

UP 24 Atmosphärische Spurengase und Aerosole: Laboruntersuchungen

Zeit: Mittwoch 10:30–11:00

Raum: E

Fachvortrag

UP 24.1 Mi 10:30 E

Stabilität des ClO-Dimers — •JÜRGEN PLENGE¹, ROMAN FLESCHE¹, SVEN KÜHL², BÄRBEL VOGEL³, ROLF MÜLLER³, FRED STROH³, MARC VON HOBE³ und ECKART RÜHL¹ — ¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg — ²Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg — ³Forschungszentrum Jülich, Institut für Stratosphärische Chemie (ICG I), 52425 Jülich

Das ClO-Dimer (ClOCl) ist eine der Schlüsselverbindungen des stratosphärischen Ozonabbaus im polaren Frühling. Für die Quantifizierung von katalytischen, ozonzerstörenden Reaktionszyklen sind die ClO-OCl Bindungsenergie und die Gleichgewichtskonstante für die ClOCl-Bildung durch Dimerisierung von ClO von entscheidender Bedeutung.

Es werden Laborexperimente zur Stabilität des ClO-Dimers, in denen die ClO-OCl Bindungsenergie mittels Photoionisations-Massenspektrometrie untersucht wurde, vorgestellt. Die Bindungsenergie ergibt sich aus der Fragmentationsschwelle für den Prozess $\text{ClOCl} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}^+$ im Vergleich zur ersten Ionisierungsenergie von ClO. Dadurch wird für die ClO-OCl Bindungsenergie ein Wert von $D^{\circ}_{298} = 72.39 \pm 2.8$ kJ/mol bestimmt. Daraus wird eine Näherung für die Gleichgewichtskonstante der ClO-Dimer Bildung im stratosphärischen Temperaturbereich von 190–230 K abgeleitet. Die vorgestellte Arbeit stellt eine neue Methode zur Untersuchung der Gleichgewichtskonstante für die ClO-Dimer Bildung in der Stratosphäre dar. Die atmosphärischen Implikationen der experimentellen Resultate werden im Zusammenhang mit Ergebnissen früherer Laborexperimente und neueren Feldmessungen diskutiert.

Fachvortrag

UP 24.2 Mi 10:45 E

Untersuchungen zur NO₃-Chemie von 4 atmosphärischen Aldehyden in einer Atmosphären-Simulationskammer — •JENS BOSSMEYER, THEO BRAUERS, FRANZ ROHRER, ROBERT WEGENER und ANDREAS WAHNER — Forschungszentrum Jülich, ICG-II: Troposphäre, D-52425 Jülich

Bislang gab es nur wenige Absolutbestimmungen der Reaktionskoeffizienten von NO₃-Radikalen mit Aldehyden. Im Gegensatz zu traditionellen Laboruntersuchungen ermöglichte die Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR beim Forschungszentrum Jülich die kontrollierte Untersuchung von NO₃-Radikal-Reaktionen mit 4 Aldehyden bei atmosphärischen Bedingungen. Die Reaktionskoeffizienten (in Einheiten von $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei ca. 300 K) wurden direkt aus gemessenen Zeitreihen abgeleitet und ergaben sich zu: Ethanal (2.6 ± 0.5), Propanal (5.8 ± 1.0), Butanal (11.9 ± 1.4), Benzaldehyd (2.2 ± 0.6). Die Ergebnisse dieser Studie sind in Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen und bestätigen die Anwendbarkeit der Daten auf atmosphärische Bedingungen. Weiterhin wurden die gemessenen Ausbeuten von Aldehyden, die beim NO₃-Abbau von Propanal/Butanal gebildet werden, mit Modellrechnungen des MCMv3 verglichen. In beiden Experimenten liegen die Ergebnisse der Modellrechnungen deutlich unter den beobachteten Werten, weil die Bildungspfade von Peroxyacylnitrat gegenüber denen von kürzeren Aldehyden im Modell deutlich bevorzugt sind. Die Annahmen, auf die sich der MCM stützt, als auch der Analyseprozess beim gas-chromatographischen Aldehyd-Nachweis werden bezüglich der beobachteten Diskrepanzen diskutiert.