

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	1
II	EXPERIMENTELLE ANORDNUNGEN UND GRUNDLAGEN DER MEßMETHODEN	5
1	Zusammenfassende Übersicht	5
2	Experimente auf Grundlage der Laserspektrometrie	6
2.1	Experimentelle Aufbauten	6
2.1.1	Kombiniertes Laser-Photolyse Laser-(UV)-Absorptions Laser-induzierte-Fluoreszenz-Experiment (LP-LA-LiF)	6
2.1.2	Laser-Photolyse Laser-(Vis)-Absorptions-Experiment (LP-LA)	8
2.2	Lasersysteme	10
2.2.1	Excimerlaser	10
2.2.2	Argon-Ionenlaser	11
2.2.3	Ring-Farbstofflaser	11
2.2.4	Aufbau zur Bestimmung der absoluten Laserwellenlänge	13
2.3	Photolysesystem	15
2.3.1	Photolyseenergie	15
2.3.2	Vorläufer und Konzentrationsbestimmung der erzeugten Radikale	16
2.4	Dosierung und Konzentrationsbestimmung der eingesetzten Substanzen	19
2.5	Meßwerterfassung	20
2.6	Steuerung und Ablauf der Messungen	20
2.7	Erhaltene Signale und deren Verarbeitung	22
3	Experimente auf Grundlage der Fourier Transform Infrarot Spektroskopie	23
3.1	Grundzüge des experimentellen Aufbaus	24
3.2	Ablauf der Messungen und Analyse der Daten	24
4	Darstellung und Reinheit der verwendeten Gase und Chemikalien	25
III	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	28
1	Bestimmung von Absorptionskoeffizienten ausgewählter Linien des OH-Radikals	28
1.1	Berechnungen	28
1.2	Experimentelle Bestimmung	31

1.3	Vergleich	33
2	Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen von ausgewählten Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen	34
2.1	Experimentelle Bedingungen	35
2.2	Messungen für die unterschiedlichen Substanzklassen	36
2.2.1	Methan	37
2.2.2	Teilhalogenierte Ethane.	37
2.2.3	Teilfluorierte Kohlenwasserstoffe	41
2.3	Korrelationen	44
3	Untersuchungen zum oxidativen Abbau von teilhalogenierten Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der LP-LA-LiF-Methode	47
3.1	Die Bildung von NO ₂ und OH als Indikator für den Oxidationsverlauf	47
3.2	Anforderungen an das zu untersuchende Reaktionssystem	50
3.3	Test der Methode	54
3.3.1	Messung der NO ₂ -Konzentration durch Absorption und LiF	54
3.3.2	Der oxidative Abbau von Methan	56
3.4	Messungen des oxidativen Abbaus von teilhalogenierten Alkanen	60
3.4.1	Der oxidative Abbau von CF ₃ CCl ₂ H (H-FCKW 123)	61
3.4.2	Der oxidative Abbau von CFCI ₂ CH ₃ (H-FCKW 141b)	66
3.4.3	Der oxidative Abbau von CF ₂ ClCH ₃ (H-FCKW 142b)	72
3.4.4	Der oxidative Abbau von CF ₃ CH ₃ (H-FKW 143a)	78
3.4.5	Der oxidative Abbau von CF ₃ CFHCF ₃ (H-FKW 227)	82
3.4.6	Der oxidative Abbau von 1-H-Perfluorhexan	89
3.4.7	Der oxidative Abbau von CH ₃ Cl	91
4	Untersuchungen unter Anwendung der FTIR-Spektroskopie	98
4.1	Spektroskopische Untersuchungen der reinen Substanzen	97
4.2	Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von 1-H-Perfluorhexan mit Cl-Atomen	100
4.3	Der oxidative Abbau von 1-H-Perfluorhexan	102
5	Das Fluoroformyloxy Radikal (FC(O)O)	107
5.1	Nachweis und Spektroskopie	107
5.2	Kinetische Untersuchungen	111
5.2.1	Vorexperimente	112
5.2.2	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit NO	116
5.2.3	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit NO ₂	119
5.2.4	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit Methan	125
5.2.5	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit Ethan	126

5.2.6	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit Ozon	129
5.2.7	Die Reaktion von FC(O)O-Radikalen mit O(³ P)-Atomen	132
5.3	Die Reaktivität von FC(O)O im Vergleich mit anderen Radikalen	136
IV	VERLAUF UND PRODUKTE DES ABBAUS VON TEILHALOGENIERTEN KOHLENWASSERSTOFFEN IN DER ATMOSPHERE	138
1	Primäre Oxidation, mittlere Lebensdauern	138
2	Oxyradikale	140
3	Carbonylverbindungen	142
4	Die Familie der CF ₃ O _x -Radikale	144
5	Die Familie der FC(O)O _x -Radikale	145
V	ZUSAMMENFASSUNG	147
VI	ANHANG	151
VII	LITERATUR	152