

BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
GESAMTHOCHSCHULE  
WUPPERTAL  
FACHBEREICH 9  
  
PHYSIKALISCHE CHEMIE



Abbaumechanismen biogener  
Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre

Laboruntersuchungen am Beispiel des  
Isoprens

K. H. Becker

L. Ruppert

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	- 1 -
1.1	Der Mechanismus der troposphärischen Ozonbildung - Photosmog	- 3 -
1.2	Emissionen von Isopren	- 7 -
1.3	Der Einfluß von Isopren auf die Ozonbildung	- 12 -
1.4	Der Mechanismus der atmosphärischen Oxidation des Isoprens - Stand des Wissens	- 14 -
1.4.1	Isopren + OH	- 15 -
1.4.2	Isopren + O <sub>3</sub>	- 19 -
1.4.3	Isopren + NO <sub>3</sub>	- 24 -
1.4.4	Verifizierung des Oxidationsmechanismus in Feldexperimenten	- 24 -
1.5	Aufgabenstellung	- 26 -
2.	Experimenteller Teil	
2.1	Die Reaktionskammer	- 27 -
2.2	Eichungen	- 29 -
2.3	Versuchsdurchführung	- 29 -
2.3.1	Produktuntersuchungen der Reaktion Isopren + OH	- 29 -
2.3.2	Produktuntersuchungen der Reaktion Isopren + O <sub>3</sub>	- 31 -
2.3.3	Kinetische Untersuchungen	- 32 -
2.4	Analytik: Chromatographische Methoden	- 33 -
Ergebnisse und Diskussion		
3.	Produkte der OH-initiierten Oxidation von Isopren	
3.1	Ergebnisse	
3.1.1	OH-initiierte Oxidation von Isopren in Abwesenheit von NO <sub>x</sub>	- 35 -
3.1.2	OH-initiierte Oxidation von Isopren in Gegenwart von NO <sub>x</sub>	- 45 -
3.1.3	Variation des Sauerstoffpartialdruckes	- 54 -
3.2	Diskussion	- 56 -
3.2.1	Bildung der Hauptprodukte	- 56 -
3.2.2	Bildung von 3-Methylfuran	- 58 -
3.2.3	Verzweigungsverhältnis und Produkte von RO <sub>2</sub> + RO <sub>2</sub> -Reaktionen	- 61 -
3.2.4	Bildung von Nitraten und Peroxynitraten	- 66 -
3.2.5	Reaktionen der Alkoxyradikale	- 69 -

4.	Produkte der Reaktion von Isopren mit Ozon	
4.1	Ergebnisse	- 77 -
4.1.1	Reaktionsbedingungen	- 77 -
4.1.2	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktausbeuten	- 78 -
4.1.3	Nachweis von Hydroperoxiden	- 83 -
4.1.4	Das IR-Restspektrum	- 84 -
4.1.5	Zusatz von Carbonylverbindungen	- 87 -
4.2	Diskussion	- 88 -
4.2.1	Vergleich der Ausbeuten der Carbonylprodukte	- 89 -
4.2.2	Zerfallsprodukte von Criegee-Intermediaten	- 89 -
4.2.3	Bildung von OH-Radikalen	- 93 -
4.2.4	Abhängigkeit der Carbonylausbeuten vom Wasserdampf- partialdruck: Reaktionen von Criegee-Intermediaten ?	- 97 -
5.	Kinetische Untersuchungen an Produkten der Isoprenoxidation	
5.1	Ergebnisse	- 102 -
5.1.1	Kinetik von OH-Reaktionen	- 102 -
5.1.2	Kinetik von O <sub>3</sub> -Reaktionen	- 105 -
5.2	Diskussion	- 108 -
5.2.1	OH-Kinetik	- 109 -
5.2.2	O <sub>3</sub> -Kinetik	- 111 -
5.2.3	Troposphärische Lebensdauern von Produkten der Isoprenoxidation	- 112 -
6.	Zusammenfassung	- 115 -
7.	Literaturverzeichnis	- 119 -
A.	Anhang	- 135 -