

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung		1
1.1. Einführung und Problemstellung		1
1.2. Peroxynitrat-Messungen in der Atmosphäre		4
2. Experimenteller Teil		6
2.1. Apparatives		6
2.1.1. Temperierbarer 420 l - Photoreaktor		6
2.1.2. Nicht-temperierbarer 400 l - Photoreaktor		8
2.1.3. Nachweisverfahren		9
2.2. Darstellung der Peroxynitrate		11
2.2.1. In-situ-Darstellung mit Hilfe von Cl-Radikalen		11
2.2.2. In-situ-Darstellung aus Jodiden		13
2.3. Identifizierung der Peroxynitrate		13
2.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls		15
2.5. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten		20
2.6. Produkte des thermischen Zerfalls von Peroxynitraten		22
3. Durchführung und Ergebnisse der Messungen an einzelnen Peroxynitraten		24
3.1. Acetylperoxynitrat (PAN)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	24
3.2. Benzoylperoxynitrat (PBzN)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	27
3.3. Methoxyformylperoxynitrat	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	31
3.4. Phenoxyformylperoxynitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	34
3.5. N,N-Dimethylaminoformylperoxynitrat	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	38
3.6. Chlordifluoracetylperoxynitrat	$\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	
und Dichlorfluoracetylperoxynitrat	$\text{CCl}_2\text{FC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	39

3.7.	Trifluoracetylperoxynitrat	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	45
3.8.	1,1,1-Chlordifluorethylperoxynitrat	$\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	
	und 1,1,1-Dichlorfluorethylperoxynitrat	$\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	49
3.9.	Methoxymethylperoxynitrat	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	55
3.10.	Phenoxymethylperoxynitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	57
3.11.	Acetoxyethylperoxynitrat	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{O}_2\text{NO}_2$	59
3.12.	Benzylperoxynitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	62
3.13.	Acetonylperoxynitrat	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	65
3.14.	Cyclohexylperoxynitrat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NO}_2$	67
3.15.	Jodmethylperoxynitrat	$\text{CH}_2\text{IO}_2\text{NO}_2$	68
3.16.	Phenylperoxynitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NO}_2$	70
4.	Diskussion		76
4.1.	Abhängigkeit der thermischen Stabilität des Peroxynitrats RO_2NO_2 von der Struktur der Gruppe R		76
4.2.	Abhängigkeit des Verhältnisses k_2/k_1 von der Struktur der Gruppe R		88
4.3.	Folgerungen für die Atmosphäre		90
5.	Zusammenfassung		94
6.	Literatur		96
	Anhang A: Berücksichtigung der Restabsorptionen		109
	Anhang B: Wellenzahlen der IR-Banden von Peroxynitraten		119