
4. Zugabe von synthetischer Luft bis zum gewünschten Gesamtdruck im Rezipienten
5. Einschalten der UV-Lampe - Bestrahlung des Rezipienteninhaltes
6. Nach Ende der Bestrahlung wird der Kühlfinger (KFS ext.) in ein Dewar-Gefäß mit flüssigen Stickstoff getaucht. Das Dewar-Behältnis wird mit Aluminiumfolie abgedeckt, um einen zu schnellen Verlust an flüssigen Stickstoff zu verhindern.
7. Öffnen der Verbindung von der externen Kühlfalle hin zur Vorpumpe
8. Öffnen der Verbindung vom Rezipienten hin zur externen Kühlfalle. Der Rezipienteninhalt wird über die Kühlfalle hin zur Vorpumpe gesaugt. Dabei kondensieren die Komponenten, die in der Gasphase vorliegen, im Kühlfinger (Kühlfalle) aus.

4.2.2.4 Probenaufarbeitung

Die Proben für die Analytik mittels GC/MS bzw. GC/FTIR wurden nach Versuchsende aus dem Rezipienten auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen:

(a) Externes Kühlfallensystem

Die in der Kühlfalle aufgefangenen und auskondensierten Verbindungen wurden mit dem Lösungsmittel nach dem Auftauen aus diesem System mit 20 ml Lösungsmittel herausgespült und aufgefangen. Danach sind diese Lösungen durch Begasen mit Stickstoff auf etwa 1 ml eingengt worden. Anschließend wurde mit Natriumsulfat getrocknet und bis zur Analyse im Kühltisch aufbewahrt.

(b) Internes Kühlfallensystem

Nach Beendigung des Abpumpvorgangs des Reaktionsgemisches aus dem Rezipienten über die externe Kühlfalle, wurden die Smogkammer belüftet und der Kühlfinger entnommen. Die

an der Oberfläche der „Kühlfalle“ auskondensierten, schwerflüchtigen Substanzen sind dann mit Lösungsmittel heruntergespült, aufgefangen und analog a) weiter aufgearbeitet worden.

4.2.2.5 Durchgeführte Versuche

Überprüfung des Lösungsmittels auf Reinheit mittels Gaschromatographie

Zur Überprüfung der Reinheit wurde das Lösungsmittel F-113 sowohl im Stickstoffstrom aufkonzentriert (20 ml auf 1 ml) als auch nicht aufkonzentriert per GC/FID auf vorhandene Verunreinigungen untersucht. Durch eventuell vorhandene Verunreinigungen hätte bei den Versuchen die Gefahr der Falschinterpretation der Ergebnisse bestanden. Ergebnis: Es wurden keine signifikanten Verunreinigungen (sprich Peaks) in den Chromatogrammen gefunden.

Vermessung von Standards der Testverbindungen mittels GC/MS und GC/FTIR

Mit 100 ppm Standardlösungen von Phenylisothiocyanat in F-113 sind MS- und FTIR-Spektren bei den Geräteparametern aufgenommen worden, bei denen später auch die Versuchsproben analysiert wurden. Mit Hilfe der erhaltenen Spektren und der Retentionszeiten konnte bei der Auswertung der Versuche sofort das jeweilige Edukt identifiziert werden.

Tab. 4.14:

Verbindung	Temp. Prgm. (GC/MS)	Retentionszeit [min]	MS- Fragmentionen [m/e]	IR- Banden [cm ⁻¹]
PhNCS	60°C (5 min) --7 min--> 250°C	11.67	135, 119, 108, 103, 91, 78, 77, 67, 52, 51	2111, 2048, 594, 1493, 934

Zugehörige Gaschromatogramme und Massenspektren:
Siehe Abbildungen 4.7 am Ende des Kapitels 4.2.2.5

Bestrahlungsversuche mit RNCS/NO_x/H₂O/Luft-Gemischen

Die Versuche wurden wie unter 4.2.2.3 beschrieben durchgeführt. Hierbei sind die o.g. Gemische im Reaktor bestrahlt worden. Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt.

Abb. 4.7 (a):
Gaschromatogramm von PhNCS

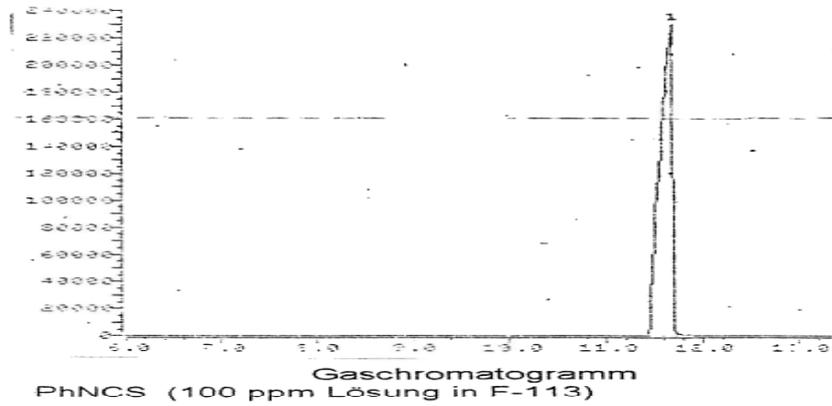


Abb. 4.7 (b):
Massenspektrum von PhNCS

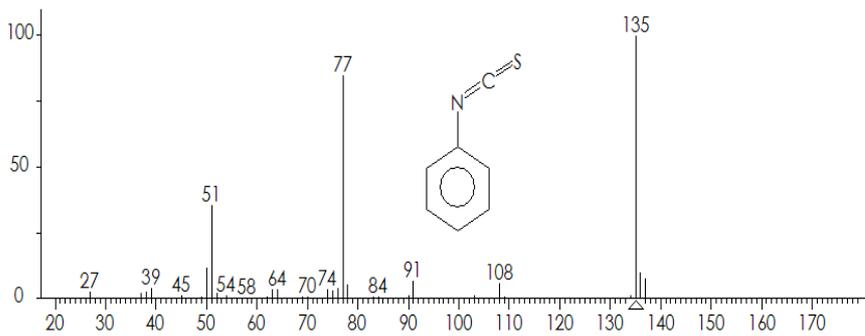
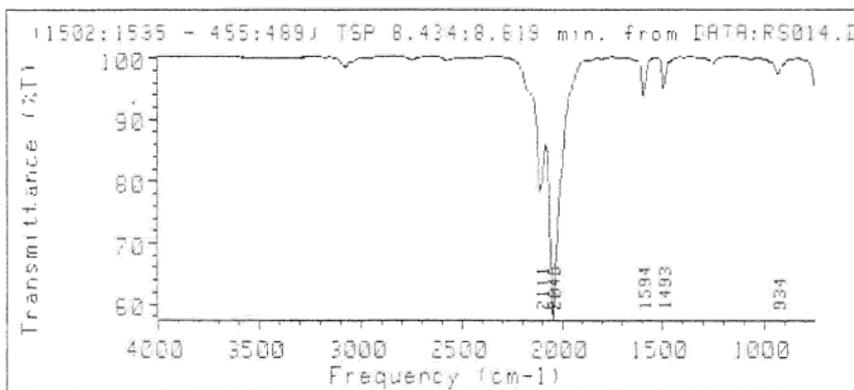


Abb. 4.7 (c):
IR-Spektrum von PhNCS



4.2.2.6 Auswertung

GC/MS-Versuche

Die Auswertung der Versuche und Identifizierung der unbekanntesten Abbauprodukte erfolgte über eine online an das Terminal gekoppelte CD-ROM-Spektrenbibliothek sowie über die vorliegenden Referenzspektren und Retentionszeiten.

GC/FTIR-Versuche

Diese Analysemethode stand primär nicht zur Identifizierung der detektierten, organischen Verbindungen zur Verfügung, sondern war die Methode der Wahl, um die mittels GC/MS gefundenen Resultate zu bestätigen. Die entsprechenden Referenz-IR-Spektren aus den Merck FTIR-Atlanten sind dabei zur Auswertung herangezogen worden.

4.2.2.7 Ergebnisse

In Tabelle 4.15 werden die per GC/MS identifizierten Verbindungen aufgeführt. Die Peaknummern der Chromatogramme sind in den Tabellen den Verbindungen zugeordnet. Hier wurden aber nur die mittels Spektrenvergleich ermittelten Verbindungen aufgenommen, wenn

1. das jeweilige Spektrum eine genügend große Übereinstimmung (Wahrscheinlichkeit $\geq 75\%$) gegenüber dem des zugeordneten Referenzspektrums aus der CD-ROM-Spektrenbibliothek aufwies und
2. die zugehörige Retentionszeit bis auf $\pm 0,3$ Minuten mit der eines Vergleichsstandards (falls verfügbar) bei gleichen Geräteparametern übereinstimmte.

Die Abbildungen 4.8 zeigen die Gaschromatogramme der Abbauprodukte (GC/MS). Die Abbildungen 4.9 zeigen die dazugehörigen Massenspektren und das jeweilige Referenzspektrum aus der Spektrenbibliothek. Die Abbildungen 4.10 zeigen die IR-Spektren der Verbindungen, die mittels GC/FTIR-Analytik bestätigt werden konnten. Einige Peaks (Verbindungen) der resultierenden Gaschromatogramme konnten nicht eindeutig identifiziert werden. Es sind dies die Peaks 3, 7 und 8 (KFS extern) bzw. die Peaks 3, 5, 6, 7, 8 und 9 (KFS intern).

Erläuterungen zu den Beschriftungen der Tabellen und Abbildungen

BV = Blindversuch, d.h. entweder ohne (- entspricht 0) Einsatz von hv und/oder NO_x, aber mit Testverbindung (+ entspricht 1)

RV = Realversuch, d.h. in Gegenwart von hv, NO_x und Testverbindung

001 = -hv, -NO_x, +R-NCS (Blindversuch)

011 = -hv, +NO_x, +R-NCS (Blindversuch)

101 = +hv, -NO_x, +R-NCS (Blindversuch)

111 = +hv, +NO_x, +R-NCS (Realversuch)

KFS ext. = Kühlfallensystem extern

KFS int. = Kühlfallensystem intern

WK = Wahrscheinlichkeit

Tab. 4.15:
Produktstudien, Übersicht über die identifizierten Verbindungen

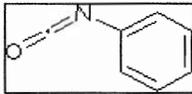
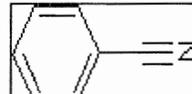
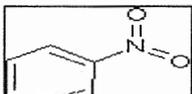
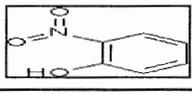
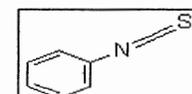
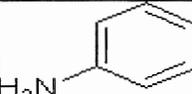
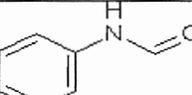
Kühlfallen-system (KFS)	Peak-Nr. im Chromatogramm	RT [min]	% des Totalionenstromes	Identifizierte Substanzen mittels online Spektrenvergleich; GC/MS	Strukturformel	Summenformel	Molekülion-peak (M ⁺)	Sdp. [°C]	WK [%]	MS: Fragmentionen [m/e]	IR: Banden [1/cm]
KFS extern	1	4,75	20,2	Phenylisocyanat		C7H5NO	119	161-168	89	119, 91, 64, 59, 51	3075, 2278, 1598, 1510, 1113
	2	5,69	1,3	Benzonitril		C7H5N	103	190	83	103, 77, 76, 63, 50	
	4	8,78	2,1	Nitrobenzol		C6H5NO2	123	210	89	123, 93, 77, 65, 63, 51, 48	3084, 1542, 1487, 1353, 1019, 852, 789
	5	10,01	7,4	2-Nitrophenol		C6H5NO3	139	214	94	139, 123, 122	3268, 3088, 1619, 1545, 1474, 1334, 1262, 1202, 1078
	6	11,81	50,1	Phenylisothiocyanat		C7H5NS	135	221	89	135, 119, 108, 103, 91, 78, 77, 67, 52, 51	2111, 2048, 594, 1493, 934
KFS intern	1	4,66	8,6	Phenylisocyanat	s.o.	C7H5NO	119	161-168	86	119, 91, 64, 59, 51	3075, 2278, 1598, 1510, 1113
	2	5,62	12,5	Phenylamin (Anilin)		C6H7N	93	184	89	93, 92, 78, 76, 66, 62, 52, 46	3048, 1618, 1497, 1269
	4	14,96	41,9	N-Phenylformamid (Formanilid)		C7H7NO	121	fest	79	121, 94, 93, 78, 77, 66, 62, 50	

Abb. 4.8 :
Gaschromatogramme der Blind- und Realversuche

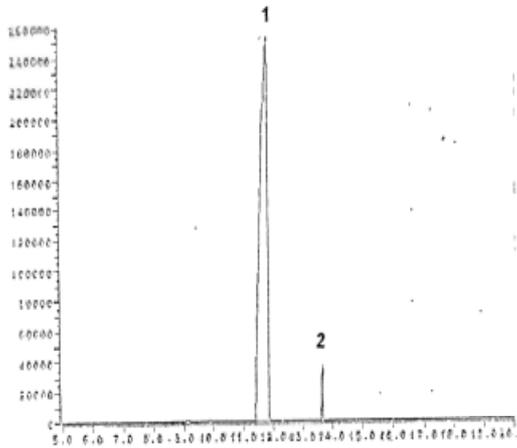


Abb. 4.6.4-1
Gaschromatogramm BV 001, KFS ext.

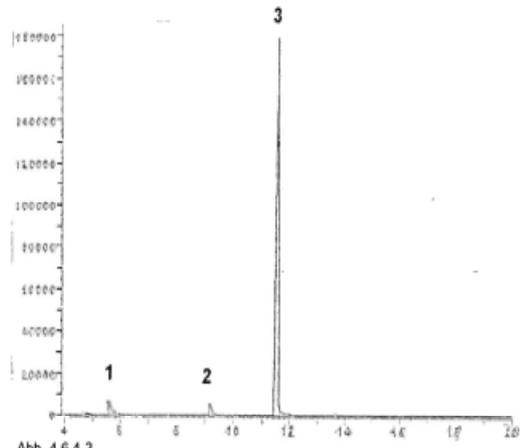


Abb. 4.6.4-3
Gaschromatogramm BV 101, KFS ext.

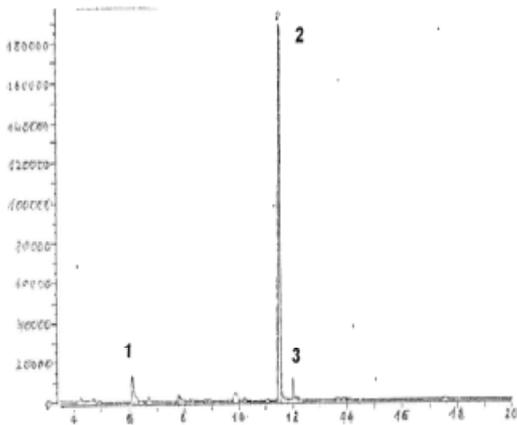


Abb. 4.6.4-2
Gaschromatogramm BV 011, KFS ext.

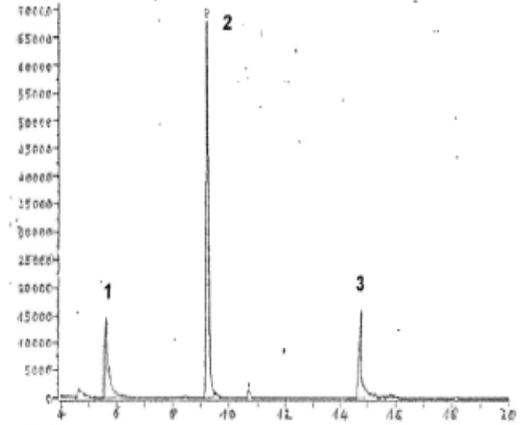


Abb. 4.6.4-4
Gaschromatogramm BV 101, KFS int.

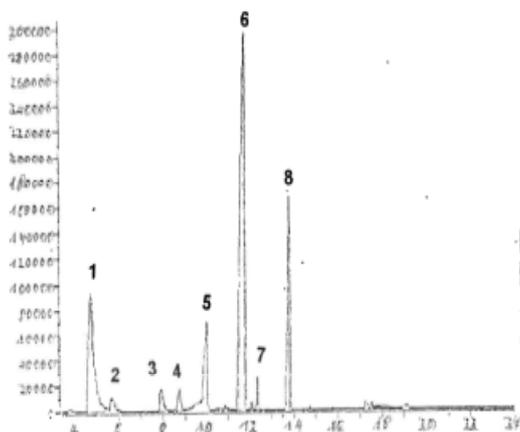


Abb. 4.6.4-5
Gaschromatogramm RV 111, KFS ext.

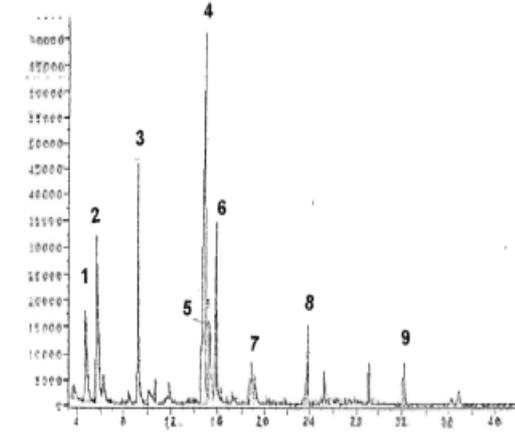


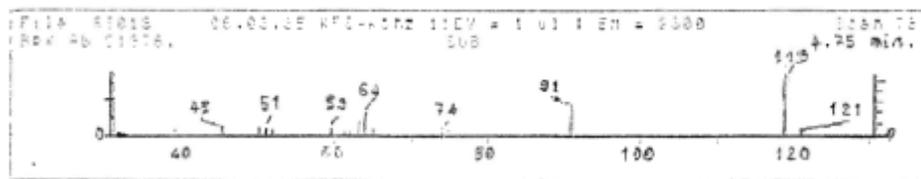
Abb. 4.6.4-6
Gaschromatogramm RV 111, KFS int.

Abb. 4.9 :

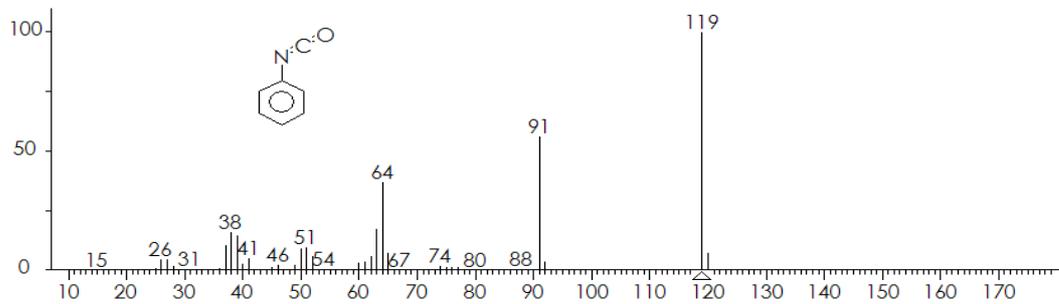
Massenspektren der identifizierten Verbindungen (Realversuche) (a) und deren Referenzspektren (b) (Spektrenbibliothek)

PHENYLISOCYANAT

(a) Im Realversuch aufgenommenes Massenspektrum

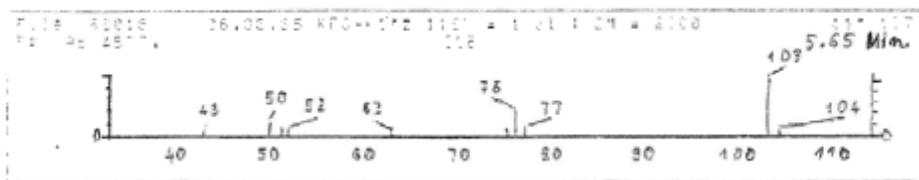


(b) Referenzspektrum

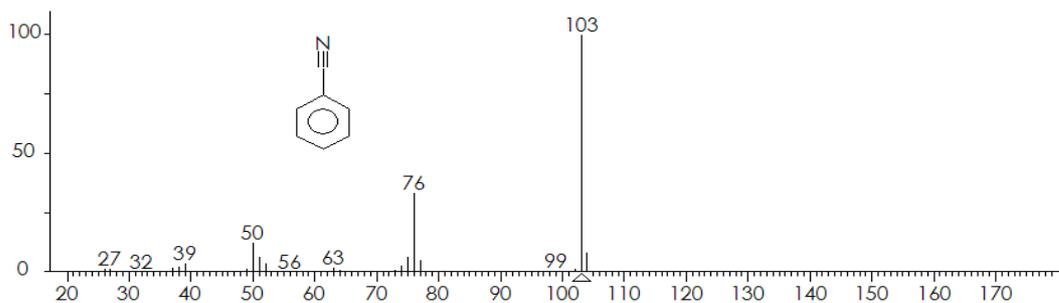


BENZONITRIL

(a) Im Realversuch aufgenommenes Massenspektrum

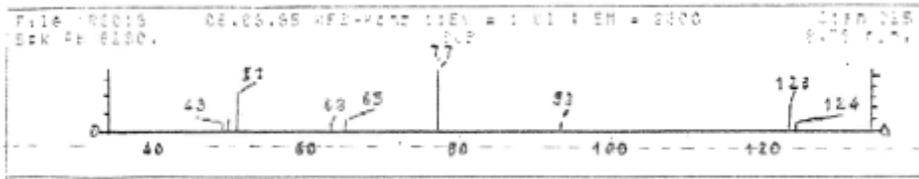


(b) Referenzspektrum



NITROBENZOL

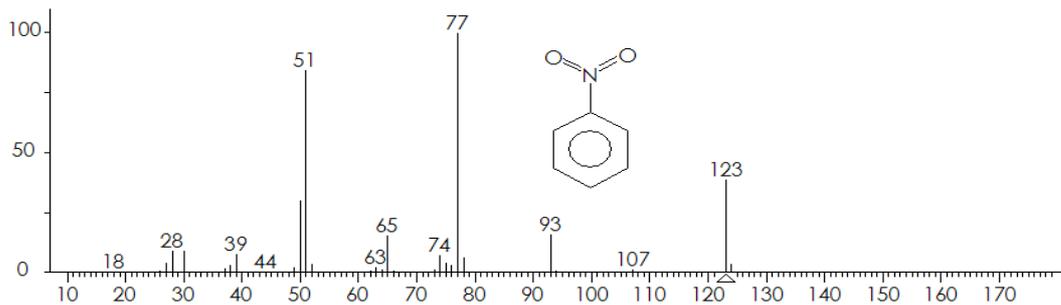
(a) Im Realversuch aufgenommenes Massenspektrum



8,73 min

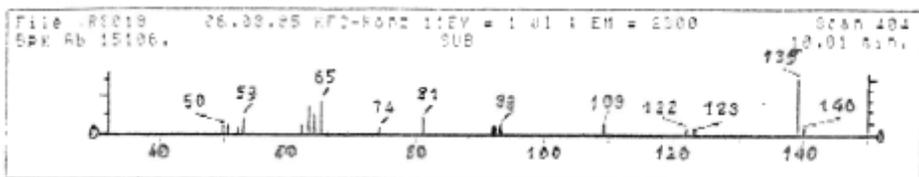
RV 111 - KFS ext.
Peak Nr. 4

(b) Referenzspektrum



2-NITROPHENOL

(a) Im Realversuch aufgenommenes Massenspektrum



10,01 min

RV 111 - KFS ext.
Peak Nr. 5

(b) Referenzspektrum

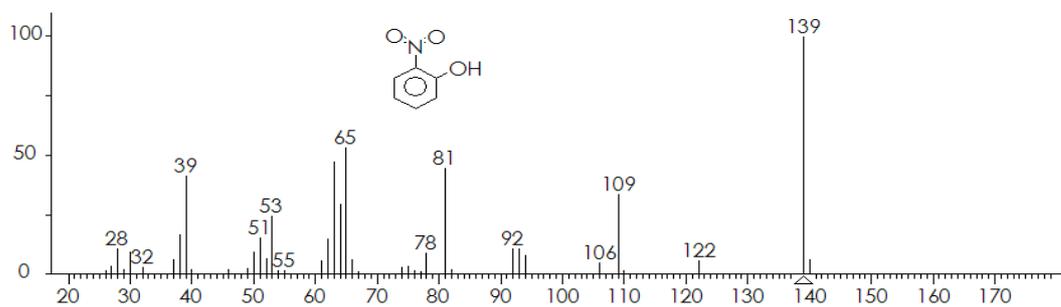
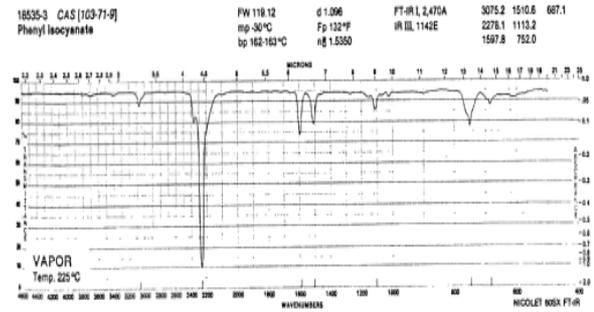
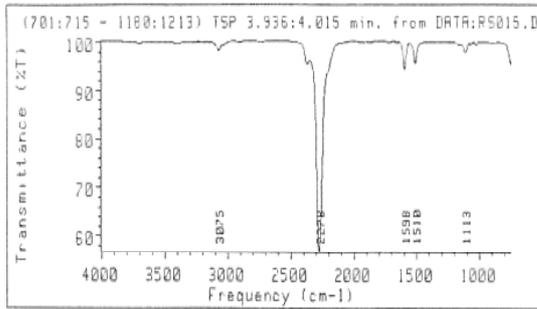


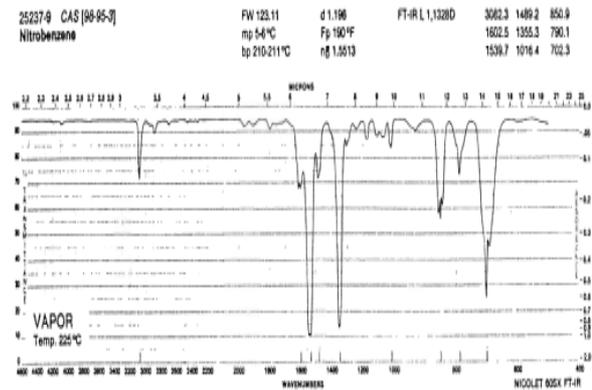
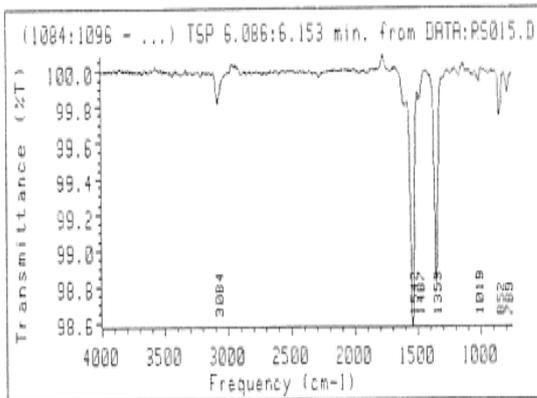
Abb. 4.10 :

IR-Spektren der identifizierten Verbindungen (linke Abb.) und deren Referenzspektrum (rechte Abb.) aus Spektrenbibliothek

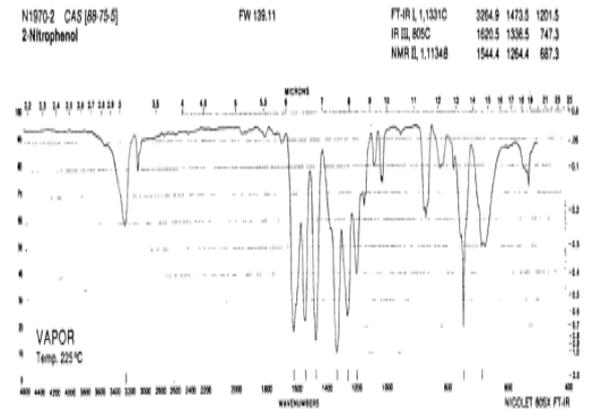
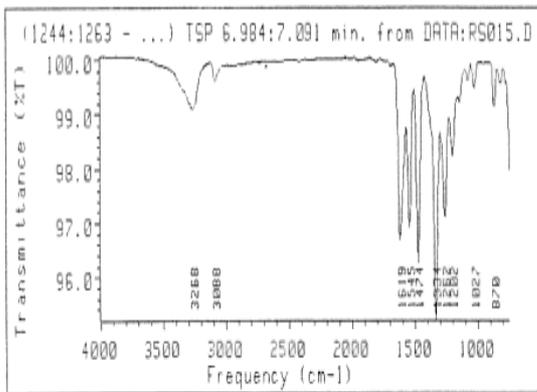
PHENYLISOCYANAT



NITROBENZOL



2-NITROPHENOL



4.2.3 Nachweis von Schwefeldioxid (SO₂) als Abbauprodukt

4.2.3.1 Einleitung

Aus der Literatur [^{125,126,127,128,129}] sind eine ganze Reihe von Untersuchungen bekannt, in der Schwefeldioxid als ein Abbauprodukt bei der Reaktion von ·OH-Radikalen mit schwefelhaltigen Verbindungen identifiziert worden ist. Dieses sollte und konnte durch Versuche im Rahmen dieser Arbeit auch für eine Verbindung aus der Klasse der Isothiocyanate bestätigt werden. Bei den Versuchen zur Bestimmung der RGK k_{OH} der Isothiocyanatverbindungen war zu beobachten, dass die für Schwefeldioxid im Massenspektrum charakteristischen Peaks $m/e = 64$ (M^{+}) und 48 ($M-16$) während der Versuche im Bezug zum internen Standard signifikant angewachsen sind.

Als Testverbindung wurde Phenylisothiocyanat (PhNCS) und als interner Standard Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) eingesetzt.

Zum Nachweis von Schwefeldioxid als Abbauprodukt der Reaktion von ·OH mit PhNCS sind daher die im Folgenden beschriebenen, qualitativen Versuche durchgeführt worden.

4.2.3.2 Versuchsparameter

Smogkammer:

Temperatur	:	298 + 2 K
Druck	:	700 Torr
Luftfeuchtigkeit	:	22 %
Konzentration NO (t ₀)	:	6,0*10 ¹⁵
Konzentration NO ₂ (t ₀)	:	3,5*10 ¹⁵
Injektionsvolumen PhNCS	:	30 µl
Injektionsvolumen CCl ₄	:	3 µl

Massenspektroskopie:

Modus	:	Elektronenstoß (70 eV)
MS-Scan-Bereich	:	45 - 145 AMU

Registrierte Peaks, m/e:

- SO ₂	:	64, 48
- CCl ₄	:	117
- PhNCS	:	135

Sonstiges:

Versuchsdauer	:	ca. 6 Stunden
Bestrahlungsdauer	:	ca. 4 Stunden

4.2.3.3 Versuchsaufbau

Siehe Kapitel 4.1.2.

4.2.3.4 Versuchsdurchführung

Massenspektroskopische Methodik (4.2.3.2). Im Rahmen der Versuche zum Nachweis von Schwefeldioxid sind jedoch keine Referenzverbindungen eingesetzt worden.

4.2.3.5 Durchgeführte Versuche

Kontrollexperimente (Blindversuche)

In Analogie zu Kapitel 4.1.4.4 wurden bei diesen Untersuchungen den eigentlichen Abbauversuchen (mit $h\nu$, mit NO_x) drei verschiedene Typen von Kontrollexperimenten vorgeschaltet ($-h\nu$, $-\text{NO}_x / +h\nu$, $-\text{NO}_x / -h\nu$, $+\text{NO}_x$). Es sollte geprüft werden, ob die mittels Quadrupol-Massenspektrometer registrierten Peakhöhenverhältnisse zwischen Schwefeldioxid, Tetrachlorkohlenstoff und Phenylisothiocyanat während der Dauer eines Versuches konstant bleiben und somit die für die Gültigkeit der Ergebnisse notwendige Aussage gemacht werden kann, dass die Zunahme von Schwefeldioxid bzw. die korrespondierende Abnahme von Phenylisothiocyanat ausschließlich auf die Reaktion des Isothiocyanats mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen zurückzuführen ist oder ob andere Prozesse (z.B. Direktphotolyse) signifikant das Ergebnis beeinflussen. Jedes Kontrollexperiment wurde zweimal wiederholt.

Bestrahlungsversuche

Hierbei sind Gemische aus $\text{CCl}_4/\text{PhNCS}/\text{NO}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$ im Reaktor bestrahlt worden. Der Versuch mit der Testverbindung Phenylisothiocyanat wurde dreimal durchgeführt.

4.2.3.6 Validität der Methode

Um das Entstehen von Schwefeldioxid durch die Reaktion von Phenylisothiocyanat mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen mit dieser Methode qualitativ zu bestätigen, muss bei der Bestrahlung der Reaktionsgemische die Schere zwischen den Peakhöhen (Konzentrationen der Verbindungen in der Gasphase des Rezipienten) von SO_2 zu PhNCS aufgehen, d.h. der Peak von SO_2 muss größer, der von PhNCS, immer in Beziehung zum internen Standard, kleiner werden. Bei den Blindversuchen dagegen sollten die Peakhöhenverhältnisse konstant bleiben.

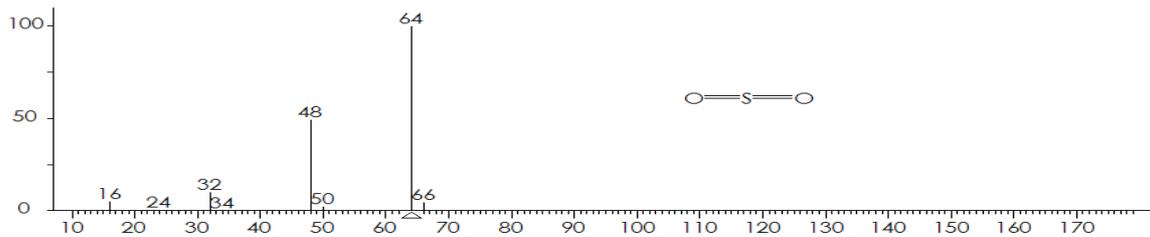
Des Weiteren musste gewährleistet sein, dass der Peak bei $m/e = 64$ ausschließlich vom Schwefeldioxid (EI-Massenspektrum aus Spektrenbibliothek siehe Abb. 4.11-1) und nicht

von einer anderen Verbindung im System stammt. Schaut man sich die Massenspektren (Spektrenbibliothek) von PhNCS und CCl₄ an (Abb. 4.11-2+3), so erkennt man, dass die Spektren der beiden Verbindungen an den für SO₂ charakteristischen Stellen (m/e = 64 und 48) selber keine Peaks aufweisen.

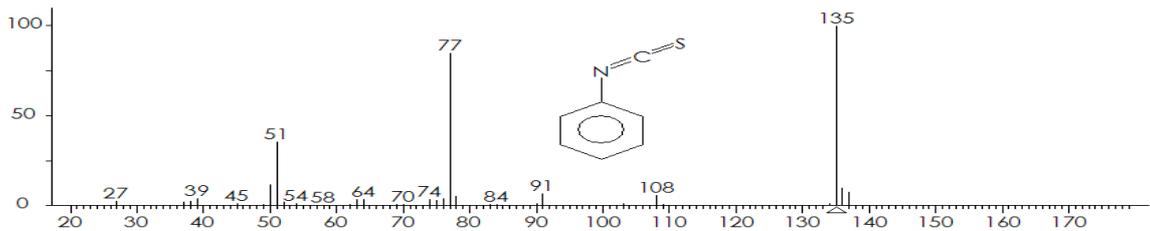
Als weiterer Beweis, dass der Peak bei m/e = 64 die Zunahme von Schwefeldioxid wiedergibt, wurde während der Versuche das Verhältnis der Peakhöhen von m/e=64 zu m/e=48 registriert. Das Verhältnis lag unter den gegebenen massenspektrometrischen Parametern bei $1,36 \pm 0,05$. Hätte sich dieses Verhältnis während eines Versuches signifikant verändert, so wäre dies ein Indiz für das Entstehen einer unbekanntten Verbindung (Abbauprodukt) gewesen, die bei dieser Massenzahl ebenfalls einen Peak aufweist.

Abbildungen 4.11-1 bis 3:

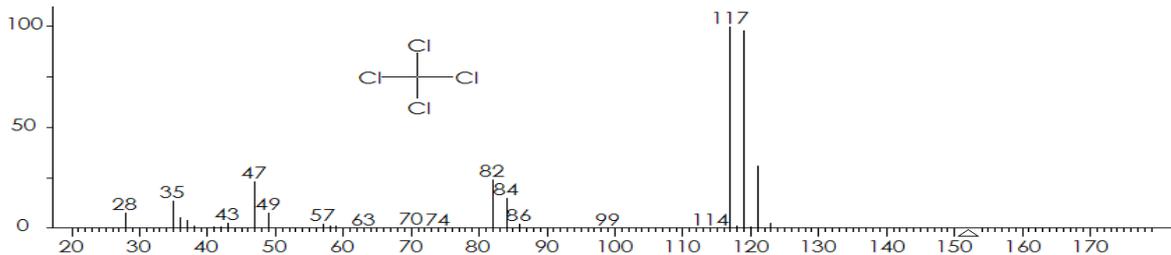
EI-Massenspektrum von Schwefeldioxid



EI-Massenspektrum von Phenylisothiocyanat



EI-Massenspektrum von Tetrachlorkohlenstoff



4.2.3.7 Auswertung

Die Auswertung der massenspektrometrischen Aufzeichnungen der für die Verbindungen Schwefeldioxid, Tetrachlorkohlenstoff und Phenylisothiocyanat charakteristischen Peaks erfolgte analog der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Weise über die Registrierung der Peakhöhen der Verbindungen im Bezug zur Peakhöhe des inerten, internen Standards (hier: CCl_4), der dabei immer gleich 100 % gesetzt wird.

4.2.3.8 Ergebnisse

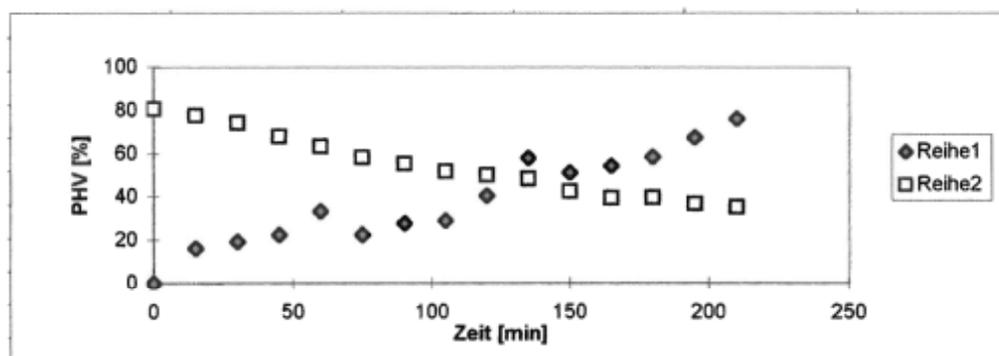
Kontrollexperimente (Blindversuche)

Bei allen drei durchgeführten Reihen von Kontrollexperimenten konnte ein konstantes Peakhöhenverhältnis der für die beobachteten Verbindungen charakteristischen Peaks über die gesamte Versuchsdauer beobachtet werden. Das Peakhöhenverhältnis der beiden für SO_2 charakteristischen Peaks ($m/e = 64$ zu $m/e = 48$) blieb bei allen durchgeführten Versuchen mit einem Wert von $1,36 \pm 0,05$ konstant.

Bestrahlungsversuche (Realversuche)

Ein typisches Konzentrationsprofil von Schwefeldioxid und Phenylisothiocyanat während der Bestrahlung eines $\text{CCl}_4/\text{PhNCS}/\text{NO}_x/\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$ -Gemisches zeigt Abbildung 4.12.

Abb. 4.12:



Erläuterungen zur Abbildung:

y-Achse: Auftragung der Peakhöhenverhältnisse (PHV) als lineare Funktion der Konzentration

Reihe 1: SO_2 -Konzentration (Peakhöhenverhältnis $\text{SO}_2 : \text{CCl}_4$)

Reihe 2: PhNCS-Konzentration (Peakhöhenverhältnis PhNCS : CCl_4)

Die Abbildung zeigt eindeutig den Anstieg der Konzentration von Schwefeldioxid im Testsystem bei gleichzeitiger Abnahme von Phenylisothiocyanat.

Das Peakhöhenverhältnis der beiden für Schwefeldioxid charakteristischen Peaks ($m/e = 64$ zu $m/e = 48$) blieb auch bei diesen Versuchen mit einem Wert von $1,36 \pm 0,05$ konstant.

5. Diskussion

5.1 Übersicht

Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich in zwei Unterkapitel.

Im Unterkapitel 5.2 werden die für die Reaktion der eingesetzten Isothiocyanate mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ermittelten RGK k_{OH} unter Berücksichtigung der versuchs- und gerätespezifischen Parameter diskutiert.

Im Unterkapitel 5.3 erfolgt dann die Diskussion der Größenordnung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, der für Phenylisothiocyanat gefundenen Abbauprodukte und der möglichen Reaktionsmechanismen. Dazu werden die ausgewählten Isothiocyanatverbindungen in zwei Gruppen eingeteilt:

- nicht-aromatische R-NCS: MeNCS, EtNCS, AllylNCS
- aromatische R-NCS: PhNCS, 2-MePhNCS, BenzoylNCS, 4-MeOPhNCS

Auf folgende Themen wird dabei im Detail eingegangen:

- Größenordnungen der ermittelten RGK k_{OH} unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionsmechanismen von organischen Verbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen
- Druckabhängigkeit der ermittelten RGK k_{OH} (nicht-aromatische Isothiocyanate)
- Abbauewege / Abbauprodukte
- Inkrementabschätzung nach der Methode von Atkinson

5.2 Diskussion der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{OH} unter Berücksichtigung der versuchs- und gerätespezifischen Parameter

Die Ergebnisse der Vorversuche (4.1.4 ff.) zeigten eindeutig, dass die unter den versuchsspezifischen Bedingungen ermittelten RGK k_{OH} als „valide“ anzusehen sind. Die Linearität der verwendeten analytischen Methoden wurde nachgewiesen. Die Konzentration an $\cdot\text{OH}$ -Radikalen im Testsystem entspricht denen anderer, vergleichbarer Versuchssysteme. Durch Kontrollexperimente konnte nachgewiesen werden, dass Verdünnungseffekte, Direktphotolyse und Reaktionen mit anderen reaktiven Spezies keinen Einfluss auf die Größenordnungen der experimentell ermittelten RGK k_{OH} hatten.

Für die weitere Diskussion sind die untersuchten Isothiocyanatverbindungen in zwei Gruppen eingeteilt worden. Die Gruppe A umfasst die nicht-aromatischen Verbindungen Methyl-, Ethyl- und Allylisothiocyanat. Mit ihnen sind die Experimente sowohl bei 70 Torr als auch bei 700 Torr durchgeführt worden. In der Gruppe B wurden die aromatischen Verbindungen

Phenyl-, 2-Methylphenyl-, Benzoyl- und 4-Methoxyphenylisothiocyanat zusammengefasst. Mit ihnen wurden die Versuchsreihen zur Bestimmung der RGK k_{OH} bei einem Rezipientendruck von 70 Torr durchgeführt.

In Tab. 5.1 sind die sich aus der Auswertung der kinetischen Versuchsreihen ergebenden Regressionsgeraden (s. Abb. 5.5), unterteilt nach den Gruppen A und B, bezüglich Korrelationskoeffizientenbereich und Mittelwert der Korrelationskoeffizienten ausgewertet worden.

Tab. 5.1:

Korrelationskoeffizientenbereiche (KKB) und Mittelwerte der sich aus den graphischen Auftrugungen von $\ln([RNCS]_t/[RNCS]_0)$ gegen $\ln([RV]_t/[RV]_0)$ ergebenden Regressionsgeraden

Isothiocyanat-Gruppe	Massenspektrometrische Methode		Gaschromatographische Methode	
	Rezipientendruck 70 Torr	700 Torr	Rezipientendruck 70 Torr	700 Torr
A:				
KKB:	0,963 – 0,998	0,793 – 0,942	0,868 – 0,966	0,728 – 0,922
Mittelwert:	$0,981 \pm 0,02$	$0,865 \pm 0,07$	$0,917 \pm 0,05$	$0,825 \pm 0,10$
B:				
KKB:	0,574 – 0,909	n.d.	0,756 – 0,936	n.d.
Mittelwert:	$0,742 \pm 0,17$		$0,846 \pm 0,09$	

n.d. = nicht durchgeführt

Massenspektrometrie / Gruppe A / 70/700 Torr

Vergleicht man die Korrelationskoeffizienten R^2 der Regressionsgeraden der Messungen bei 70 Torr mit denen bei 700 Torr, so stellt man für die Substanzgruppe A fest, dass bei einem Smogkammerdruck von 70 Torr die entsprechenden Korrelationskoeffizienten R^2 sich alle in einer Größenordnung von $\pm 0,02$ um den rechnerisch gebildeten Mittelwert von 0,981 bewegen. Dagegen lassen sich bei einem Rezipientendruck von 700 Torr nur Korrelationskoeffizienten konstatieren, die in einem Bereich von $0,865 \pm 0,07$ liegen. Ursache für den im Mittel schlechteren Korrelationskoeffizienten und damit auch für die größere Fehlerbreite ist die Tatsache, dass das Untergrundrauschen bei diesem Druck um etwa den Faktor 10 größer ist. Bedingt wird dieses dadurch, dass der Ionenstromanteil der zu analysierenden Test- und Referenzverbindungen am Gesamtionenstrom wegen des nun um den Faktor 10 größer gewordenen Anteils an Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen um ca. einen Faktor 10 im Vergleich zu den bei 70 Torr Rezipientendruck durchgeführten Experimenten kleiner geworden ist. Um diesen nun geringeren Anteil mit einer akzeptablen

analytischen Nachweisgrenze registrieren zu können, muss die Empfindlichkeit des Quadrupol-Massenspektrometers ebenfalls um den Faktor 10 gesteigert werden. Somit ergab sich bei jeder kleinen Schwankung der aktuellen Ionenstromzusammensetzung sofort ein größerer Ausschlag in der Auswerteeinheit des Massenspektrometers, was zu einem größeren Zufallsfehler bei den Datenpunkten und somit auch zu einem schlechteren Korrelationskoeffizienten führt.

Massenspektrometrie / Gruppe B / 70 Torr

Bei den ausschließlich bei 70 Torr Rezipientendruck untersuchten Verbindungen ließ sich ein weniger optimal liegender Korrelationskoeffizient und eine größere Streuung um den gemittelten Korrelationskoeffizienten herum feststellen ($0,742 \pm 0,17$). Grund hierfür könnte der niedrige Dampfdruck der Substanzen und ein dadurch bedingter, geringerer Eintrag von Probemolekülen in den Quadrupol-Massenspektrometer sein.

Gaschromatographie / Gruppe A / 70/700 Torr

Für die Verbindungen der Gruppe A zeigt ein Vergleich der sich ergebenden Korrelationskoeffizienten R^2 der Messungen bei 70 Torr mit denen bei 700 Torr, dass bei einem Smogkammerdruck von 70 Torr die entsprechenden Korrelationskoeffizienten R^2 alle bis auf eine Ausnahme etwas besser liegen als die bei 700 Torr. Sie bewegen sich bei $0,917 \pm 0,05$ bei 70 Torr bzw. bei $0,825 \pm 0,10$ bei einem Arbeitsdruck von 700 Torr. Grund für die schlechteren Werte bei 700 Torr ist höchstwahrscheinlich die Probennahme mit einer Gasspritze über das Septum des Smogkammersystems bei unterschiedlichen Versuchsdrücken. Bei einem Rezipientendruck von 700 Torr ist der Gasphasenanteil der Probemoleküle (Testverbindung/Referenzverbindung) am Gesamtgasphasengemisch naturgemäß kleiner als bei einem Druck von 70 Torr. Dadurch fallen die Schwankungen bei den nur in geringen Mengen vorhandenen Test- und Referenzverbindungen größer aus.

Gaschromatographie / Gruppe B / 70 Torr

Der Mittelwert der Korrelationskoeffizienten für diese Substanzgruppe und die Fehlerbreite ($0,846 \pm 0,09$) liegen signifikant unter den Werten der bei 70 Torr untersuchten Verbindungen der Gruppe A. Sie weichen jedoch nicht signifikant von denen der sich bei Gruppe A bei 700 Torr ergebenden Werte ab. Ein Grund für die Vergleichbarkeit der Korrelationsdaten kann sein, dass die größeren Schwankungen bei der Probennahme bei 700 Torr der

Substanzen der Gruppe A durch die niedrigeren Dampfdrücke der Verbindungen der Gruppe B kompensiert werden.

Vergleich massenspektrometrische Methode versus gaschromatographische Methode

(a) Verbindungen Gruppe A / 70/700 Torr

Für diese Versuchspareparameter erweist sich, belegt durch den Mittelwert der Korrelationskoeffizienten und die Fehlerbreite, die massenspektrometrische Methode ($0,981 \pm 0,02$) gegenüber der gaschromatographischen ($0,917 \pm 0,05$) als überlegen. Bei einem Versuchsdruck von 700 Torr weist bezüglich der Regressionsdaten keine der beiden Methoden gegenüber der anderen einen entscheidenden Vorteil auf.

(b) Verbindungen Gruppe B / 70 Torr

Hier wiederum hat die gaschromatographische Methode den besseren Korrelationskoeffizienten (MS: $0,742 \pm 0,17$; GC: $0,846 \pm 0,09$), jedoch insgesamt auf einem niedrigeren Niveau, vorzuweisen.

Fazit:

In Bezug auf die Größenordnungen und Werte der RGK k_{OH} der Testverbindungen ist kein, bedingt durch die Verwendung der gaschromatographischen oder massenspektrometrischen Methodik, signifikanter Trend beobachtbar.

Diese Aussage trifft ebenfalls für die beiden verwendeten Rezipientendrucke von 70 Torr bzw. 700 Torr zu, d.h. eine signifikante Abhängigkeit der gemessenen RGK k_{OH} vom Versuchsdruck ist hier zu vernachlässigen. Eine Ausnahme bildeten die Ergebnisse bei der Verwendung von Tetrahydrothiophen als Referenzsubstanz.

Die Fehlerbreite der in diese Arbeit bestimmten k_{OH} -Werte erscheint mit zu bis $\pm 20\%$ (bei AllylNCS) relativ groß. Dieses ist jedoch nicht ungewöhnlich für diese Art von Experimenten. In der Literatur sind Fehlerbereiche und Unsicherheiten für RGK k_{OH} in einer Größenordnung von bis zu $\pm 30\%$ beschrieben [130]. Die hier vorgestellten Ergebnisse, zusammen mit den in vorherigen Arbeiten experimentell bestätigten Werten von bereits aus der Literatur bekannten RGK k_{OH} von organischen Substanzen [131] mit der hier angewendeten massenspektrometrischen Methodik, lassen den Schluss zu, dass die RGK k_{OH} der Reaktionen der ausgesuchten Isothiocyanate mit $\cdot OH$ -Radikalen mit einer für diese Art von Experimenten ausreichenden Genauigkeit bestimmt worden sind.

5.3 Diskussion der Größenordnungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Druckabhängigkeiten, Abbaumechanismen und Abschätzungen (Inkrementrechnung)

5.3.1 Nicht-aromatische Isothiocyanate

(a) Größenordnungen der ermittelten RGK k_{OH} unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionsmechanismen von organischen Verbindungen mit $\cdot OH$ -Radikalen

In Tabelle 5.2 sind die möglichen Reaktionswege und die in dieser Arbeit experimentell ermittelten RGK k_{OH} zur Übersicht noch einmal zusammengefasst:

Tab. 5.2:

Verbindung	Potentielle Reaktionswege RNCS + $\cdot OH$	k_{OH} experimentell $*10^{-12}$ [$cm^3 Mol^{-1} s^{-1}$]
MeNCS	k_{Abst} , k_{Hetero} , $k_{Add NCS}$	12,8
EtNCS	k_{Abst} , k_{Hetero} , $k_{Add NCS}$	55,0
AllylNCS	k_{Abst} , k_{Hetero} , $k_{Add NCS}$, $k_{Add C=C}$	99,5

Methylisothiocyanat, Ethylisothiocyanat

Zunächst werden die ermittelten RGK k_{OH} denen von anderen organischen Verbindungen gegenübergestellt, die ebenfalls Heteroatome (N, S) enthalten (Tab. 5.3).

Zu erkennen ist, dass die für MeNCS und EtNCS ermittelten RGK k_{OH} in dem Bereich der Amine, Thiole, (Dien-)Alkene und (Hetero-)Alkene (die beiden letzteren mit jeweils kumulierten Doppelbindungen) liegen. Für die ersten beiden Gruppen von organischen Verbindungen verläuft der Angriff des $\cdot OH$ -Radikals primär nicht über die Abstraktion eines H-Atoms (von der $\{-S-H\}$ oder von einer Alkylgruppe), sondern initial über die Addition an das Stickstoff- oder Schwefelatom, gefolgt von einem raschen Zerfall der jeweils energiereichen Addukte [132]. Letzteres ist dadurch bedingt, dass bei Raumtemperatur die Aktivierungsenergie für die Abstraktion im Allgemeinen viel höher als die für die Addition ist. Dieser Mechanismus spiegelt sich auch in den von *Atkinson* gefundenen großen Gruppen-RGK k_{-SH} , k_{-NH_2} , $k_{>NH}$ und $k_{>N}$ wieder (Tab. 5.3).

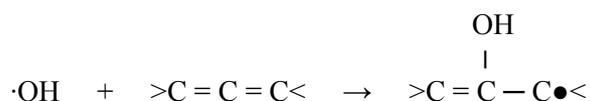
Organische Verbindungen, für die nur die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch das $\cdot OH$ -Radikal in Frage kommt, zeigen in ihrer jeweiligen homologen Reihe von der Methyl- zur Ethylverbindung einen deutlichen Anstieg der RGK k_{OH} ; dagegen zeigen die Amine und Thiole in ihren homologen Reihen keine entsprechende drastische Zunahme.

Tab. 5.3:

VERBINDUNG	$k_{OH} \text{ exp.} \cdot 10^{-12}$ [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	Anzahl Heteroatome (N, S)	Anzahl einsamer Elektronenpaare an Heteroatomen (N, S)	Anzahl Doppelbindungen	Inkremente Atkinson: (a) k^0 in [$*10^{-12}$ cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹] (b) F(X)
AMINE					
CH ₃ NH ₂	22,0	1	1	0	K ^o _{-NH₂} = 20 K ^o _{>NH} = 60 K ^o _{>N-} = 60 F(-NH ₂ , >NH, >N-) = 10
CH ₃ CH ₂ NH ₂	27,7				
(CH ₃) ₂ NH	65,4				
(CH ₃) ₃ N	60,9				
H ₂ NNH ₂	61	2	2	0	
SULFIDE					
CH ₃ SCH ₃	4,28	1	2	0	K ^o _{-S-} = 2 F(-S-) = 9
CH ₃ CH ₂ SCH ₃	8,5				
CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	15,5				
DISULFIDE					
CH ₃ SSCH ₃	205	2	4	0	K ^o _{-SS-} = 200 F(-SS-) = 9
THIOLE					
CH ₃ SH	33,1	1	2	0	K ^o _{-SH-} = 31 F(-SH) = 9
CH ₃ CH ₂ SH	46,5				
CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	45,9				
THIOCARBAMATE					
(CH ₃) ₂ NC(O)SCH ₃	13,3	2	3	0	K ^o _{-NC(O)S} = 11,8 F(-NC(O)S) = 4,2 [¹³³]
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NC(O)SCH ₂ CH ₃	31,8				
(DIEN-)ALKENE (mit kumulierten {C=C=C} Doppelbindungen)					
H ₂ C=C=CH-CH ₃	26	0	0	2 (kumuliert)	K ^o {H ₂ C=C=CHR} = 31 K ^o {H ₂ C=C=CR ₂ } = 57 F(X) = n.b.
H ₂ C=C=CH-CH ₂ -CH ₃	35,6				
H ₂ C=C=C(CH ₃) ₂	57,1				
(HETERO-) ALKENE (mit kumulierten {C=C=O} Doppelbindungen)					
CH ₂ =C=O	17	0	0	2 (kumuliert)	K ^o _{-CCO} = n.b. F(-CCO) = n.b.
H ₃ C-CH=C=O	69				
H ₃ C-CH ₂ -CH=C=O	118				
(H ₃ C) ₂ C=C=O	107				
ISOTHIOCYANATE					
CH ₃ -N=C=S	12,8	2	3	2 (kumuliert)	F(-NCS) ~ 1
CH ₃ -CH ₂ -N=C=S	55,0				
CH ₂ =CH-CH ₂ -N=C=S	99,5				

n.b. = nicht bekannt

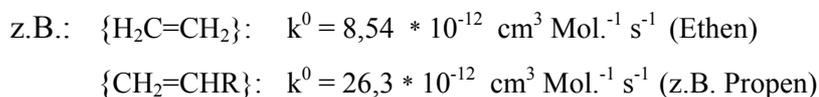
Für die beiden betreffenden Isothiocyanate kann ein Sprung in der Größenordnung der RGK konstatiert werden (MeNCS: $12,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ \Rightarrow EtNCS: $55,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Dieser Sprung ist auch bei den Verbindungsklassen der o.g. (Dien-)Alkene $\{\text{C}=\text{C}=\text{C}\}$ und besonders bei den (Hetero-)Alkenen $\{\text{C}=\text{C}=\text{O}\}$ zu beobachten. In Analogie zu der Reaktion von Alkenen [134] mit Elektronen-suchenden freien Radikalen, addiert das $\cdot\text{OH}$ -Radikal an eine der Doppelbindungen und bildet ein Radikal-Addukt:



Die Bindungsdissoziationsenergie für die allylische C-H Bindung beträgt nur $\sim 80 \text{ kcal mol}^{-1}$ verglichen mit $\sim 90\text{-}100 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die meisten anderen C-H Bindungen. Somit wurde für die langkettigen Alkene, die schwache sekundäre und tertiäre allylische C-H Bindungen besitzen, die Wasserstoffabstraktion konkurrierend zur Addition vorgeschlagen. In Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen [135,136] konnte aber nachgewiesen werden, dass diese Reaktion bei troposphärischen Druck und Temperaturverhältnissen grundsätzlich vernachlässigt werden kann. In der früheren Literatur gab es einige Verwirrung über die $\cdot\text{OH}$ -Alken-Reaktion, weil Abstraktion und Addition sehr stark von den experimentellen Gegebenheiten abhängig waren. Die Addition von $\cdot\text{OH}$ an das Alken ist mit ungefähr 32 kcal mol^{-1} ein exothermer Prozess, so dass das Addukt bei seiner initialen Bildung Überschussenergie enthält. Dieses energiereiche Addukt kann wieder in die Reaktanten zerfallen, durch Kollision mit anderen Molekülen stabilisiert werden oder, wie es für die längerkettigen Alkene möglich ist, in kleinere Spezies fragmentieren. Bei niedrigen Drücken ($\ll 1 \text{ Torr}$), die für einige experimentelle Methoden charakteristisch sind, ist der Zerfall in die Reaktanten für die kleineren Alkene dominierend, so dass eine Additionsreaktion nicht beobachtet werden kann. Konkurrierende Reaktionswege wie die H-Abstraktion werden dann signifikant. Dagegen nimmt bei Erhöhung des Druckes die Stabilisierung des angeregten Adduktes zu, bis hin zu atmosphärischem Druck, bei dem der Zerfall zurück in die Reaktanten als vernachlässigbar angesehen wird.

Betrachtet man die in der Tabelle 5.3 für die (Dien-)Alkene mit kumulierten Doppelbindungen sowie die in Tabelle 5.4 für Alkene experimentell ermittelten RGK k_{OH} und die für deren allgemeine Strukturen (z.B. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHR}$, $\text{CH}_2=\text{CHR}$) abgeschätzten Gruppen-RGK k^0 , so lässt sich feststellen, dass beide Konstanten mit zunehmender

Kettenlänge/Substituierung größer werden. Da, wie oben beschrieben, die Abstraktion von H-Atomen vernachlässigt werden kann bedeutet dies, dass die Bildung bzw. die Stabilisierung des ·OH-Alken-Addukts und damit auch die Möglichkeit der Fragmentierung in andere Spezies („Abbau“) mit zunehmender Kettenlänge sprunghaft zunimmt:

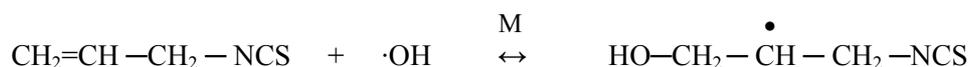


Für die Abschätzung der Gruppen-RGK k^0 (Methode nach *Atkinson*) bedeutet dies, dass k^0 nicht für das „nackte“ Inkrement $\{>\text{C}=\text{C}<\}$ (oder übertragen auf die Inkremente $\{>\text{C}=\text{C}=\text{C}<\}$ oder $\{>\text{C}=\text{C}=\text{O}\}$) definiert werden kann, sondern individuell von der Anzahl der isolierten, konjugierten und kumulierten ungesättigten $\{\text{C}=\text{C}\}$ -Bindungen abhängig ist, die das Molekül enthält sowie von der Identität und Orientierung der Substituenten um dieses Inkrement herum. Weiterhin kann man als Wert für die Substituentenkonstante $F(X)$ für alle diese Inkremente den von *Atkinson* für $F(-\text{C}=\text{C})$ abgeschätzten Wert von ~ 1 annehmen.

Betrachtet man die experimentell für die nicht-aromatischen Isothiocyanatverbindung ermittelten RGK k_{OH} in Verbindung mit den strukturellen Analogien, so lassen sich die für die (Dien-)Alkene und (Hetero-)Alkene postulierten Reaktionsmechanismen auf die Isothiocyanate übertragen. Dabei kann die Reaktion des ·OH-Radikals mit dem Isothiocyanatmolekül ebenfalls über die Bildung eines $\{-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{S}\cdot\}$ -Additionskomplexes eingeleitet werden (Primärreaktion). Damit tritt die für die Thiole und Amine beschriebene Adduktbildung am Heteroatom (N oder S) in den Hintergrund.

Allylisothiocyanat

Zusätzlich zu der für Methyl- und Ethylisothiocyanat beschriebenen Bildung des Additionskomplexes $\{-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{S}\cdot\}$ gibt es für AllylNCS auch die für „gewöhnliche“ Alkene beschriebene Möglichkeit der Bildung eines Additionskomplexes an der $\{\text{CH}_2=\text{CH}-\}$ -Doppelbindung am anderen Ende des Moleküls:



Die Addition an die $\{\text{C}=\text{C}\}$ -Doppelbindung ist für Alkene die dominierende Reaktion. Ausgehend von den grundlegenden organisch-chemischen Prinzipien (analog zu der Markovnikov-Regel für elektrophile Substitutionen) kann die Bildung des stabileren

sekundären Radikals am Molekülende erwartet werden. Untersuchungen der Reaktion von ·OH mit Propen bestätigt diese Vermutung [137]; für die Reaktion von AllylNCS mit ·OH-Radikalen ist dies aber noch zu verifizieren.

Generell findet die Reaktion von ·OH-Radikalen mit Alkenen sehr schnell statt [138]. Die von *Atkinson* ermittelten Gruppen-RGK k^0 für die unterschiedlich substituierten {C=C}-Bindungen spiegeln die große Reaktivität der Alkene wieder. Die Abstraktion von H-Atomen durch ·OH-Radikale kann bei diesem Verbindungstyp bis zu Temperaturen von ≤ 500 K vernachlässigt werden (Beispiele s. Tabelle 5.4).

Für Allylisothiocyanat lässt sich die RGK k_{OH} aus der Additivität der Gruppen-RGK $k_{Add(NCS)}$ und $k_{Add(CH_2=CHR)}$ abschätzen, wobei

$$k_{Add(NCS)}^0 \approx k_{(R-CH_2-NCS)}^0 \approx k_{OH(EtNCS)} = 55,0 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$k_{Add(CH_2=CHR)}^0 = 26,3 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (s. Tab. 5.3)}$$

Daraus ergibt sich:

$$k_{OH(AllylNCS)} \approx k_{Add(NCS)}^0 + k_{Add(CH_2=CHR)}^0 = 81,3 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dieser abgeschätzte Wert liegt im Bereich der experimentell ermittelten RGK k_{OH} ($99,5 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$), wobei noch zu klären ist, ob zwischen dem Inkrement $k_{(R-CH_2-NCS)}^0$ und der tatsächlichen Verbindung mit zwei isolierten Doppelbindungen ein Sprung in der Gruppen-RGK k^0 auftritt bzw. ob $k_{Add(CH_2=CHR)}^0$ in Anbetracht der Substitution mit der {-NCS}-Gruppe am anderen Ende des Moleküls mit einem Wert $26,3 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht zu klein geschätzt ist.

Tab. 5.4:

k_{OH} und k^0 ausgewählter Alkenverbindungen mit isolierten {C=C} Bindungen bei 298 K [139]

ALKEN	Allgemeine Struktur der {C=C} Bindung	Gruppen-RGK k^0 [$*10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{OH} exp. [$*10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
Ethen	$H_2C=CH_2$	8,54	8,54
Propen	$CH_2=CHR$	26,3	26,3
1-Buten (Allylisothiocyanat, $CH_2=CH-CH_2-NCS$)			31,4 (99,5)
2-Methylpropen	$H_2C=CR_2$	51,4	51,4
2-Methyl-1-Buten			60,7
cis-2-Buten	$cis-RCH=CHR$	56,1	56,1
Cyclohepten			74,1
trans-2-Buten	$trans-RCH=CHR$	63,7	63,7
trans-4,4-Dimethyl-2-Penten			54,8
2-Methyl-2-Penten	$RCH=CR_2$	86,9	88,8
α -Pinen			53,2
2,3-Dimethyl-2-Penten	$R_2C=CR_2$	110	108

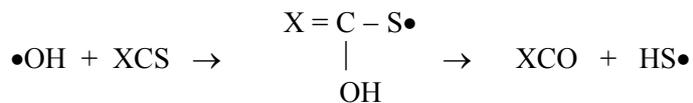
(b) Druckabhängigkeit der ermittelten RGK k_{OH}

Ausgehend von der Annahme, dass zur Reaktivität der Reaktion von $\cdot OH$ -Radikalen mit Isothiocyanatverbindung zu einem großen Teil die Möglichkeit der Bildung des Additionskomplexes an der NCS-Gruppe beiträgt, müsste die RGK k_{OH} mit zunehmenden Druck ansteigen. Dies liegt darin begründet, dass die bei der Adduktbildung vorhandene Überschussenergie durch eine inerte Molekel „M“ (z.B. N_2) aufgenommen werden kann und somit das Addukt nicht gleich wieder in seine Reaktanten $\cdot OH$ und R-NCS zerfällt (siehe auch Kapitel 2.24). Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bei 70 bzw. 700 Torr zeigten in diesem Druckbereich jedoch keine signifikante Unterschiede oder Tendenzen.

(c) Abbauwege / Abbauprodukte

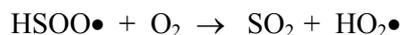
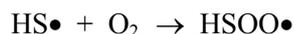
In der Literatur [^{140, 141, 142, 143, 144, 145, 146}] wird beschrieben, dass unter atmosphärischen Bedingungen die Gasphasenreaktion des $\cdot OH$ -Radikals mit schwefel- (Thiolen, Sulfiden, Disulfiden), und stickstoffhaltigen Verbindungen (Aminen), neben der Abstraktion eines Wasserstoffatoms, wenigstens teilweise über die initiale Addition des $\cdot OH$ -Radikals an das S- bzw. N-Atom stattfindet. Nach den Sekundärreaktionen mit O_2/NO_x in der Gasphase kann am Ende der Gasphasenreaktionskette bei schwefelhaltigen Substanzen oft das gasförmige Schwefeldioxid als Abbauprodukt identifiziert werden. In den oben genannten Verbindungen sind Wasserstoffatome direkt an das entsprechende Heteroatom gebunden. So bestehen für diese Verbindungen die beiden Möglichkeiten der Reaktion mit $\cdot OH$ -Radikalen, nämlich die Addition an das Heteroatom oder die Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Im Gegensatz dazu liegen erstens in den betreffenden Isothiocyanatverbindungen keine Wasserstoffatome vor, die direkt an ein Heteroatom der $\{-NCS\}$ -Gruppe gebunden sind und zweitens ist die NCS-Gruppe ein System mit kumulierten Doppelbindungen. Daher lassen sich die in den entsprechenden Literaturstellen postulierten Reaktionsmechanismen nicht direkt auf die untersuchten Isothiocyanatverbindungen übertragen.

Ein potentieller Reaktionsmechanismus lässt sich aus den Ergebnissen der Versuche von Cox und Sheppard [¹⁴⁷] ableiten. Basierend auf ihren Experimenten über die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Schwefelkohlenstoff ($S=C=S$) und Carbonylsulfid ($O=C=S$), deren Struktur über ein der $\{-NCS\}$ -Gruppe vergleichbares Inkrement $\{X=Y=Z\}$ mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Heteroatomen, verbunden über kumulierte Doppelbindungen, aufweist, haben sie den folgenden Mechanismus eines Additionskomplexes formuliert, bei dem $HS\bullet$ als primäres Reaktionsprodukt entsteht:

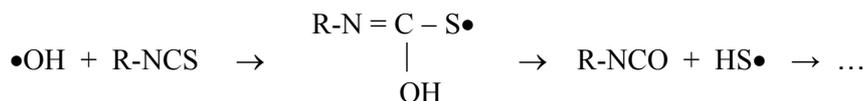


(X = O oder S)

In weiteren Schritten wird dann HS• zu einem großen Teil in SO₂ überführt:



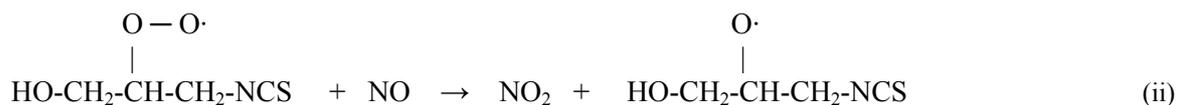
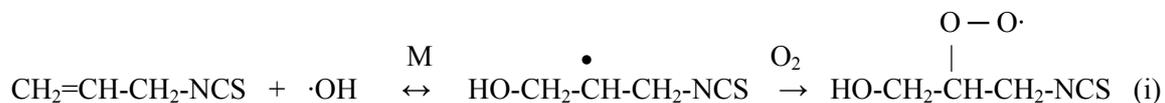
Basierend auf diesem beschriebenen Reaktionsweg lässt sich für die Isothiocyanatverbindungen folgender Initialmechanismus postulieren:



(R = -CH₃ oder -CH₂CH₃ oder -C₆H₅)

Ein Indiz für die mögliche Übertragbarkeit des beschriebenen Reaktionsmechanismus ist der Nachweis von Abbauprodukten. Im Teil 4.2.3 dieser Arbeit wird beschrieben, dass bei den Experimenten mit Phenylisothiocyanat (Ausgangsverbindung) als Abbauprodukte Schwefeldioxid und Phenylisocyanat (PIC) beobachtet worden sind.

Ein weiterer Reaktionsmechanismus lässt sich unter troposphärischen Bedingungen für Allylisothiocyanat unter der Voraussetzung der •OH-Adduktbildung an der {C=C}-Doppelbindung, basierend auf der Reaktion von •OH-Radikalen mit Ethen [¹⁴⁸], postulieren:



Das $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal reagiert mit O_2 weiter zur Formaldehyd (HCHO) und Hydroperoxyradikal ($\text{HO}_2\cdot$):



Diese Mechanismen sind jedoch noch durch Produktanalysen, Isotopenexperimente, FTIR-Messungen etc. zu verifizieren.

(d) Inkrementabschätzung nach der Methode von Atkinson

Wie unter (a) ausgeführt, kann man aufgrund der strukturellen Analogien zu den Verbindungen mit kumulierten bzw. zu den (Dien-)Alkenen mit isolierten Doppelbindungen und den experimentell ermittelten RGK k_{OH} die Inkremente für die R-NCS Verbindungen ableiten. Es ergeben sich danach die folgenden Gruppen-RGK k^0 für die nicht-aromatischen Isothiocyanate unter der Voraussetzung, dass die Adduktbildung am C-Atom der $-\text{NCS}$ -Gruppe bei troposphärischen Verhältnissen die dominierende Reaktion darstellt:

Tab. 5.5:

Verbindung	Allgemeine Struktur der {N=C=S} Bindung	Gruppen-RGK k^0 [*10 ⁻¹² cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	$k_{\text{OH exp.}}$ [*10 ⁻¹² cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹] (Methode Atkinson)
MeNCS	CH ₃ - NCS	12,8	12,8
EtNCS	RCH ₂ - NCS	55,0	55,0
AllylNCS	CH ₂ =CH - CH ₂ -NCS	70,0	99,5

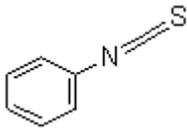
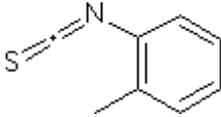
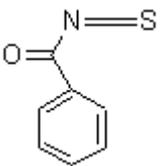
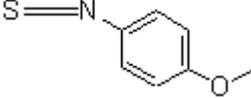
Der Substituentenfaktor $F(X)$ dürfte jeweils, ähnlich der von {C=C} Bindungen, um den Wert 1 herum liegen.

5.3.2 Aromatische Isothiocyanate

(a) Größenordnungen der ermittelten RGK k_{OH} unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionsmechanismen von organischen Verbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen

In Tabelle 5.6 sind die möglichen Reaktionswege der untersuchten AROMATISCHEN Isothiocyanate mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen und die in dieser Arbeit experimentell ermittelten RGK k_{OH} zur Übersicht noch einmal zusammengefasst:

Tab. 5.6:

Verbindung	Strukturformel	Potentielle Reaktionswege RNCS + ·OH	k_{OH} experimentell $*10^{-12}$ [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]
PhNCS		k_{Hetero} , k_{Arom} , $k_{Add\ NCS}$	21,8
2-MePhNCS		k_{Abst} , k_{Hetero} , k_{Arom} , $k_{Add\ NCS}$	29,0
BenzoylNCS		k_{Hetero} , k_{Arom} , $k_{Add\ NCS}$	36,3
4-MeOPhNCS		k_{Abst} , k_{Hetero} , k_{Arom} , $k_{Add\ NCS}$	46,3

Zu erkennen ist, dass die gefundenen RGK k_{OH} , ausgehend von PhNCS bis hin zu 4-MeOPhNCS, in Abhängigkeit von der Substitution bzw. von der Art der Substituenten, ansteigen.

In Tabelle 5.7 werden die ermittelten RGK k_{OH} denen von anderen aromatischen Verbindungen gegenübergestellt.

Tab. 5.7:

Einfach substituierte aromatische Verbindungen	$k_{OH} * 10E-12$ [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	Zweifach substituierte aromatische Verbindungen	$k_{OH} * 10E-12$ [cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]
Nitrobenzol (-I, -M)	0,21	Nitrophenol	0,90
Benzonitril (-I, -M)	0,33	o-Ethyltoluol	12,0
Chlorbenzol (-I, +M)	0,94	o-Xylol	13,4
Benzol	1,20	m-Ethyltoluol	17,1
Toluol (+I)	5,7	m-Xylol	23,5
Ethylbenzol (+I)	7,5	2-MePh-NCS	29,0
Methoxybenzol (-I, +M)	15,7	o-Cresol	37,0
Ph-NCS (-I, +M)	21,8	4-MeOPh-NCS	46,3
Phenol (-I, +M)	28,3	m-Cresol	54,0
Benzoyl-NCS	36,3		
Anilin (+I, +M)	60,0		

Phenylisothiocyanat

Aus Tabelle 5.7 lässt sich ablesen, dass die RGK k_{OH} von PhNCS im Bereich von Methoxybenzol und Phenol liegt. Während für die beiden letztgenannten Verbindungen unter troposphärischen Verhältnissen (Druck, Temperatur) die Addition des $\cdot OH$ -Radikals an den Benzolring den Hauptteil der Reaktivität bezüglich des Angriffs von $\cdot OH$ -Radikalen ausmacht (k_{Arom}) [149], ist dieses für das betreffende Isothiocyanat im Folgenden noch zu diskutieren.

Mit PhNCS gibt es für $\cdot OH$ -Radikale die drei folgenden Reaktionsmöglichkeiten:

- Addition an den aromatischen Ring (k_{Arom})
- Adduktbildung am C-Atom der $\{N=C=S\}$ -Gruppe ($k_{Add\ NCS}$)
- Adduktbildung an einem der Heteroatome (N,S) der $\{N=C=S\}$ -Gruppe (k_{Hetero})

Betrachtet man die Struktur von PhNCS aus dem Blickwinkel von Elektronen-Transfer-Effekten, dem Dipol-Moment und den elektronischen Wechselwirkungen der $\{-NCS\}$ -Gruppe [150], lässt sich vermuten, dass die Addition von $\cdot OH$ -Radikalen an den Benzolring zu vernachlässigen, und damit k_{Arom} relativ klein ist. Nach *Ri* und *Eyring* [151] besitzt die $\{-NCS\}$ -Gruppe in aromatischen Systemen einen $-I$ - und einen $+M$ -Effekt, analog dem von Halogenen, wobei aber der $-I$ -Effekt über den $+M$ -Effekt dominiert. Das bedeutet für den aromatischen Ring, dass alle Kohlenstoffatome eine positive Ladung besitzen. So ist eine elektrophile Substitution am Ring erschwert, es sei denn, dass die reaktive $\{-NCS\}$ -Gruppe vorher angegriffen worden ist. In der Gasphase entspricht der Substitution die Addition des $\cdot OH$ -Radikals an den aromatischen Kern.

Quantitativ soll diese Schlussfolgerung über die Heranziehung der entsprechenden elektrophilen Substituentenkonstanten σ^+ , die erst von *Zetsch*, später dann von *Atkinson* für die Abschätzung der bimolekularen RGK (k_{Arom}) von $\cdot OH$ -Radikalen mit aromatischen Verbindungen benutzt worden sind (s. a. Kapitel 2.3.4.5), belegt werden.

Wie in den vorangegangenen Unterkapiteln (5.3.1, 5.3.2) festgestellt wurde, ist für die nicht-aromatischen Isothiocyanate die Adduktbildung des $\cdot OH$ -Radikals am Kohlenstoffatom der $\{N=C=S\}$ -Gruppe der primäre Reaktionsweg. Daher soll bei der weiteren Betrachtung die Möglichkeit der Adduktbildung (k_{Hetero}) an den beiden Heteroatomen S und N außer Acht gelassen werden. Bei PhNCS müssen daher nur noch k_{Arom} und $k_{Add\ NCS}$ berücksichtigt werden.

Zur Abschätzung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{OH} können die beiden Teilreaktionsgeschwindigkeitskonstanten addiert werden:

$$k_{\text{OH PhNCS}} = k_{\text{Arom}} + k_{\text{Add NCS}} * F(-\text{C}_6\text{H}_5)$$

wobei der Substituentenfaktor $F(-\text{C}_6\text{H}_5) = 1$ ist und damit in den weiteren Berechnungen nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

k_{Arom} ergibt sich wie folgt:

$$k_{\text{Arom}} = 10^{-11,69 - 1,35 * \Sigma \sigma^+}$$

wobei σ^+ die Hammett-Konstanten [152] für die elektrophile Substitution am Aromaten sind. Sie geben an, wie hoch die Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen des Benzolrings sind. Je höher die Dichte (negative Ladung), desto größer die Wahrscheinlichkeit für eine elektrophile Substitution, was in der Gasphase dem Angriff eines elektronensuchenden $\cdot\text{OH}$ -Radikals entspricht. Für den Substituenten ($-\text{NCS}$) ist $\sigma_{\text{para}}^+ = \sigma_{\text{meta}}^+ = 0,38$ [153]; da $\sigma_{\text{para}}^+ = \sigma_{\text{meta}}^+$ für das Wasserstoffatom gleich Null ist, beträgt damit auch $\Sigma\sigma^+ = 0,38$. Damit folgt:

$$\begin{aligned} k_{\text{Arom}} &= 10^{-11,69 - 1,35 * 0,38} \\ k_{\text{Arom}} &= 0,63 * 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

Zusammen mit der experimentell ermittelten RGK $k_{\text{OH PhNCS exp.}}$ von $21,8 * 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} k_{\text{Ph-NCS}} &= k_{\text{OH PhNCS exp.}} - k_{\text{Arom}} \\ k_{\text{Ph-NCS}} &= 21,8 * 10^{-12} - 0,63 * 10^{-12} \end{aligned}$$

$$\underline{k_{\text{Ph-NCS}} = 21,2 * 10^{-12} \text{ [cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]}}$$

Resultat: Sowohl die theoretischen Betrachtungen als auch die Abschätzung lassen schlussfolgern, dass die Adduktbildung $\{-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{S}\bullet\}$ die dominierende Initialreaktion des Angriffs von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen auf PhNCS ist; die Addition von $\cdot\text{OH}$ an den Benzolring ist zu vernachlässigen.

2-Methylphenylisothiocyanat, 4-Methoxyphenylisothiocyanat

Als mögliche Reaktionswege mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen kommen für diese Verbindungen die folgenden Mechanismen in Betracht:

- Addition an den aromatischen Ring (k_{Arom})
- Adduktbildung am C-Atom der $\{\text{N}=\text{C}=\text{S}\}$ -Gruppe ($k_{\text{Add NCS}}$)
- Adduktbildung mit einem der Heteroatome (N,S) der $\{\text{N}=\text{C}=\text{S}\}$ -Gruppe (k_{Hetero})
- H-Abstraktion (nicht bei BenzoylNCS) (k_{Abst})

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass die ermittelten RGK k_{OH} von PhNCS (21,8) über 2-MePhNCS (29,0) und BenzoylNCS (36,3) bis hin zu 4-MeOPhNCS (46,3) ansteigen. Unter der Annahme, dass für die aromatischen Isothiocyanate der Anteil von $k_{\text{Add NCS}}$ ($=21,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$) konstant bleibt und k_{Hetero} zu vernachlässigen ist, kommt hier der kleine Anteil für die Abstraktion von Wasserstoffatomen (k_{Abst}) von den Substituenten $\{-\text{CH}_3\}$ bei 2-MePhNCS) bzw. $\{-\text{OCH}_3\}$ bei 4-MeOPhNCS hinzu. Den größten Anteil hat jedoch der Einfluss der o. g. Substituenten auf den aromatischen Kern (Elektronen-Transfer-Effekte, Dipol-Momente, elektronische Wechselwirkungen). Diesen Einfluss erkennt man auch im Vergleich mit den unterschiedlichen RGK k_{OH} der aromatischen Verbindungen Toluol (Substituent: $-\text{CH}_3$ /RGK $k_{\text{OH}} = 5,7$) und Methoxybenzol (Substituent: $-\text{OCH}_3$ /RGK $k_{\text{OH}} = 15,9$). Quantitativ wird dieser Einfluss durch die Größenordnung der elektrophilen Substituentenkonstanten (σ^+) wiedergegeben:

Tab. 5.8: elektrophile Substituentenkonstanten (σ^+)

Substituent	σ^+ meta	σ^+ para = ortho
Methyl (-CH ₃)	- 0,066	- 0,311
Methoxy (-OCH ₃)	0,047	- 0,778
Isothiocyanato (-NCS)	0,38	0,38

Diese Größen bzw. deren Summen gehen in die Formel zur Abschätzung von k_{Arom} ein. Je negativer $\Sigma\sigma^+$ desto größer k_{Arom} . Über die Betrachtung der Hammet-Konstanten lässt sich bereits der Unterschied in den RGK k_{OH} nachvollziehen.

Auf Basis dieser Konstanten und des für ($k_{\text{Add NCS}}$) ermittelten Wertes sollen nun über Inkrementrechnungen nach der Methode von *Atkinson* die RGK k_{OH} für 2-MePhNCS und 4-MeOPhNCS abgeschätzt werden. In der Tabelle 5.9 sind dann die experimentell ermittelten RGK k_{OH} den abgeschätzten RGK k_{OH} gegenübergestellt.

2-MePhNCS

$$\begin{aligned}
 k_{\text{OH } 2\text{-MePhNCS}} \text{ geschätzt} &= k_{\text{Abst}} + k_{\text{Add NCS}} + k_{\text{Arom}} \\
 &= k_{\text{prim}}^0 \cdot F(-\text{C}_6\text{H}_5) + k_{\text{Add NCS}} \cdot F(-\text{C}_6\text{H}_5) + (10^{-11,69 - 1,35 \cdot \Sigma \sigma^+}) \\
 &\hspace{15em} (\Sigma \sigma^+ = 0,069) \\
 &= 0,144 \cdot 1,0 + 21,2 \cdot 1,0 + 1,65 \\
 &= \underline{\underline{23,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}}} \text{ (exp.: } 29,0 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}])
 \end{aligned}$$

4-MeOPhNCS

$$\begin{aligned}
 k_{\text{OH } 4\text{-MeOPhNCS}} \text{ geschätzt} &= k_{\text{Abst}} + k_{\text{Add NCS}} + k_{\text{Arom}} \\
 &= k_{\text{prim}}^0 \cdot F(-\text{O}-) + k_{\text{Add NCS}} \cdot F(-\text{C}_6\text{H}_5) + (10^{-11,69 - 1,35 \cdot \Sigma \sigma^+}) \\
 &\hspace{15em} (\Sigma \sigma^+ = -0,398) \\
 &= 0,144 \cdot 6,1 + 21,2 \cdot 1,0 + 7,0 \\
 &= \underline{\underline{29,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}}} \text{ (exp.: } 46,3 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}])
 \end{aligned}$$

Tab. 5.9: Vergleich experimentell ermittelte vs. abgeschätzte k_{OH}

Verbindung	$k_{\text{OH}} \text{ experimentell}$ * $10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$k_{\text{OH}} \text{ geschätzt}$ * $10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ (Methode Atkinson)
PhNCS	21,8	1)
2-MePhNCS	29,0	23,0
BenzoylNCS	36,3	2)
4-MeOPhNCS	46,3	29,1

1) = $k_{\text{OH}} \text{ experimentell}$ als Basis für die Berechnung des Inkrements $k_{\text{Add NCS}}$ benutzt.

2) = Abschätzung mit den vorhandenen Daten nicht möglich.

Zu erkennen ist, dass die Tendenz der Zunahme der RGK k_{OH} den theoretischen Voraussagen entspricht, die Größenordnungen der Sprünge zwischen den abgeschätzten RGK k_{OH} aber nicht so groß wie die bei den experimentell ermittelten sind.

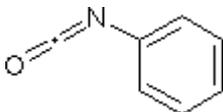
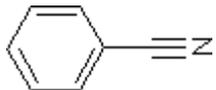
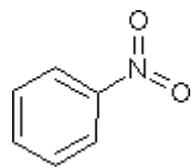
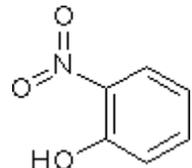
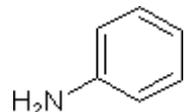
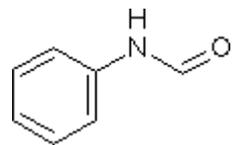
Benzoylisothiocyanat

Für Benzoylisothiocyanat lassen sich die für die anderen aromatischen Isothiocyanatverbindungen durchgeführten Diskussionen nicht entsprechend führen. Bedingt durch den hier nicht abschätzbaren Einfluss der $\{\text{C}(\text{O})\text{-NCS}\}$ -Gruppe auf den aromatischen Kern bzw. durch die nicht mögliche Einschätzung der Wechselwirkungen zwischen der $\{\text{-C}(\text{O})\}$ - und der $\{\text{-NCS}\}$ -Gruppe könnten entsprechende Aussagen nur unter großem Vorbehalt gemacht werden; entsprechende Berechnungen sind aufgrund der fehlenden Inkremente nicht möglich.

(b) *Abbauprodukte*

In Kapitel 4.2 wurden Versuche zur Bestimmung von Abbauprodukten durchgeführt. Als Ausgangsverbindung wurde jeweils Phenylisothiocyanat eingesetzt. Als Methoden zur Bestimmung der Produkte wurden MS, GC/MS und GC/FTIR verwendet. Die identifizierten Abbauprodukte sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

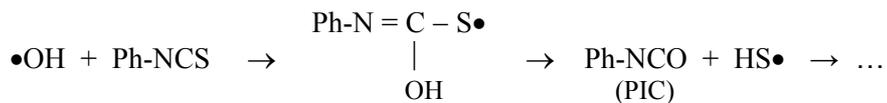
Tab. 5.10: Identifizierte Abbauprodukte

Verbindung	Strukturformel	Summenformel	% des Totalionenstroms (MS)
Phenylisocyanat (PIC)		C ₇ H ₅ NO	20,2 (KFS ext.) 8,6 (KFS int)
Benzonitril		C ₇ H ₅ N	1,3 (KFS ext.)
Nitrobenzol		C ₆ H ₅ NO ₂	2,1 (KFS ext.)
2-Nitrophenol		C ₆ H ₅ NO ₃	7,4 (KFS ext.)
Phenylamin (Anilin)		C ₆ H ₇ N	12,5 (KFS int)
N-Phenylformamid (Formanilid)		C ₇ H ₇ NO	41,9 (KFS int)
Schwefeldioxid	O=S=O	SO ₂	-

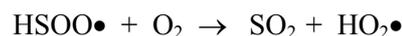
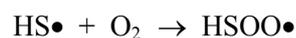
Bei den gefundenen aromatischen Abbauprodukten ist auffällig, dass es nur bei einem (von insgesamt 6 identifizierten) zu einer Addition einer $\cdot\text{OH}$ -Gruppe an den Benzolring gekommen ist (2-Nitrophenol). Dies bestätigt die Theorie, dass aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der $\{-\text{N}=\text{C}=\text{S}\}$ -Gruppe die Addition von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen an den aromatischen Kern erschwert bzw. ohne vorherigen Angriff auf die $\{-\text{NCS}\}$ -Gruppe nicht möglich ist.

Wie die Auswertung des Totalionenstroms zeigt, haben Phenylisocyanat (PIC) mit 20,2% und N-Phenylformamid mit 41,9% den größten Anteil an den identifizierten Verbindungen. PIC wurde dabei sowohl mit der Versuchsanordnung des internen als auch mit der des externen Kühlfallensystem nachgewiesen. Als anorganisches Abbauprodukt konnte Schwefeldioxid identifiziert werden. Des Weiteren wurden in den Gaschromatogrammen einige andere, durch GC/MS und GC/FTIR aber nicht identifizierbare Verbindungen, entdeckt.

Der Mechanismus der Bildung von PIC aus PhNCS lässt sich aus dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Reaktionsmechanismus (*Cox und Sheppard*) ableiten.



$\text{HS}\bullet$ wird dann in weiteren Schritten zu einem großen Teil in SO_2 überführt:



Über die Mechanismen der Bildung der anderen Produkte, über Sekundärreaktionen in der Gasphase und/oder Oberflächenreaktionen lässt sich an dieser Stelle nur spekulieren. Dieses muss in weiteren Arbeiten mit spezifischeren Methoden (Isotopenmarkierung, Gasphasen-FTIR u.a.) verifiziert werden.

6. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (RGK k_{OH}) der Reaktion einer Reihe von ausgesuchten Isothiocyanatverbindungen (R-NCS) mit Hydroxylradikalen unter troposphärischen Bedingungen sowie deren daraus berechneten Lebensdauern τ bzw. Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$. Aus den experimentell bestimmten RGK k_{OH} sollten weiterhin die für eine (rechnerische) Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Verbindungsklasse notwendigen Inkremente bestimmt und Schlussfolgerungen hinsichtlich potentieller Reaktionsmechanismen mit $\cdot OH$ -Radikalen diskutiert werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung der bei den Reaktionen gebildeten Abbauprodukte.

Die Untersuchungen wurden in einem Gasphasen-massenspektrometrischen System durchgeführt, dessen Hauptkomponenten ein 20 l Glasreaktor und ein online-gekoppeltes Massenspektrometer sind. Nach Zugabe der jeweiligen Testverbindung (R-NCS), einer Referenzverbindung, eines inerten Standards, Stickoxiden (NO_x), Wasser und synthetischer Luft wurde das Gemisch im Reaktor mit einer Quecksilberhochdrucklampe ($\lambda > 290$ nm) bestrahlt. Die für den Abbau der Substanzen notwendigen $\cdot OH$ -Radikale wurden dabei durch die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) erzeugt, die sich im Reaktorsystem sowohl durch homogene Gasphasenreaktionen als auch durch heterogene Wandreaktionen bildet.

Die RGK k_{OH} sind über eine Relativmethode bestimmt worden, bei der die Abnahme der untersuchten Testverbindung (R-NCS) relativ zur Abnahme einer organischen Referenzverbindung mit bekannter RGK k_{OH} gemessen wird.

Als analytische Methoden zur Konzentrationsbestimmung der Test- und Referenzverbindung sowie des inerten Standards kamen die online-gekoppelte Massenspektrometrie und die Gaschromatographie zum Einsatz. Durch Kontrollexperimente wurde abgesichert, dass der Abbau der Test- und Referenzverbindungen ausschließlich durch die Reaktion mit $\cdot OH$ -Radikalen und nicht durch Konkurrenzreaktionen, wie z.B. durch die Reaktion mit anderen reaktiven Spezies oder Direktphotolyse, stattgefunden haben.

Für die Identifizierung der (organischen) Abbauprodukte der Reaktion von $\cdot OH$ -Radikalen mit Phenylisothiocyanat ist die Smogkammer nach Ende der Bestrahlung über ein Kühlfallensystem evakuiert worden. Die dann im Kühlfallensystem zurückgehaltenen „Rückstände“ wurden in einem organischen Lösungsmittel aufgenommen, getrocknet,

aufkonzentriert und anschließend einer GC/MS- sowie einer GC/FTIR-Analyse unterworfen. Zusätzlich ist die oben beschriebene Aufarbeitungsmethode und anschließende Analytik auch für die Verbindungen verwendet worden, die nach Ende des Versuchs an den in den Reaktor hineinragenden Kühlfinger der Quecksilberhochdrucklampe zurückgeblieben sind.

Die sich ergebenden Spektren wurden mittels eines Computer-Vergleichs mit Spektren einer Datenbank (Massenspektroskopie) oder durch Vergleich mit Spektren aus Handbüchern (FT-Infrarot-Spektroskopie) ausgewertet und zugeordnet. Die vermutete Entstehung des gasförmigen Abbauproduktes Schwefeldioxid konnte durch Registrierung der dafür typischen MS-Fragmente mit Hilfe des online-gekoppelten Massenspektrometers während der Bestrahlungsversuche nachgewiesen werden.

Folgende Ergebnisse wurden im Einzelnen erzielt:

- **Geschwindigkeitskonstanten (RGK k_{OH}) und troposphärische Lebensdauern**

Tab. 6.1:

R-NCS	k_{OH} experimentell * 10^{-12} [$\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Lebensdauer, τ [Std.]	Halbwertszeit, $t_{1/2}$ [Std.]
MeNCS	12,8	28,0	18,8
PhNCS	21,8	15,9	11,0
2-MePhNCS	29,0	12,0	8,3
BenzoylNCS	36,3	9,5	6,6
4-MeOPhNCS	46,3	7,5	5,2
EtNCS	55,0	6,3	4,3
AllylNCS	99,5	3,5	2,4

- **Reaktionsmechanismen**

(a) *EtNCS, MeNCS, AllylNCS*

Aus den Größenordnungen der für die beiden erstgenannten nicht-aromatischen Isothiocyanatverbindung ermittelten RGK k_{OH} in Verbindung mit Schlussfolgerungen aus strukturellen Analogien zu Verbindungen mit ähnlichen Molekülstrukturen (Dien-Alkene, Hetero-Alkene) kann geschlossen werden, dass die Reaktion des $\cdot\text{OH}$ -Radikals mit dem Isothiocyanatmolekül über die Bildung eines $\{-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{S}\cdot\}$ -Additionskomplexes eingeleitet wird (Initialschritt) und damit zum Hauptteil der Reaktivität dieser Verbindungen mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen beiträgt. Die ebenfalls denkbare $\cdot\text{OH}$ -Adduktbildung am Heteroatom (N

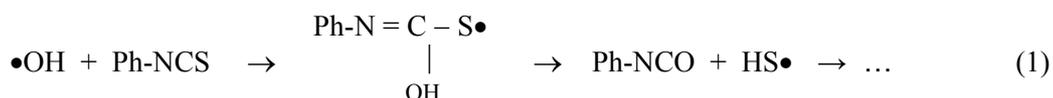
oder S) ist dagegen weniger wahrscheinlich; die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Alkylrest der Verbindung ist zu vernachlässigen.

Für die $\cdot\text{OH}$ -Reaktivität von AllylNCS kommt noch die Möglichkeit der Bildung eines Additionskomplexes an der $\{\text{C}=\text{C}\}$ -Bindung am anderen Ende des Moleküls hinzu. Dieses belegt auch die Größenordnung der RGK k_{OH} : Mit $99,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Mol.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ weist AllylNCS die größte RGK k_{OH} aller untersuchten Isothiocyanate auf.

(b) PhNCS, 2-MePhNCS, BenzoylNCS, 4-MeOPhNCS

Für die aromatischen Isothiocyanatverbindungen trägt ebenfalls die initiale Bildung eines $\{-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-\text{S}\cdot\}$ -Additionskomplex als Hauptteil zur Größenordnung der RGK k_{OH} bei. Die Addition des $\cdot\text{OH}$ -Radikals an den aromatischen Kern ist aufgrund der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen der $\{-\text{NCS}\}$ Gruppe mit dem Ring erschwert; diese Feststellung konnte auch durch die Auswertung der Abbauprodukte bestätigt werden. Mit zunehmender bzw. geänderter Substitution (2-Methyl-, Benzoyl-, 4-Methoxy-) und den Einfluss dieser Substituenten (negativere Ladungsverteilung an den Kohlenstoffatomen des Kerns) nimmt jedoch auch die Reaktivität hinsichtlich der Addition von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen an den aromatischen Ring zu. Dies manifestiert sich in den von PhNCS bis 4-MeOPhNCS ansteigenden RGK k_{OH} . Wie bei den nicht-aromatischen RNCS-Verbindungen ist die potentielle $\cdot\text{OH}$ -Adduktbildung am Heteroatom (N oder S) dagegen weniger wahrscheinlich; die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom den Alkylresten der Verbindungen (2-MePhNCS, 4-MeOPhNCS) ist wiederum zu vernachlässigen.

Die Entstehung von Schwefeldioxid aus der Reaktion von PhNCS mit Hydroxylradikalen kann aus der von *Cox und Sheppard* postulierten Reaktion abgeleitet werden, die gleichzeitig auch die Bildung des gefundenen Abbauprodukts Phenylisocyanat (PhNCO) erklärt:



• **Methode nach Atkinson zur Abschätzung der RGK k_{OH} :**

Bestimmung der Inkremente

Aus den strukturellen Analogien zu Verbindungen mit kumulierten bzw. zu den (Dien-)Alkenen mit isolierten Doppelbindungen und den experimentell ermittelten RGK k_{OH} für die Isothiocyanate wurden die Inkremente für die R-NCS Verbindungen abgeleitet. Es ergeben sich danach die folgenden Gruppen-RGK k^0 und Substituentenfaktoren $F(X)$ für Isothiocyanatverbindungen:

Tab. 6.2:

Allgemeine Struktur der {N=C=S} Bindung	Gruppen-RGK k^0 [* 10 ⁻¹² cm ³ Mol. ⁻¹ s ⁻¹]	F(X)
CH ₃ - NCS	12,8	~ 1
RCH ₂ - NCS	55,0	~ 1
CH ₂ =CH - CH ₂ - NCS	70,0	~ 1
C ₆ H ₍₀₋₅₎ X ₍₀₋₅₎ -NCS	21,2	~ 1

X = Substituent(en) am aromatischen Ring

• **Abbauprodukte**

Zur Identifizierung von Abbauprodukten ist als Ausgangsverbindung exemplarisch Phenylisothiocyanat eingesetzt worden. Mittels GC/MS und GC/FTIR konnten folgende Verbindungen identifiziert werden:

- Phenylisocyanat
- Benzonitril
- Nitrobenzol
- 2-Nitrophenol
- Phenylamin
- N-Phenylformamid
- Schwefeldioxid

Die gefundenen Produkte (mit Ausnahme von Nitrophenol) zeigen, dass der aromatische Kern hinsichtlich seiner Substitution mit Wasserstoffatomen unverändert bleibt, d.h. überwiegend keine Addition eines ·OH-Radikals stattgefunden hat. Die Reaktion und die Bildung der Abbauprodukte verläuft vermutlich primär über den Angriff des ·OH-Radikals an die reaktive {NCS-}-Gruppe (Primärreaktion) und anschließend über Folgereaktionen mit NO/O₂ (Sekundärreaktionen).

7. Literaturverzeichnis

1. Methods of the Ecotoxicological Evaluation of Chemicals. Photodegradation in the Gas Phase. Volume 6: OH Reaction Rate Constants and Tropospheric Lifetimes of Selected Environmental Chemicals. Report 1980-1983. Kernforschungsanlage Jülich GmbH – Projektträger Umweltchemikalien, K.H. Becker et al. (Hrsg.), Jülich, November 1984 (1984)
2. Graedel, T. E.: Chemical Compounds in the Atmosphere. Academic Press (1978)
3. Ullmann 1974-1983: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, S. 154-159 (1983)
4. Bradsher, C. L. et al., J. Am. Soc., 80, S. 414-417 (1958)
5. Martin, H., Worthing, C. R.: Pesticide Manuel, 5th. Ed., Br. Crop. Prot. Coun., S. 360 (1977)
6. Reid, E. E.: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol. VI, Chem. Publ., New York, S. 114-125 (1966)
7. Reid, E. E.: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol. VI, Chem. Publ., New York, S. 68-77 (1966)
8. The chemistry of cyanates and their thio derivatives, Part 1. Saul Patai (Hrsg.), John Wiley & Sons (1977)
9. Kleidernigg, O. P., Lindner, W.: GIT Spezial – Chromatographie 1/95, S. 42-44 (1995)
10. Nakajima, Miki et al.: Inhibition and Inactivation of Human Cytochrome P450 Isoforms by Phenylethyl Isothiocyanate. Division of Drug Metabolism, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University, Kanazawa, Japan. In: Metabolism and Disposition. Vol. 29, 8, S. 1110-1113 (2001)
11. Internet Webseite: <http://www.clinicaltrials.gov/ct/show/NCT00005883>
12. Wood, J. L. in: Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives. A. A. Newman (Hrsg.), Academic Press, London – New York, S. 210-211 (1975)
13. Kühn, R., Birett, K.: Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe: Methylisothiocyanat, M 45. W. Dummer (Hrsg.), Vlg. Moderne Industrie, München (1980)
14. Richter, G.: Contact Dermatitis 6, S. 183-186. Zitiert in: Datenbankausdruck DIMDI-RTECS-Medlars 2 (1980)
15. Sharma, K. et al.: Br. Med. J. (Clinical Research) 283, S. 18-19. Zitiert in: DIMDI-RTECS (1981)
16. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, Vol. II, PA 9 625 000, S. 48 (1980)

17. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, Vol. I, NX 8 225 000, S. 825 (1980)
18. Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. VCH-Verlag, S. 710-712 (1988)
19. Finlayson, B. J. und Pitts, J.N.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. Wiley-Interscience, New York (1986)
20. Moore, W. und Hummel, D.: Physikalische Chemie. 4. Auflage, Walter de Gruyter Verlag Berlin-New York (1986)
21. Chamberlain, J. W.: Theory of planetary atmospheres. Academic Press, New York (1978)
22. Finlayson, B. J. und Pitts, J. N.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. Wiley-Interscience, New York (1986)
23. Kuhn, W. R.: Photochemistry, composition, and climate. In: Levine, J.S. (Hrsg.): The photochemistry of atmospheres. S. 129-163. Academic Press, Ann Arbor (1985)
24. Thompson, R. W. et al.: Sensitivity of tropospheric oxidants to global Chemical and climate change. Atmos. Environ., 23, S. 519 (1989)
25. GMELIN. Sauerstoff. 8. Auflage, S. 2527-2573 (1969)
26. Schutz der Erde. Dritter Bericht der Enquete-Kommission „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages, Band 1. Economica, Bonn (1991)
27. Bates, D. R. und Witherspoon, A. E.: The Photochemistry of some minor constituents of the earth's atmosphere (CO_2 , CO , CH_4 , N_2O). Mon. Notic. Roy. Astron. Soc., 112, S. 101 (1952)
28. Weinstock, B.: Carbon Monoxide: residence time in the atmosphere. Science, 166, S. 224 (1969)
29. Levy, H. II.: Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. Science, 173, S. 141 (1971)
30. Greiner, N. R.: Hydroxyl-radical kinetics by kinetic spectroscopy. I. Reactions with H_2 , CO and CH_4 at 300°K . J. Chem. Phys., 46, S. 2795 (1967A)
31. Greiner, N. R.: Hydroxyl-radical kinetics by kinetic spectroscopy. I. Reactions with C_2H_6 , C_3H_8 , and iso- C_4H_{10} at 300°K . J. Chem. Phys., 46, S. 3389 (1967B)
32. Atkinson, R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical constants for organic chemicals. Environ. Tox. Chem., 7, S. 435 (1988)
33. Zetsch, C.: Predicting the abiotic degradability of organic chemicals in the atmosphere by OH using structure reactivity relation. In: K. Christiansen, B. Koch und F. Bro Rasmussen (Hrsg.): Chemicals in the environment. Symposium Proceedings. Lyngby, Dänemark, S. 302 (1982)
34. Wang, C. C.: Measurement of hydroxyl concentrations in air using a tuneable uv laser beam. Phys. Rev. Lett., 32, S. 349 (1974)

35. Davis, D. D. et al.: Direct measurements of natural tropospheric levels of OH via aircraft born tuneable dye laser. *Geophys. Res. Lett.*, 3, S. 331 (1976)
36. Perner, D. et al.: OH-radicals in the lower troposphere. *Geophys. Rev. Lett.*, 3, S. 466 (1976)
37. Cox, R. A. und Wuebbles, D.: Halocarbon ozone depletion and global warming potentials. In: *Scientific Assessment of Stratospheric Ozone (WMO-Report 20)*, 1989 (Vol. 1), US-Government Printing Office, Washington D.C., S. 401 (1990)
38. Finlayson, B. J. und Pitts, J. N.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley-Interscience, New York (1986)
39. Schurath, U.: Our understanding of ozone photolysis in the troposphere. In: *Chemistry related to tropospheric ozone, Workshop in Köln 1985, Commission of the European Communities*, S. 29-33 (1986)
40. Warnek, P.: *Chemistry of the natural atmosphere*. (2. Aufl.). Clarendon Press, San Diego (1988)
41. Calvert, J. G. und Stockwell, W. R.: Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 428A (1983)
42. Liu, S. C. et al.: Oxidizing capacity of the atmosphere. In: Rowland, F.S. und Isaken, I. S. A. (Hrsg.). *Phys. Chem. Earth Sci. Res. Rep. (Changing Atmos.)*, Band 7, S. 219-232 (1988)
43. Calvert, J. G.: The chemistry of the polluted troposphere. In: H.W. Georgii und W. Jaeschke (Hrsg.), *Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere (NATO Advanced Study Institutes Series C, Band 96)*, S. 425 (1982)
44. BUA-Stoffbericht 100: OH-Radikale in der Troposphäre - Konzentration und Auswirkung. Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker, S. Hirzel Verlagsgesellschaft, S. 9 (1993)
45. Sabljic, A. und Güsten, H.: Predicting the night-time NO₃ radical reactivity in the troposphere. *Atmos. Environ.*, 24A, 73 (1990)
46. Russel, A. G.: On some aspects of night time atmospheric chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 20, S. 1167 (1986)
47. Lu, Y. und Khalil, A. K.: Tropospheric OH: model calculations of spatial, temporal, and secular variations. *Chemosphere*, 23, S. 397 (1991)
48. Khalil, M. A. und Rasmussen, R. A.: Carbon monoxide in the earth's atmosphere: increasing trend. *Science*, 224, S. 54 (1984)
49. Crutzen, P. J.: Methane's sinks and sources. *Nature*, 350, S. 389 (1991)
50. *Schutz der Erde. Dritter Bericht der Enquete-Kommission „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre“ des Deutschen Bundestages*, Band 1. Economica, Bonn (1991)
51. Atkinson, R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical constants for organic chemicals. *Environ. Tox. Chem.*, 7, S. 435 (1988)

52. Cox, R. A. und Sheppard, D.: *Nature*, 284 (1980)
53. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 86, S. 69 (1986)
54. Wayne, R. P. et al.: The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmos. Environ. (Special issue)*, 25A, S.1 (1991)
55. Mill, T.: Structure-activity relationships for photooxidation processes in the environment. *Environ. Tox. Chem.*, 8, S. 31 (1989)
56. Finlayson, B. J. und Pitts, J. N.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. Wiley-Interscience, New York (1986)
57. Jacob, D. J. et al.: Least independent variables method for simulation of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.*, 94, S. 8497 (1989)
58. Warnek, P.: *Chemistry of the natural atmosphere (2. Aufl.)*. Clarendon Press, San Diego (1988)
59. Atkinson, R.: Gas-phase-tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.*, 24A, S.1 (1990)
60. Altshuler, A. P.: Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere. *J. Atm. Chem.*, 12, S.19 (1991)
61. Dumdei, B. E.: Toluene degradation product in simulated atmospheric conditions. *Nature*, 311, S. 248 (1984)
62. Shepson, P. B. et al.: Ring fragmentation reactions on the photooxidation of toluene and o-xylene. *J. Phys. Chem.*, 88, S. 4122 (1984)
63. Graedel, T. E.: *Chemical compounds in the atmosphere*. Academic Press, New York (1978)
64. Atkinson, R.: Gas-phase-tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmos. Environ.*, 24A (1990)
65. Becker, K. H. et al.: Methods of the Ecotoxicological evaluation of chemicals (Vol. 6), Photochemical degradation in the gas phase: OH Reaction rate constants and tropospheric life times of selected environmental chemicals 1980-1983 (Jül-Spez-279) Kernforschungsanlage Jülich (1984)
66. Crosley, D. R. und Joell, J.M. (Hrsg.): Future directions for H_xO_y detection (NASA Conference Publication 2448). NASA, Washington (1986)
67. Comes, F. J. und Höfken, K.D. (Hrsg.): *Atmosphärisches OH*. Gesellschaft für Strahlenforschung, BPT-Bericht 7/87, München (1987)
68. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 1* (1989)
69. Atkinson, R. et al.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Adv. Photochem.*, 11, S. 375 (1979)

70. Zetsch, C.: Gepulste Vakuum-UV-Photolyse mit Resonanzfluoreszenz-Nachweis von OH als Testmethode troposphärischen Reaktionsverhaltens von Chemikalien. In: Prüfmethode und Bewertungsverfahren zur Bestimmung des photochemischen Abbauverhaltens von chemischen Substanzen, S. 149. Umweltbundesamt und Fraunhofer-Gesellschaft, Berlin und Münster (1981)
71. Wu, C. H. et al.: Hydroxyl radical measurements in a photochemical reactor by laser-induced fluorescence. *Int. J. Chem. Kinet.*, S. 765 (1976)
72. Greiner, N. R.: Hydroxyl-radical kinetics by kinetic spectroscopy. I. Reactions with H₂, CO and CH₄ at 300°K. *J. Chem. Phys.*, 46, S. 2795 (1967)
73. Morris, E. D., Stedman, D. H. Jr., Niki, H.: Mass spectrometric study of the reactions of the hydroxyl radical with ethylene, propylene, and acetaldehyde in a discharge-flow system. *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, S. 3570 (1971)
74. Howard, C. J. und Evenson, K. M.: Rate constants for the reaction of OH with CH₄ and fluorine, chlorine, and bromine substituted methanes at 296 K. *J. Chem. Phys.*, 64, S. 1976 (1976)
75. Westenberg, A. A. and de Haas, N.: Quantitative ESR Measurements of gas-phase H and OH concentrations in the H-NO₂ reaction. *J. Chem. Phys.*, 43, S. 1550 (1965)
76. Harker, A. B. und Burton, C. S.: A study of the mechanism and kinetics of the reaction of O(³P) atoms with propane. *Int. J. Chem. Kin.*, 7, S. 907 (1975)
77. Behnke, W. et al.: A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols. *Atm. Environ.*, 22, S. 1113 (1988)
78. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 1 (1989)
79. Güsten, Hans et al.: Eine Voraussagemethode zum abiotischen Abbauverhalten von organischen Chemikalien in der Umwelt. *Naturwissenschaften* 73, S. 129-135 (1986)
80. Heicklen, J.: The correlation of rate coefficients for H-atom abstraction by HO radicals with C-H bond dissociation enthalpies. *Int. J. Chem. Kinetics*, 13, S. 651-665 (1981)
81. Parlar, Harun et al.: Relationship between the OH radical rate constants of organic compounds in the gas phase and their chemical shifts in ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy. *Chemosphere*, Vol. 15, No. 8, S. 971-980 (1986)
82. Atkinson, R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical constants for organic chemicals. *Environ. Tox. Chem.*, 7, S. 435 (1988)
83. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 1 (1989)
84. Mill, T.: Structure-activity relationships for photo oxidation processes in the environment. *Environ. Tox. Chem.*, 8, S. 31 (1989)
85. Chapmann, N. B. und Shorter, J. (Hrsg.): *Correlation Analysis in Chemistry*. Plenum Press, New York (1978)

86. Atkinson, R. et al.: Atmospheric gas phase loss processes for chlorobenzene, benzotrifluoride, and 4-chlorobenzotrifluoride, and generalization of predictive techniques for atmospheric lifetimes of aromatic compounds. Arch. Environ. Contam. Toxicol, 14, S. 417 (1985)
87. Davenport, J. E. et al.: Development and evaluation of a tiered test system for photochemical degradability of new chemicals in the atmosphere phase I. Part 3: Protocol for measuring the half-life of a chemical in air. Umweltbundesamt, Berlin, (1984)
88. Atkinson, R. et al.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III. J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, S. 881 (1989)
89. Atkinson, R.: Estimation of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000 K. Int. J. Chem. Kin., 18, S. 555 (1986)
90. Internet Webseite: <http://www.syrres.com/esc/aop.htm>
91. Meylan, W. M. und Howard, P. H.: Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. Chemosphere 26, S. 2293-99 (1993)
92. Mill, T.: Structure-activity relationships for photo oxidation processes in the environment. Environ. Tox. Chem., 8, S. 31 (1989)
93. Davenport, J. E. et al.: Development and evaluation of a tiered test system for photochemical degradability of new chemicals in the atmosphere phase I. Part 4: Comparative evaluation of techniques for measuring chemical lifetimes in air. Umweltbundesamt, Berlin (1984)
94. Wallington, T. J. et al.: Correlation between gas-phase and solution phase reactivities of hydroxyl radicals toward saturated organic compounds. J. Phys. Chem., 92, S. 5024-5028 (1988)
95. Buxton, G. V. et al.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, S. 513 (1988)
96. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 1 (1989)
97. Walling, C.: Fenton's reagent revisited. Acc. Chem. Res., 8, S. 125 (1975)
98. Klöppfer, W., Kaufmann, G. und Frank, R.: Phototransformation of air pollutants: Rapid test for the determination of k_{OH} . Z. Naturforsch., 40a, S. 686 (1985)
99. Dilling, W. L. et al.: Organic photochemistry. 20. A method for estimating gas-phase rate constants for reactions of hydroxyl radicals with organic compounds from their relative rates of reaction with hydrogen peroxide under photolysis in 1,1,2-trichlorotrifluoroethane solution. Environ. Sci. Technol., 22, S. 144 (1988)

100. Klöppfer, W. und Frank, R.: Estimation method for OH-reactivity (air) by condensed-phase measurements. In: OECD-Test guideline on photochemical oxidative degradation in the atmosphere (1st draft), Umweltbundesamt, Berlin, S. 82-93 (1986)
101. OECD Environment Monographs: The rate of photochemical transformation of gaseous organic compounds in air under tropospheric conditions., No. 61 (1992)
102. Atkinson, R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical constants for organic chemicals. Environ. Tox. Chem., 7, S. 435 (1988)
103. Carter, W. P. L. et al., Int. J. Chem. Kinet., 11 S. 45 (1979)
104. BUA-Stoffbericht 100: OH-Radikale in der Troposphäre - Konzentration und Auswirkung. Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker, S. Hirzel Verlagsgesellschaft (1993)
105. Parlar, H.: Fresenius Z. Anal. Chem., 314, S. 605 (1983)
106. Parlar, H., Korte, F. und Coulston, F.: U.S. Patent 840.496 and German Patent P 3631862
107. Sommerlade, R.: Entwicklung eines Gasphasen-massenspektrometrischen Testsystems zur Bestimmung von OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten organischer Verbindungen in der Gasphase. Dipl.Arb., Fachbereich 19 - Biologie/Chemie, Gesamthochschule Kassel – Universität des Landes Hessen, Sommersemester 1991 (1991)
108. Sommerlade, R. et al.: Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system. Environ. Sci. Technol. Vol. 27, Number 12, S. 2435-2440 (1993)
109. Atkinson, R.: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. Chem. Rev., S. 69-201 (1985)
110. Lloyd, A. C. et al.: J. Phys. Chem., 80, S. 789 (1976)
111. Carter, W. P. L. et al.: Evidence for chamber-dependent radical sources: Impact on kinetic computer models for air pollution. Int. J. Chem. Kin, 13, S. 735 (1981)
112. Carter, W. P. L. et al.: Experimental investigations of chamber-dependent radical sources. Int. J. Chem. Kin., 14, S. 1071 (1982)
113. Carter, W. P. L. et al.: Evidence for chamber-dependent radical sources: Impact on kinetic computer models for air pollution. Int. J. Chem. Kin, 13, S. 735 (1981)
114. Carter, W. P. L. et al.: Experimental investigations of chamber-dependent radical sources. Int. J. Chem. Kin., 14, S. 1071 (1982)
115. Calvert, J. G. und Pitts, J. N.: Photochemistry. J. Wiley and Sons, Inc., S. 662 (1966)

116. Becker, K. H. et al.: The reaction of OH radicals with toluene diisocyanate, toluenediamine, and methylenediamine under simulated atmospheric conditions. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 45, S. 195 (1988)
117. Atkinson, R. et al.: Product formation from the gas-phase reactions of the OH radical with $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ and $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{S})\text{SCH}_3$. *Environ. Sci. Technol.*, 23, S. 243 (1989)
118. Einführung in die Photochemie. Becker, H. G. O. (Hrsg.), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 157 (1991)
119. Atkinson, R.: *Atmos. Environ.* Vol. 24A, No.1, S. 1-41 (1990)
120. Atkinson, R., Carter, W. P. L.: *Chem. Rev.*, 84, S. 437-470 (1984)
121. OECD Environment Monographs No. 61. The rate of Photochemical transformation of gaseous organic compounds in air under tropospheric conditions. Paris 1992, S. 32-36 (1992)
122. Prinn, R. et al. *J. Geophys. Res.*, S. 2445-2461 (1992)
123. Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: *Atmospheric Chemistry – Fundamentals and Experimental Techniques*. J. Wiley & Sons, Inc. (1986)
124. Kwok, Eric S. C. et al.: Gas-phase atmospheric chemistry of selected thiocarbamates. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 9 (1992)
125. Cox, R. A. und Sheppard, D.: Reactions of OH radicals with gaseous sulphur compounds. *Nature*, 284, S. 330 (1980)
126. Hatakeyama, S. und Akimoto, H.: Reactions of OH Radicals with Methanethiol, Dimethyl Sulfide, and Dimethyl Disulfide in Air. *J. Phys. Chem.*, 87, S. 2387-2395 (1983)
127. Hatakeyama, S., Izumi, K. und Akimoto, H.: Yield of SO_2 and Formation of Aerosol in the Photo-Oxidation of DMS under Atmospheric Conditions. *Atmospheric Environment*, Vol. 19, No. 1, S. 135-141 (1985)
128. Grosjean, D.: Photooxidation of Methyl Sulfide, Ethyl Sulfide, and Methanethiol. *Environ. Sci. Technol.*, 18, S. 460-468 (1984)
129. Mac Leod, H. et al.: Kinetic Study of Reactions of some Organic Sulfur Compounds with OH Radicals. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, No. 12, S. 2621-2626 (1984)
130. Atkinson, R.: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* S. 73-75 (1985)
131. Sommerlade, R.: Entwicklung eines Gasphasen-Massenspektrometrischen Testsystems zur Bestimmung von OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten organischer Verbindungen in der Gasphase. Gesamthochschule Kassel – Universität des Landes Hessen, Fachbereich 19, Biologie/Chemie, Fachgebiet Analytische Chemie, Diplomarbeit (1991)

132. Atkinson, R.: Kinetics and Mechanisms of Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.*, 85, S. 113-128 (1985)
133. Kwok, Eric S. C., Atkinson, R. und Arey, J.: Gas Phase Atmospheric Chemistry of Selected Thiocarbamates. *Environ. Sci, Technol.*, Vol. 26, No. 9, S. 1798-1807 (1992)
134. Finlayson-Pitts, B. und Pitts, J.: Atmospheric Chemistry – Fundamentals and Experimental Techniques. *J. Wiley & Sons, Inc.*, S.434 ff (1986)
135. Hoyermann, K. und Sievert, R.: Elementarreaktionen in der Oxidation von Alkenen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, S. 1027 (1993)
136. R. Atkinson et al.: Extent of H-Atom Abstraction from the Reaction of the OH radical with 1-Butene Under Atmospheric Conditions. *Int. J. Chem. Kin.*, 17, S. 725 (1985)
137. Cvetanovic, R. J.: Chemical Kinetic Studies of Atmospheric Interest. 12th International Symposium on Free Radicals, Laguna, Beach, CA, January 4-9 (1976)
138. Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: Atmospheric Chemistry – Fundamentals and Experimental Techniques. *J. Wiley & Sons, Inc.*, S.431 (1986)
139. OECD Environment Monographs No. 61. The rate of Photochemical transformation of gaseous organic compounds in air under tropospheric conditions. Paris 1992, S. 16-19 (1992)
140. Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 85, S. 153-160 (1985)
141. Atkinson, R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical constants for organic chemicals. *Environ. Tox. Chem.*, 7, S. 435 (1988)
142. Hatakeyama, Shiro et al.: *J. Phys. Chem.*, 87, S. 2387-2395 (1983)
143. Hatakeyama, Shiro et al.: *Atmos. Environ.*, 19, 1, S. 135-141 (1985)
144. Grosjean, Daniel: *Environ. Sci. Technol.*, S. 460-468 (1984)
145. Mac Leod et al.: *Atmos. Environ.*, Vol. 18, Nr. 12, S. 2621-2626 (1984)
146. Kwok, Eric S. C. et al.: *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, no. 9 (1992)
147. Cox, R. A. und Sheppard, D.: *Nature*, S. 284 (1980)
148. Nicki, H. et al.: Mechanism for Hydroxyl Radical Initiated Oxidation of Olefin-Nitric Oxide Mixtures in Parts Per Million Concentrations. *J. Phys. Chem.*, 82, S. 135 (1978)
149. Finlayson-Pitts, B. and Pitts, J.: Atmospheric Chemistry – Fundamentals and Experimental Techniques. *J. Wiley & Sons, Inc.*, S.485-490 (1986)
150. The chemistry of cyanates and their thio derivatives, Part 1. Saul Patai (Hrsg.), John Wiley & Sons, S.1096 (1977)

151. Ri, T. und Eyring, H.: J. Chem. Phys., 8, S. 433 (1940)
152. Brown, H. C. und Okamoto, Y.: Electrophilic Substituent Constants. J. Am. Chem. Soc., 80, S. 4979-4987 (1958)
153. The chemistry of cyanates and their thio derivatives, Part 1. Saul Patai (Hrsg.), John Wiley & Sons, S. 1095 (1977)

8. Anhang

8.1 Ausgewählte physikalische und chemische Eigenschaften der eingesetzten organischen Verbindungen

VERBINDUNG	MOLMASSE [g/Mol] ¹⁾	DICHTE [g/ml] ¹⁾	SIEDE- PUNKT [°C] ¹⁾	DAMPF- DRUCK bei 298 K und einem äußeren Druck von <u>760 Torr</u> [Torr] ^{1), 2)}	DAMPF- DRUCK bei 298 K und einem äußeren Druck von <u>70 Torr</u> [Torr] ^{1), 2)}	k_{OH} * 10 ⁻¹² bei 298 K [ccm Mol. ⁻¹ s ⁻¹] ³⁾
MeNCS	73,12	solid	Fp. 118 - 120	24		12,8 ³⁾
EtNCS	87,14	1,00	132	11,1	0,438	55,0 ³⁾
AllylNCS	99,16	1,02	150	4,9	0,133	99,5 ³⁾
PhNCS	135,19	1,13	221	0,35	0,0041	21,8 ³⁾
2-MePhNCS	149,21	1,11	240	< 0,01	< 0,0004	29,0 ³⁾
BoylNCS	163,19	1,21	250 - 255	< 0,01	< 0,0004	36,3 ³⁾
4-MeOPhNCS	165,21	1,18	280	< 0,01	< 0,0004	46,3 ³⁾
Anisol	108,14	0,99	153	4,08		14,1
Dodecan	170,34	0,75	216	0,68	0,00015	14,2
Limonen, d-	136,24	0,84	177	2,0	0,0049	170,0
Methanol	32,04	0,792	65	96	21,44	0,9
Nitrobenzol	123,11	1,2	210	0,15	0,0033	0,21
Octan, n-	114,23	0,70	126	11,3		8,68
Pinen, α -	136,24	0,86	155	5,0	0,014	53,7
Propylbenzol	120,2	0,86	159	3,4		6,58
Styrol	104,15	0,91	145	5,9	0,084	52,0
Tetrachlor- kohlenstoff	153,82	1,59	77	110	3,083	< 0,04*10 ⁻¹⁴
Tetrahydro- thiophen	88,17	1,00	121	16,0	0,607	19,8
Trichlortrifluor- ethan, 1,1,2-	187,4	1,57	47,7	276		< 0,05*10 ⁻¹⁴
Trimethylbenzol, 1,2,3	120,2	0,89	176	1,7	0,011	32,7
Trimethylbenzol, 1,3,5	120,2	0,87	164	1,5		57,5
Xylol, m-	106,17	0,86	139	8,0	0,082	23,6
Xylol, p-	106,17	0,86	139	9,0	0,092	14,3

- 1) Quelle der Zahlenwerte für Dampfdrücke, Molmassen, Dichten, Siedepunkte aus Merck- oder Fluka-Chemikalienkatalogen
- 2) Berechnung der Dampfdrücke, falls nicht in Merck od. Fluka.-Katalog angegeben, nach LANDOLT-BÖRNSTEIN: $\log p = -A/T + B$ ¹⁾
- 3) k_{OH} -Werte für die Isothiocyanatverbindung: Ergebnisse dieser Arbeit
 k_{OH} -Werte der übrigen Verbindungen: aus Roger ATKINSON; Chemical Reviews (1989) ²⁾

8.2 Chemikalienliste

Methylisothiocyanat, purum, Fluka
Ethylisothiocyanat, z.S., Merck
Allylisothiocyanat, z.S., Merck
Phenylisothiocyanat, z.S., Merck
2-Methylphenylisothiocyanat, z.S., Merck
Benzoylisothiocyanat, z.S., Merck
4-Methoxyphenylisothiocyanat, z.S. Merck
Tetrachlorkohlenstoff, p.A., Riedl-de-Haen
Tetrahydrothiophen, z.S., Merck
p-Xylol, z.S., Merck
m-Xylol, z.S., Merck
Dodekan, z.S., Merck
Nitrobenzol, z.S., Fluka
1,2,3-Trimethylbenzol (Hemellitöl), z.S., Fluka
Methanol, HPLC-Grade, Rathburn Chemicals LTD
Aceton, Hausdestillation
Wasser, tridest, Hausdestillation
synthetische Luft, 20,5 % in N₂, Messer-Griesheim
Wasserstoff 3.0, Messer-Griesheim
Stickstoff 4.0, Messer-Griesheim
Methan 2.5, Messer-Griesheim
Schwefeldioxid 3.8, Messer-Griesheim
Gasgemisch von 6,60 % Stickstoffdioxid in synthetischer Luft, Messer-Griesheim
Gasgemisch von 20,3 % Stickstoffmonoxid in Stickstoff 5.0
(+)- α -Pinen, purum, Fluka
Styrol, z.S., Fluka
d-Limonen, z.S. Merck
1,1,2-Trifluortrichlorethan (F-113), z.A., Merck

Ich erkläre an Eides statt, dass ich für die der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel „Verhalten von Isothiocyanaten unter simulierten troposphärischen Bedingungen unter besonderer Berücksichtigung der Hydroxylradikale“ am Lehrstuhl für chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie unter der Anleitung und Betreuung durch Herrn Professor Dr. Dr. Harun Parlar ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 6 Absatz 5 angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe die Dissertation in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Ich habe den angestrebten Doktorgrad noch nicht erworben und bin nicht in einem früheren Promotionsverfahren für den angestrebten Doktorgrad gescheitert.

Die Promotionsordnung der Technischen Universität München ist mir bekannt.

Freising, 19.12.2005
Ort, Datum


Unterschrift

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name Ronald Sommerlade
Adresse 34212 Melsungen, Thüringerstraße 20
E-Mail mrf.sommerlade@t-online.de
geb. 24.02.1962 in Spangenberg

SCHULAU SBILDUNG

1968 – 1979 Grundschule in Spangenberg
1979 – 1981 Gymnasium in Melsungen
Abschluss: Abitur

HOCHSCHULSTUDIUM

1985 – 1991 Universität-Gesamthochschule Kassel
Studiengang: Chemie
Abschluss: Dipl.-Chem. (Sept. 1991)
Thema der Diplomarbeit: „Entwicklung eines Gasphasen-
massenspektroskopischen Testsystems zur Bestimmung von
OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten organischer
Verbindungen in der Gasphase“
1991 – 1995 Experimentelle Arbeiten für meine Promotion:
„Verhalten von Isothiocyanaten unter simulierten
troposphärischen Bedingungen unter besonderer
Berücksichtigung der Hydroxylradikale“
an der Universität-Gesamthochschule Kassel
Abt. Analytische Chemie, Fachbereich Biologie/Chemie

BERUFLICHE ERFAHRUNG

1981 – 1983 Hessische Bereitschaftspolizei in Kassel und Wiesbaden:
Ausbildung zum Polizeibeamten
1983 – 1985 Hessische Bereitschaftspolizei in Mühlheim a. Main:
Polizeibeamter
1992 – 1994 Universität-Gesamthochschule Kassel
Abt. Analytische Chemie, Fachbereich Biologie/Chemie
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
1996 – 1998 Firma B. Braun Melsungen AG:
Referent in der Arzneimittelzulassung

1998 – 2003

curasan AG, Kleinostheim:
Referent in der Arzneimittelzulassung

2003 – jetzt

Fresenius Medical Care Deutschland GmbH, Bad Homburg:
Referent in der Arzneimittelzulassung

Ronald Sommer