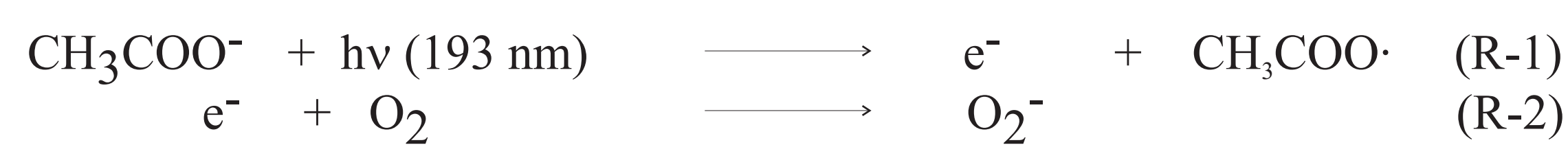


1. Motivation

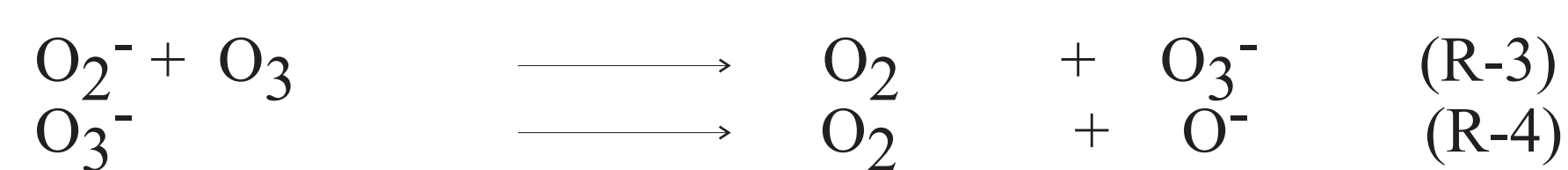
Freie Radikale spielen in der troposphärischen Flüssigphasenchemie eine wichtige Rolle [1,2]. In diesen Tröpfchen ist die Reaktion von O_2^- mit Ozon für den Abbau von Ozon und das Recycling von OH-Radikalen von Interesse. Der erste Reaktionsschritt führt zur Bildung von O_3^-/HO_3 welches im nachfolgenden Schritt der Reaktion zu O^-/HO^- zerfällt [3,4]. In der hier vorgestellten Arbeit wurde die Bildungsgeschwindigkeit von O_3^- und der nachfolgende Zerfall zu O^-/HO^- untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden im Temperaturbereich von 278 bis 308 K bestimmt.

2. Experimentelle Grundlagen

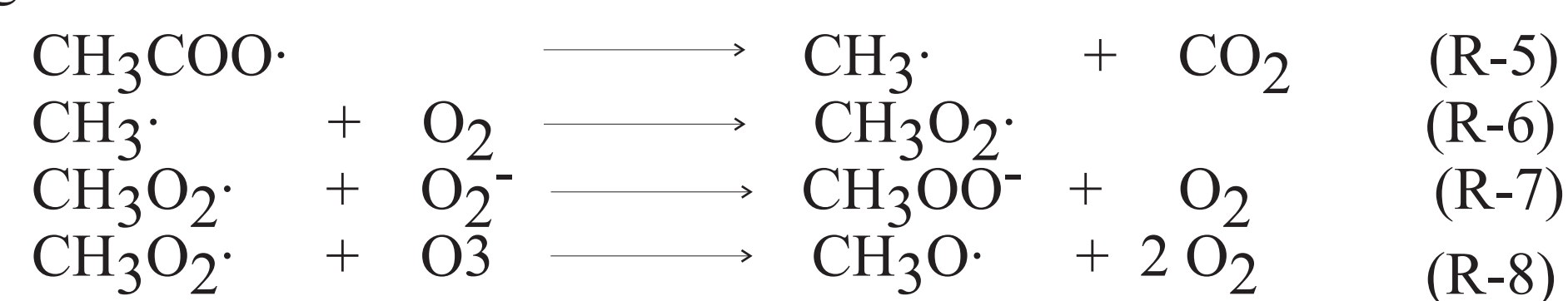
Die Kinetik der Reaktion von O_2^- mit Ozon und der nachfolgende Zerfall des O_3^- Radikalanions wurde mit Hilfe einer Laserphotolyse - Langwegabsorptions Anordnung (LP/LPA) untersucht. O_2^- wurde mittels Laserphotolyse bei pH = 10.0 wie folgt erzeugt:



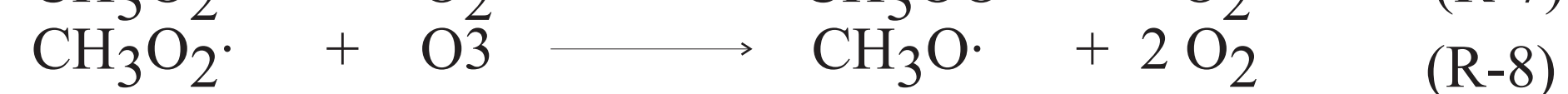
Das in dieser Reaktion gebildete Superoxid Radikalanion (O_2^-) reagiert mit zugesetzten Ozon zum Ozonid Radikal (O_3^-):



Eine mögliche Nebenreaktion führt zur Bildung des Methylperoxy Radikals welches ebenfalls mit O_2^- reagiert.



und



Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R-7 und R-8 bei 298 K sind

$$\begin{aligned} k(\text{R-7}) &= 5.0 \cdot 10^7 \text{ [l(mol s)}^{-1}\text{]} \quad \text{vom Jacob (1986) [5]} \\ k(\text{R-8}) &= 33 \text{ [l(mol s)}^{-1}\text{]} \quad \text{von Shereshovets, Komissarov} \\ &\quad \text{und Denisov (1978) [6]} \end{aligned}$$

und somit ist Reaktion R-7 um zwei Größenordnungen und Reaktion R-8 um acht Größenordnungen langsamer als die Reaktion von O_2^- mit Ozon.

Die hier beschriebene Laserphotolyse-Langwegabsorptions Anordnung (LP/LPA) wurde für direkte spektroskopische und kinetische Studien von kleinen Radikalen in flüssiger wässriger Phase, welche im Bereich von 215 nm - 750 nm absorbieren konstruiert (Abbildung 1). Für die kinetischen Untersuchungen des O_3^- Radikals wurde bei 430 nm das Absorption/Zeitverhalten mit einer Monochromator/Photomultiplier Kombination aufgenommen. Als Analysenlicht stand hierzu eine Deuteriumlampe zur Verfügung. Um die Nachweifeempfindlichkeit zu erhöhen wurde der Lichtstrahl mit Hilfe einer Spiegelanordnung nach White [7] 8 mal durch die Zelle reflektiert. Für diese Studie wurden die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten von O_3^- (R-4) und der Zerfall (R-4) im Temperaturintervall zwischen 278 K und 318 K untersucht.

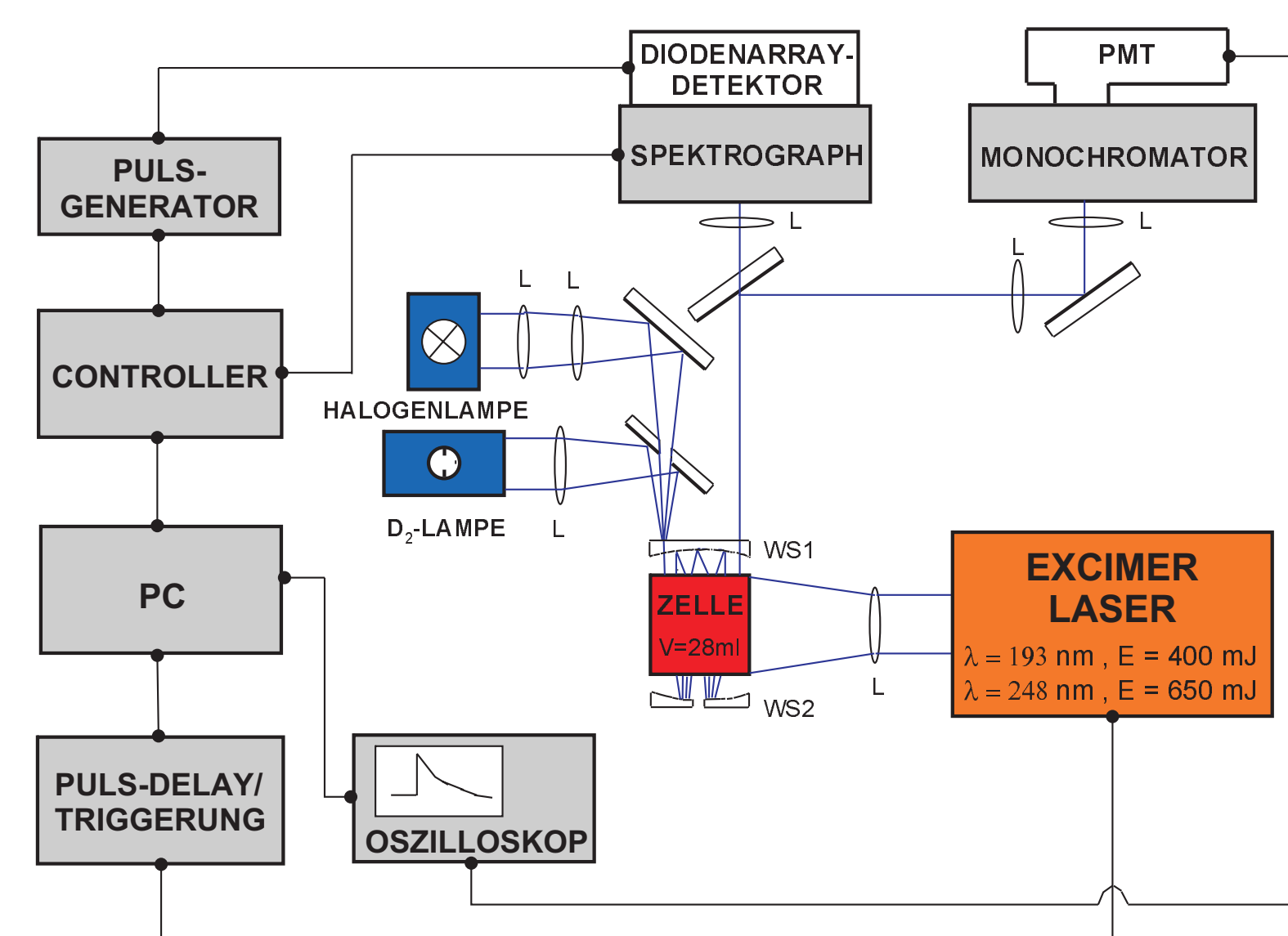


Abb. 1: Laserphotolyse-Langweg-Absorption (LP-LPLA) Anordnung für kinetische und spektroskopische Untersuchungen.

3. Ergebnisse

3.1 Absorptionsspektrum von O_3^- (aq)

Das Absorptionsspektrum des O_3^- Radikals in wässriger Phase wurde im Spektralbereich von 350 bis 520 nm untersucht. Das erhaltene Spektrum (Abbildung 2) ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum [3].

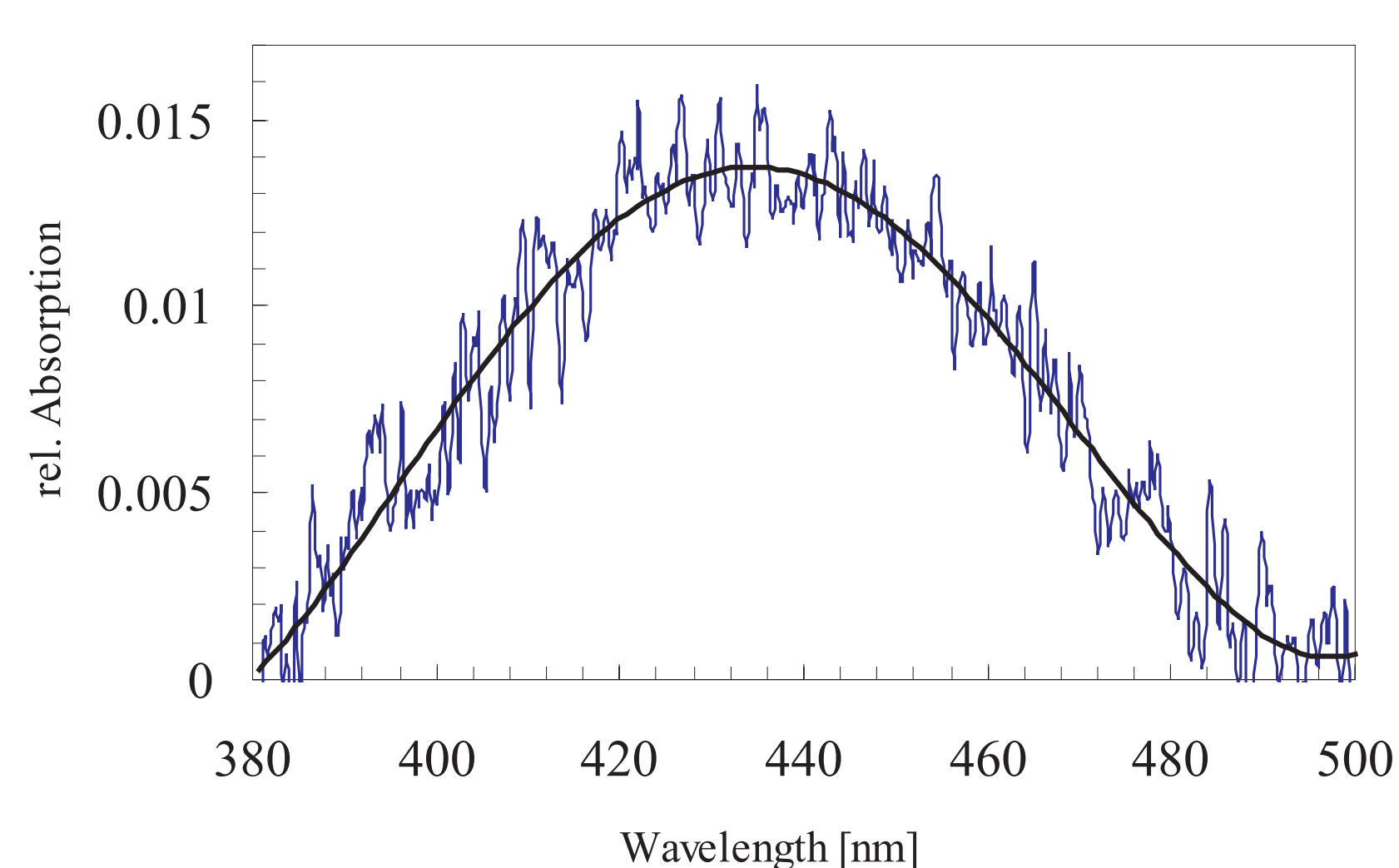


Abb. 2: Absorptionsspektrum des O_3^- Radikals in wässriger Phase

3.2 Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen

Die Kinetik der Reaktion des Superoxid Anions (O_2^-) mit Ozon (R-3) und der folgende Zerfall des Ozonid Radikals (R-4) wurde untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

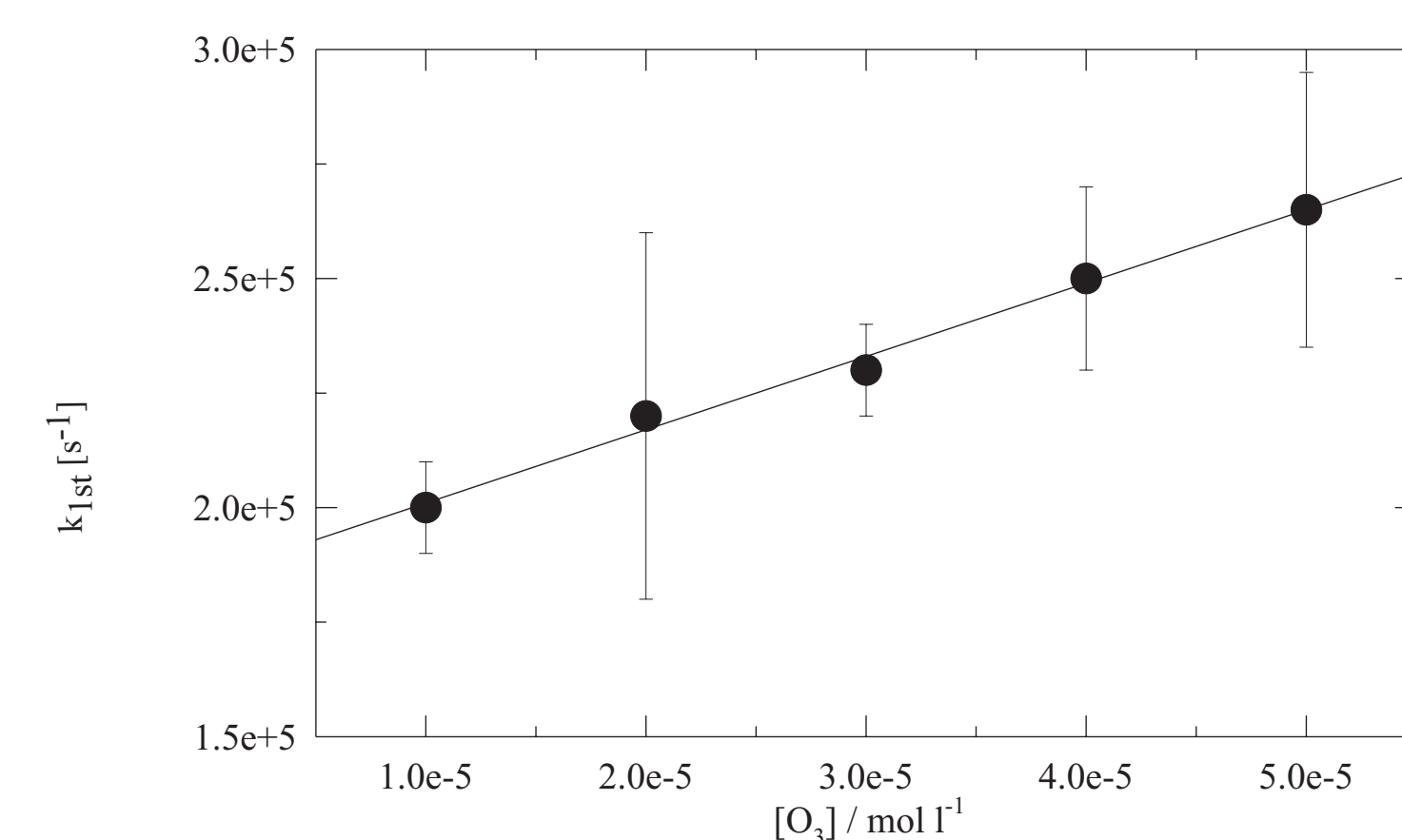


Abb. 3: Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (R-3) gemessen bei T = 298 K, pH = 10.0

Aus der Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 3 kann die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

$$\begin{aligned} k_3(298) &= (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \\ k_3(298) &= 1.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{von Staehelin und Hoigné (1984)[8]} \end{aligned}$$

Der erhaltene Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von Staehelin und Hoigné (1984). Um Aussagen über die Aktivierungsenergie E_A machen zu können, wurden die Reaktionen R-3 und R-4 im Temperaturbereich zwischen 278 und 318 K gemessen.

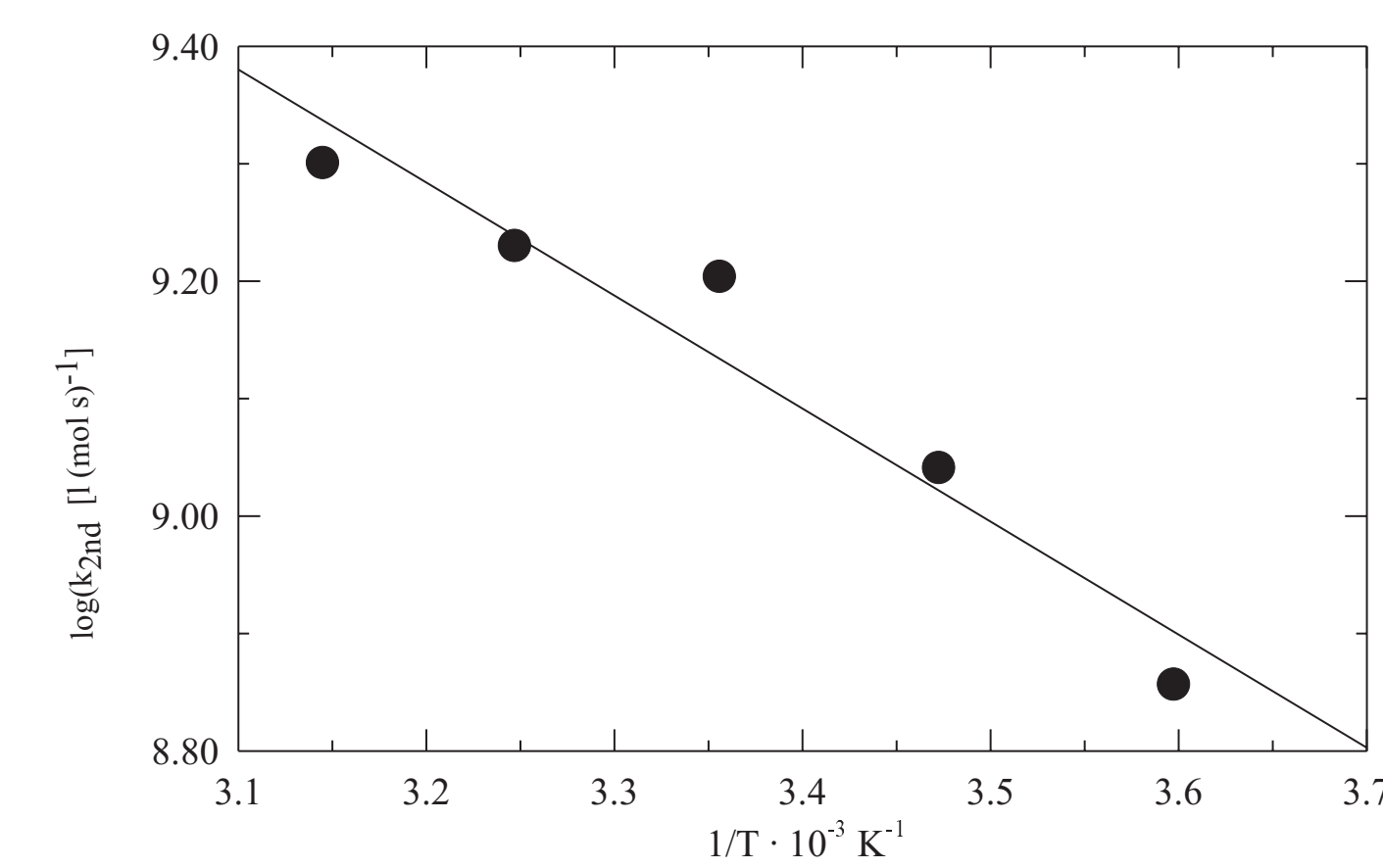


Abb. 4: Arrhenius-Auftragung für die Elektronentransfer Reaktion R-3.

Die erhaltenen Arrhenius Daten lauten:

$$\begin{aligned} k(T) &= (2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(2200 \pm 1100)\text{K}/T] \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ E_A &= (18 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Arrhenius-Auftragung für den Zerfall des Ozonid Radikals (O_3^-) im Temperaturintervall zwischen 278 und 318 K.

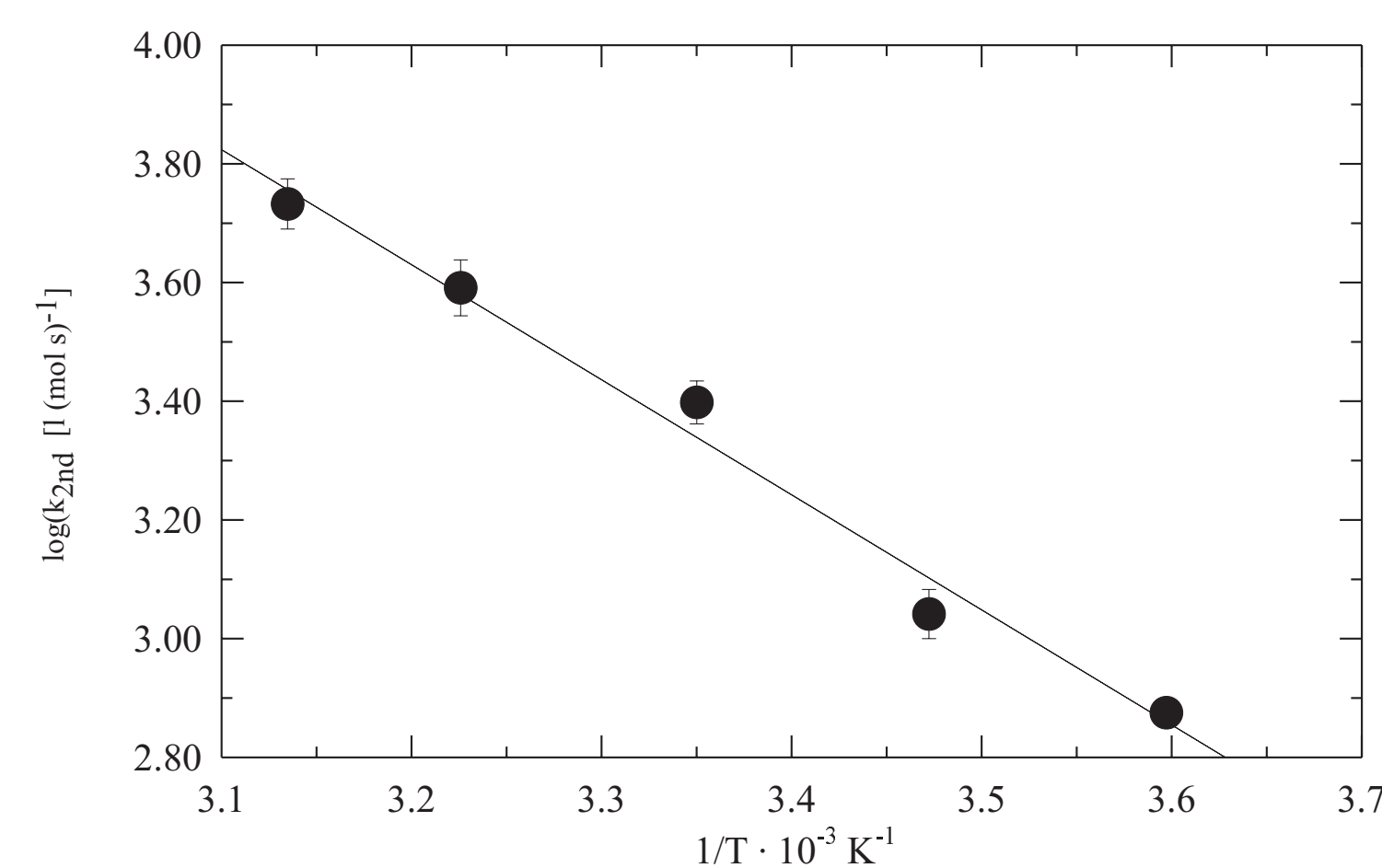


Abb. 5: Arrhenius-Auftragung für den Zerfall des O_3^-

Damit besteht für die Reaktion (R-4) folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstanten.

$$\begin{aligned} k(T) &= (7 \pm 1) \cdot 10^9 \cdot \exp[-(4500 \pm 1000)\text{K}/T] \text{ s}^{-1} \\ E_A &= (37 \pm 9) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Zusammenfassung

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten werden in das 0D-Boxmodell CAPRAM 2.4 (Flüssigphase) + RACM (Gasphase) eingebaut. Die Flüssigphasen Reaktion von O_2^- mit Ozon kann zu erhöhter Aufnahme des Hydroperoxyradikals in Troposphärischen wässrigen Partikeln führen [9]. Die Reaktion trägt in atmosphärischen Wolkentropfen neben dem Ozonabbau auch in einem mehrstufigen Prozess zum OH-Recycling bei.

5. Danksagung

Die Autoren danken der Kommission der europäischen Gemeinschaft für die Förderung der hier vorgestellten Arbeit in dem Vorhaben MODAC unter Förderkennzeichen ENV4-CT97-0388.

6. Literatur

- [1] R. Zellner and H. Herrmann, "Free Radical Chemistry of the Aqueous Phase", in Advances in Spectroscopy, Vol. 24, "Spectroscopy in Environmental Science", Eds. R.J.H. Clark and R.E. Hester, pp. 381-451, Wiley, London [1995]
- [2] J. Lelieveld and P.J. Crutzen, Nature, Vol 343, 227-233, [1990]
- [3] J. Staehelin, R.E. Bühler and J. Hoigné, J. Phys. Chem., 88, 5999-6004, [1984]
- [4] K. Sehested, H. Corfitzen, J. Holman, C.H. Fischer and E.J. Hart, Environ. Sci. Technol., 25, 1589-1596 [1991]
- [5] D.J. Jacob, J. Geophys. Res. 91, 9807-9826 [1986]
- [6] Shereshovets, V.V.; Komissarov, V.D.; Denisov, E.T., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 28,1132-8 [1978]
- [7] J.U. White, J. Opt. Am., 42, 285 [1942]
- [8] J. Staehelin, J. Hoigné, J. Phys. Chem., 88, 2560-2564 [1984]
- [9] H. Herrmann, B. Ervens, H.-W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki and R. Zellner; CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, J. Atm. Chem. 36, 231-284 [2000]