

Abbau des atmosphärischen Methans durch Eisen-induzierte Chloridaktivierung

Sergej Bleicher, Julian Wittmer und Cornelius Zetzsch

Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie, Universität Bayreuth, Dr.-Hans-Frisch-Str. 1-3,
95448 Bayreuth

Zusammenfassung

Untersuchungen an NaCl-Salzpflanzen in einer Umweltkammer unter einem Sonnensimulator zeigten bei Zugabe von FeCl_3 hohe Chloratom-Konzentrationen in der Gasphase. Die Auswirkung der Chloratome führte in einem direkten Experiment zur Reduzierung des Treibhausgases Methan um 8% innerhalb von 24 h. Das entspräche einer Methan-Lebensdauer über der Salzpflanze bei kontinuierlicher Bestrahlung in der Kammer von nur 12 Tagen (bzw. einer Halbwertszeit von 8 Tagen). Durch quantitative Messungen über reinen Mischungen aus NaCl und 0,5% FeCl_3 wurden Spitzenkonzentrationen von über zehn Millionen Cl-Atomen pro cm^3 in der Umweltsimulationskammer beobachtet, was die Lebensdauer des Methans in der Atmosphäre von normalerweise 8-10 Jahren auf ein Hundertstel davon sinken lassen würde. Typische Werte lagen zwischen 10^5 und 10^6 Cl-Atomen pro cm^3 . Die aus den direkten Cl-Messungen berechneten Cl_2 -Quellstärken ergaben im Verlauf von einer Stunde 8×10^{11} Cl_2 -Moleküle pro cm^3 , was bei Normaldruck einem Cl_2 -Mischungsverhältnis von ca. 30 ppbv entspricht.

Die Proben hatten jeweils 100 g Masse in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von NaCl und FeCl_3 , NaBr, Catechol, Oxalat, Sulfat und MgCl_2 . Die Zugabe von Catechol, Na-Oxalat und Na-Sulfat führte zu einer deutlichen Verminderung der Chloridaktivierung durch Komplexbildung der Eisenionen. An Proben, die NaBr enthielten, wurden sehr hohe Konzentrationen von über 10^{10} Br-Atomen pro cm^3 festgestellt, jedoch nur geringe Cl-Konzentrationen.

Ob die Chlor-Freisetzung auch unter Einsatz anderer Eisenspezies wie Fe_2O_3 abläuft blieb ungeklärt. Offene Fragen sind außerdem eine mögliche Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen und die absolute Oberfläche der beleuchteten Salzproben.

1 Einführung

Es liegen zahlreichen Hinweise dafür vor, dass es durch die Photolyse von Eisen-(III), insbesondere von Eisen-(III)-haltigen Salzen, die in Gegenwart von Chlorid mit Sonnenlicht bestrahlt werden, durch photolytische Reduktion zu Eisen-(II) zur Halogenaktivierung, beispielsweise zur Bildung von Chloratomen, durch die Oxidation von Chlorid kommt (Gehlen, 1804, Eder, 1880, Lim, et al., 2008, Vione et al., 2006, Chiron et al., 2007, Khanra et al., 2008, Vione et al., 2005, Nadochenko und Kiwi, 1998a, Nadochenko und Kiwi, 1998b, Nadochenko und Kiwi, 1998c, Machulek et al., 2006, Oeste, 2004). Chloratome besitzen eine um mehr als eine Größenordnung höhere Reaktivität als Hydroxylradikale gegenüber dem Methan ($k_{\text{CH}_4, \text{Cl}} = 1,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Bryukov et al., 2002), $k_{\text{CH}_4, \text{OH}} = 6,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Srinivasan et al., 2005)), dessen Abbau zu CO_2 sie unter Bildung von Methylradikalen und Chlorwasserstoff einleiten. Solche Reaktionen können in der Natur überall dort auftreten, wo es zu einem Kontakt zwischen eisen- und halogenhaltigen Medien unter der Einwirkung von Sonnenlicht kommt. Eisenhaltige Salze im Kontakt mit Sonnenlicht treten in der Natur häufig auf. Beispiele dafür sind:

- aus Trockenzonen abgewehrte Mineralstäube, die über dem Ozean mit Meersalzaerosolen in Kontakt kommen (Trochkin et al., 2003; Tobo et al., 2010)

- bei Vulkaneruptionen gebildete Aschewolken, auf denen Wasserdampf und chlorwasserstoff- und schwefelhaltige vulkanische Gase kondensieren (Duggen et al., 2007; Langmann et al., 2010)
- Brandungsgischt-benetzte marine Küstenabschnitte
- Marine Schlick- und Sandwatten, die über eine besonders hohe Eisen-Mobilisationsrate verfügen auf Grund ihrer steilen Redox-Potentialgradienten sowie tierischer Wühl- und Grabaktivitäten darin (Batel et al., 2003)
- Kristallisierte chloridhaltige Salze oder Salzsolen enthaltende Böden (Kotte und Schöler, 2010)
- Mit Salzsichten überdeckte Sedimente, aus denen es durch biologisch induzierte Redox-Zonierung zu einer Eisenmobilisation kommt, die zum Eisengehalt der Salzsicht oder Salzsole führt.
- Küstennahe polare Schneeflächen, auf denen sich eisenhaltige Mineralstaub- und Meersalzaerosol-Niederschläge angereichert haben (Spolaor et al., 2013a; Spolaor et al., 2013b); Spolaor et al., 2012 berichten über den Gehalt antarktischer Eisbohrkerne an löslichem Eisen; es lässt sich daraus auch auf gegenwärtige Fe-haltige Staubniederschläge schließen.
- Polare Meereisflächen, die gefrierkonzentrierte Meerwassersalze enthalten, auf denen sich eisenhaltige Mineralstäube niedergeschlagen haben.
- Als Beispiele für mögliche anthropogen ausgelöste Chlorfreisetzungen können Salze auf Abraumhalden von Salzbergwerken oder Salzgewinnungsanlagen gelten, denn sowohl in bergbaulich gewonnenem Steinsalz (Titler und Curry, 2011; Binenga, 2006; ur Rahman et al., 2010) als auch in dem aus natürlich eingedampften Meerwasser gewonnenem Salz ist Eisen zwischen 20 mg/kg und 300 mg/kg enthalten
- Ein anderes mögliches Beispiel künstlich ausgelöster Chlorfreisetzung sind offene Gradierwerke, auf denen Mineralwassersole durch Verdunstung auf gepacktem Schwarzdornastwerk erzeugt wird, wenn eisenhaltige Mineralwässer zur Anwendung kommen (Kirnbauer, 2008)
- Mögliche Halogenquelle ist auch die Verbrennung eisenhaltiger Treibstoffe im Schiffsverkehr. Dabei gelangen eisenoxidhaltige Aerosole in die Atmosphäre, die sich dort in Eisensalze umwandeln (Ito, 2013). Meersalz-stämmige Aerosole bilden Agglomerate mit Aerosolen aus anderen Quellen (Trochkin et al., 2003). Das führt auch zur Koagulatbildung zwischen Meersalz- und Eisenaerosolen. Der Anteil des über dem Nord-Atlantik und Nord-Pazifik in der Atmosphäre vorhandenen löslichen Eisens aus Emissionen des Schiffsverkehrs wird lt. Modellrechnungen von Ito (2013) bis 2100 bis auf etwa 30 bis 60 % der Deposition des gesamten löslichen Eisens in der Atmosphäre über dieser Region anwachsen

Der Eintrag von Eisen durch die Sedimentation von Mineralstäuben in das Meerwasser führt zur Auslösung von Algenblüten, von denen das Treibhausgas CO₂ gebunden wird (Duggen et al., 2007). Der durch Eisen-(III)-photolyse ausgelöste chlorinduzierte Abbau des Treibhausgases Methan in der Troposphäre stellt einen zumindest ebenbürtigen klimawirksamen Faktor dar (Oeste und Ries, 2011). Als Indizien dafür werden besonders die aus den Antarktiseis- und Grönlandeis-Bohrkernen gewonnenen Daten über den Gang der Gehalte an Staub, CO₂ und Methan gesehen: Immer dann, wenn die Staubgehalte in der Atmosphäre hoch waren – diese reichten bis zum 50-fachen heutiger Staubgehalte in der Atmosphäre – herrschten CO₂- und Methan-Minima und es herrschten Kaltzeiten. In den tropischen bis subtropischen Warmzeiten herrschten CO₂- und Methan-Maxima und die Luft war annähernd staubfrei (van der Pluijm und Sefcik, 2007). Neue Untersuchungen finden auch Indizien für einen während der Eiszeiten verstärkten chloraktivierten Methanabbau (Levine et al., 2011, 2012), Das spricht ebenfalls für die These der in Anwesenheit von Glaziallösstaub verstärkten Chloraktivierung durch Eisenphotolyse, die den Methanabbau auslöst. Als Indizien für

diese These sprechen auch der Nachweis von Chloratomen in der verdünnten Eruptionswolke des Eyjafjallajökull (Baker et al., 2011), sowie die von großen Vulkanascheeruptionen ausgelösten Methanminima in der Atmosphäre (Gauci et al., 2008). In den asphaltenreichen Schwerölen, die als Treibstoffe im Schiffsverkehr eingesetzt werden, sind öllösliche Übergangsmetallverbindungen angereichert, insbesondere solche des Eisens (Madu et al. 2011). Bei der Verbrennung bilden sich daraus feinstpartikuläre Fe_2O_3 -Aerosole, deren Eisengehalt sich in mariner Umgebung rasch in lösliche Salze umwandeln dürfte. Von zunehmendem Schiffsverkehr ausgelöst, wird nach Modellrechnungen von Ito (2013) dieser Anteil löslichen Eisens in den Aerosolen der Troposphäre über den Ozeanen der Nordhemisphäre bis zum Jahr 2100 bereits 30-60% des Anteils der natürlichen Quellen des Staubeintrags erreichen.

Die Auftraggeber der Studie gehen davon aus, dass sich zumindest einige der unter 1 bis 8 genannten Prozesse des natürlichen Treibhausgasabbaus durch Eisen-(III)-Photolyse technisch soweit optimieren lassen, dass sie wirtschaftlich und ohne Schäden für Umwelt und menschliche Gesundheit zur Klimasteuerung bzw. Klimakühlung einsetzbar werden. Dabei handelt es sich einerseits um die vorwiegend in Troposphäre und Meer wirksamen, das lösliche Eisen in angehobener Konzentration enthaltenden Aerosole zur Auslösung des Methan- und CO_2 -Abbaus, deren Herstellung und Wirkung Oeste und Ries (2011) unter dem Begriff „ISA-Verfahren“ beschrieben haben. Der CO_2 -Abbau geschieht dabei analog dem natürlichen CO_2 -Abbau durch Aktivierung der Assimilation mit Eisensalze enthaltenden Aerosolen (Duggen et al., 2007, Langmann et al., 2010, Lindenthal et al., 2012). Dabei handelt es sich primär um I. Fe_2O_3 -Aerosole oder um II. Eisen-(III)-chlorid-Aerosole. Beide Aerosoltypen setzen sich in der Atmosphäre mit SO_2 , NO_x , Sauerstoff, Wasserdampf und Meersalzaerosol zu Eisensalz-Aerosolen um. Andererseits handelt es sich um III. auf Chlorid-haltige Oberflächen aufgetragene chloremittierende Schichten, die sich durch angehobenen Eisengehalt auszeichnen. Im Gegensatz zu den unter I und II genannten Verfahren soll das unter III genannte Verfahren allein zur Auslösung des Methanabbaus eingesetzt werden. Die unter I bis III genannten Verfahren sind bereits patentiert oder zumindest zum Patent angemeldet (Oeste, 2010, Meyer-Oeste, 2003, 2012).

1.2 Ziel der Untersuchung

Es soll festgestellt werden, ob die durch Eisen-(III)-Chlorid-Photolyse induzierte Halogenaktivierung und ein dadurch induzierter Methanabbau eintreten und wenn ja, ob sich freigesetztes Halogen und dadurch abgebautes Methan quantifizieren lassen. Die Untersuchung soll mit einer Sonnenlicht-ähnlich belichteten Natriumchlorid-dominierten Salzschrift auf einer Unterlage aus Teflonfolie in einer Klimakammer durchgeführt werden (Buxmann et al., 2012). Damit sollen die Parameter Eisen-(III)-Gehalt sowie die Einflüsse von Oxalat (bzw. Oxalsäure), Catechol, Bromid, Sulfat und Magnesiumchlorid als natürlichen Bestandteilen in Salzschriften und Aerosolen auf Chloraktivierung und Methanabbau bestimmt werden. Für den Fall, dass eine Halogenaktivierung mit Methanabbau beobachtet werden kann, soll die Untersuchung Grundlage einer erweiterten Untersuchung sein, mit der die Wirksamkeit des ISA-Verfahrens mit Eisen-(III)-Salzaerosolen (ISA) auf den Methanabbau in der Simulationskammer quantifiziert wird.

2. Aufbau und Methodik

2.1 Untersuchungsparameter

Bei der getroffenen Auswahl der Untersuchungsparameter werden die unter I und II genannten Varianten des ISA-Verfahrens sowie die unter III genannte, Chlor emittierende Schicht zugrunde gelegt. Dabei wird berücksichtigt, dass sich der ursprünglich hohe Eisengehalt im Aerosol bzw. in der Schicht durch natürliche Verdünnungsprozesse durch Koagulation mit natürlichen Aerosolen (Trochkin et al., 2003) oder durch Aufnahme von sauren gasförmigen Atmosphärenbestandteilen, insbesondere HCl über dem Ozean (Zhang und Isakawa, 2001, Tobo et al., 2010, Shi et al., 2011, Johnson und Meshkidze, 2011, Fu et al., 2012) oder auch in Wolken (Deguillaume et al., 2010) und unter dem Einfluss der Photoreduktion (Zuang et al., 1992) durchaus in die Nähe der 1-%-Marke absenken kann. Im Folgenden wird begründet, warum und welche weiteren Inhaltsstoffe der Salzsäure neben Eisen-(III)-chlorid und Natriumchlorid hinsichtlich ihres Einflusses auf den Zielprozess der Chloratomfreisetzung untersucht werden sollen. Dabei wird berücksichtigt, dass die organischen Aerosole der Troposphäre zu einem erheblichen Anteil die Dicarbonsäure Oxalsäure und ihre Salze enthalten (Myriofalitikis et al., 2011). Dicarbonsäuren verändern durch Komplexbildung die Lichtabsorption des Eisens (Zhu et al., 1993, Weller und Herrmann, 2009). Die höchste Aktivierung wird durch Oxalsäure erreicht, wie bereits sehr lange bekannt ist (Eder, 1880). Es ist auch bekannt, dass die Catechol-Funktionalitäten in den huminstoffähnlichen Substanzen (HULIS) als Bestandteil natürlicher Aerosole (Claeys et al., 2012) und in den Huminsäuren in den belebten Kompartimenten von Wasser, Boden, Sediment und Biofilmen (Borges et al., 2005, Merce et al., 2005) als reversible Redox-Mediatoren derart wirksam sind, dass sie als externe Atmungsfermente von den Mikroben genutzt werden, z. B. um Eisen-(III) zu reduzieren (Lovely et al., 1996, Coates et al., 1997). Molekularer Sauerstoff reagiert unter 1,2-Chinonbildung mit den phenolischen OH-Substituenten von Catechol zu H_2O_2 (Miura et al., 1998, Kim et al., 2011). H_2O_2 wiederum setzt sich mit dem photolytisch gebildeten Eisen-(II) in der Fenton-Reaktion zu Eisen-(III) und Hydroxylradikalen um. Letztere können aus Chlorid-haltigen Medien Chloratome freisetzen (Krause et al., 2011). Daher wird angenommen, dass auch allgegenwärtige Catechole als Aktivatoren der eisenphotolytisch ausgelösten und den Methanabbau beschleunigenden Chloratombildung wirken können. Während in der Troposphäre z. B. OH-Radikale und HO_2 -Radikale als wesentliche H_2O_2 -Vorläufer angesehen werden (Stewart, 2004), gilt der zu erheblichen Anteilen Catechole enthaltende Huminstoff im marinen, limnischen, Sediment- und Bodenmilieu als wesentliche H_2O_2 -Quelle (Southworth und Voelker, 2003). Dafür, dass solche Prozesse im Kontakt mit Eisen offenbar auch in der Atmosphäre wirksam sein können sprechen neuere Untersuchungsergebnisse (Herrmann et al., 2007, Moonshine et al., 2008a, 2008b). Bromid gehört zur ubiquitären Beimengung natürlicher Salze. Bromidsalze verfügen ähnlich den Alkalisulfaten und einigen Erdalkalisalzen über eine hohe Wasserlöslichkeit und wirken daher hygroskopisch. Unter den Voraussetzungen der Eisbildung reichern sich die leichtlöslichen Salze in der Mutterlauge zusammen mit den ebenfalls hygroskopischen Eisen-(III)-salzen an und spreiten auf den oberflächenreichen Schnee- und Reifkristallen unter Vervielfachung der bestrahlten Oberfläche (Herrmann et al., 2007). Diese Mechanismen sind nicht nur auf boden- und meereisgebundenen Schnee- und Reifflächen wirksam, sondern auch bei der Schneekristallbildung in Wolken. Auch eine durch Gefrierprozesse ausgelöste Aktivierung der Auflösung von Eisenoxiden unter Sonnenlicht wird beobachtet (Kim et al., 2010). Prozesse und Folgen der Mutterlauge-Aufkonzentrierung sollen aber nicht Gegenstand dieser Voruntersuchung sein, sondern der anschließenden eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben. Die Konzentrationserhöhung in der Mutterlauge durch Kristallisation der Anteile mit der geringsten Löslichkeit, hier durch Eisbildung, wirkt offenbar aktivierend auf chemische Reaktionen, darunter auch die Fenton-Reaktion (Arakaki et al., 2004, Grannas et al., 2007), die eine Reoxidation des photolytisch reduzierten Eisens auslöst, das damit wieder für die photolytische Reduktion verfügbar wird. Bromid wird von Oxidationsmitteln leichter als Chlorid zu Bromatomen oxidiert. Diese reagieren ihrerseits mit Chlorid unter Bromchloridbildung, das photolytisch zu Brom- und Chloratomen gespalten wird. Bromid ist daher als effizienter Katalysator für die Chloridoxidation zu

Chlor in Aerosolen wirksam (Barcellos da Rosa et al., 2003). Ob sich der Bromidgehalt relevant auf die eisenphotolytische Chloraktivierung auswirkt, soll hier untersucht werden. Auch bei der Salzschiebung durch Eindampfen verbleiben die gut löslichen Salze in der Mutterlauge, die die Salzschiebung als hygroskopischer dünner konzentrierter Flüssigkeitsfilm überzieht. Es wird davon ausgegangen, dass sich darin Eisen-(III)-salze, Alkalisulfate und Erdalkalichloride anreichern können. Von den zahlreichen neben den Eisensalzen insbesondere im Meersalz natürlich vorkommenden hygroskopischen eisenfreien Salzkomponenten sollen nur ausgewählte Beispiele untersucht werden. Die nähere Untersuchung des Einflusses übriger meerwassertypischer hygroskopischer Salze und des Sulfats als relativ oxidationsresistentes Anion auf die eisenphotolytische Chloraktivierung; beispielsweise durch Anreicherung mit Calciumchlorid und Natriumsulfat soll der anschließenden eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die natürliche Halogenaktivierung ist offensichtlich über einen weiten Bereich von Temperatur und Luftfeuchtigkeit festgestellt worden: Beim Einsetzen des Sonnenlichts im polaren Frühling bei Temperaturen wesentlich unterhalb des Gefrierpunkts und hohen relativen Luftfeuchten, die durch die Bildung der „Frostflowers“ angezeigt wird, kommt es zur sog. „Bromexplosion“, einer massiven Freisetzung von Bromoxiden, Brom- und Chloratomen in einer Kettenreaktion (Pöhler et al., 2010). Die Halogenaktivierung in der Eyjafjallajökull-Eruptionswolke in Höhen zwischen 3 und 6 km über Irland und dem Eismeer (Baker et al., 2011) hat ebenfalls bei Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt stattgefunden. Ähnliche Effekte bezüglich Bromaktivierung wurden auch in anderen Eruptionswolken festgestellt (von Glasow et al., 2009, Bobrowski et al., 2009). „Chlorexplosionen“ wurden auch bei Meersalz-Aerosolen unter moderaten Temperaturbedingungen beobachtet (Buxmann et al., 2012, Siekmann, 2010). Dagegen wird über einem australischen Salzsee, der Gegenstand der Untersuchungen in der DFG-Forschergruppe 763 Natural Halogenation Processes in the Environment (HALOPROC) ist, eine Halogenaktivierung bei Temperaturen nahe 40 °C und niedriger relativer Luftfeuchte festgestellt (Krause und Schöler, 2013). Qualitative Untersuchungen der Eisen-(III)-photolytischen Halogenaktivierung legen nahe, dass die Reaktion zwischen 20 und 30 °C relativ unabhängig vom Trocknungsgrad der Salzschieben ist (Oeste, 2004). Nähere Untersuchungen über die Auswirkung der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur auf die eisenphotolytische Chloraktivierung werden ebenfalls der nachfolgenden eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Für die vorliegende Untersuchung wurde für alle Experimente in der Klimakammer eine relative Luftfeuchtigkeit von > 50 % und eine Temperatur von 20 °C gewählt. Das sind die übers Jahr gemittelten Werte am Vormittag, wie sie typisch sein dürften über der Oberfläche der australischen Salzseen, die im HALOPROC-Projekt untersucht wird (Buxmann et al., 2012). Die Einflüsse der nächtlichen Temperaturabsenkung, die jeweils mit einem Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit verbunden sind und die Einflüsse insbesondere auf die Aggregatzustände der Salzschieben mit höheren Anteilen an hygroskopischen Salzen haben, blieben dabei unberücksichtigt. Die Untersuchung dieser Einflüsse soll ebenfalls der nachfolgenden eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben. Die Variation der übrigen Untersuchungsparameter bezieht sich daher lediglich auf die Zusammensetzung der Salzschiebung. Somit ergab sich eine Anzahl von 12 unter diesen Bedingungen durchzuführenden Klimakammerexperimenten mit 12 unterschiedlichen Salzschieben, die gemäß den nachfolgend angegebenen Rezepturen 1 bis 12 zusammengesetzt waren:

1. NaCl 100%
2. NaCl 95%, MgCl₂ 5%
3. NaCl 99.5%, NaBr 0.5%
4. NaCl 98%, Na-Oxalat 2%
5. NaCl 98%, Catechol 2%
6. NaCl 98%, FeCl₃ 2%
7. NaCl 93%, Na₂SO₄ 5%, FeCl₃ 2%
8. NaCl 97.5%, NaBr 0.5%, FeCl₃ 2%
9. NaCl 96%, Na-Oxalat 2%, FeCl₃ 2%

10. NaCl 96%, Catechol 2%, FeCl₃ 2%
11. NaCl 96%, FeCl₃ 2%, Oxalsäure 2%
12. NaCl 91%, Na₂SO₄ 5%, FeCl₃ 2%, Oxalsäure 2%

Die Salzschrift wurde durch Eindampfen einer Salzlösung, in der die festen Bestandteile des Salzes komplett aufgelöst sind, hergestellt. Der Eindampfrückstand wurde in der Regel zerkleinert und auf einer Teflonfolie ausgebreitet. Die mit dem Salz beschichtete Teflonfolie wurde in der Teflonkammer derart angeordnet, dass die Salzschrift direkt von dem sonnenlichtähnlich gefilterten Licht des Sonnensimulators beschienen wurde. Zum Nachweis der photolytischen Eisenreduktion mit visuell sichtbarer Farbreaktion durch geeignete Reagenzien wurde, wie unter 2.3 beschrieben, ein definierter Anteil der Salzschrift vor dem Licht der Strahler abgeschattet. Die quantitative Messung der Chloratombildung in Abhängigkeit von der Dauer der Salzschriftbestrahlung geschah durch Reaktion mit einem nach Menge, Zusammensetzung und Konzentration definierten gasförmigen Kohlenwasserstoffgemisch, das der Kammeratmosphäre aus teils ozonhaltiger, synthetischer Luft zugesetzt wurde. Durch die während der jeweiligen Bestrahlungsperiode mehrfach wiederholte Gaschromatographie von Kammeratmosphären-Gasproben wurden die durch Reaktion mit Chloratomen und OH-Radikalen jeweils erzeugten Abbaumuster ermittelt, aus denen dann Menge und Anteil dieser Oxidationsmittel jeweils errechnet wurden gemäß der unter 2.3 genannten Methode (Zetzsch und Behnke, 1992).

2.2 Aufbau der Simulationskammer

Die Kammer wird aus Teflonfolie (FEP200A, DuPont), auf Ringen aus Aluminium zu einem Zylinder von 2,8 m Höhe und 1,33 m Durchmesser für die Versuche angefertigt und über einem Sonnensimulator aufgehängt. Innerhalb der Kammer befindet sich ein durchsichtiger Träger aus Teflonfolie auf dem Salze (sog. „Salzpfannen“) zur Beleuchtung platziert werden können (Abbildung 1). Der Sonnensimulator emittiert Licht, das mit troposphärischer Einstrahlung im kontinentalen Sommer auf dem 50. Breitengrad vergleichbar ist (Abbildung 2).

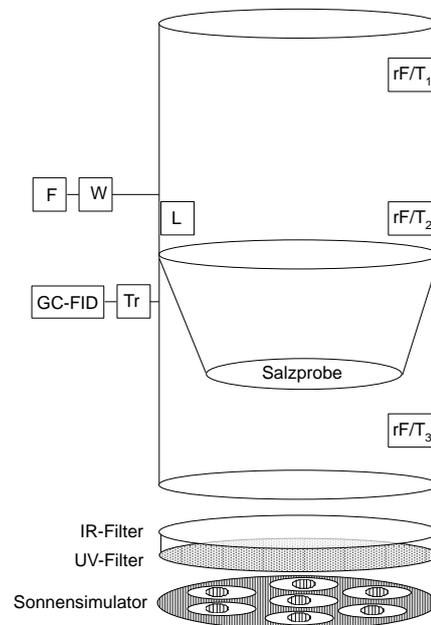


Abbildung 1: Simulationskammer über dem Sonnensimulator. Die einzelnen Komponenten sind: F: Flussregler, W: Luftbefeuchter, L: Lüfter, GC-FID: Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor, Tr: Lufttrockner, rF/T: Sensor für relative Feuchte und Temperatur

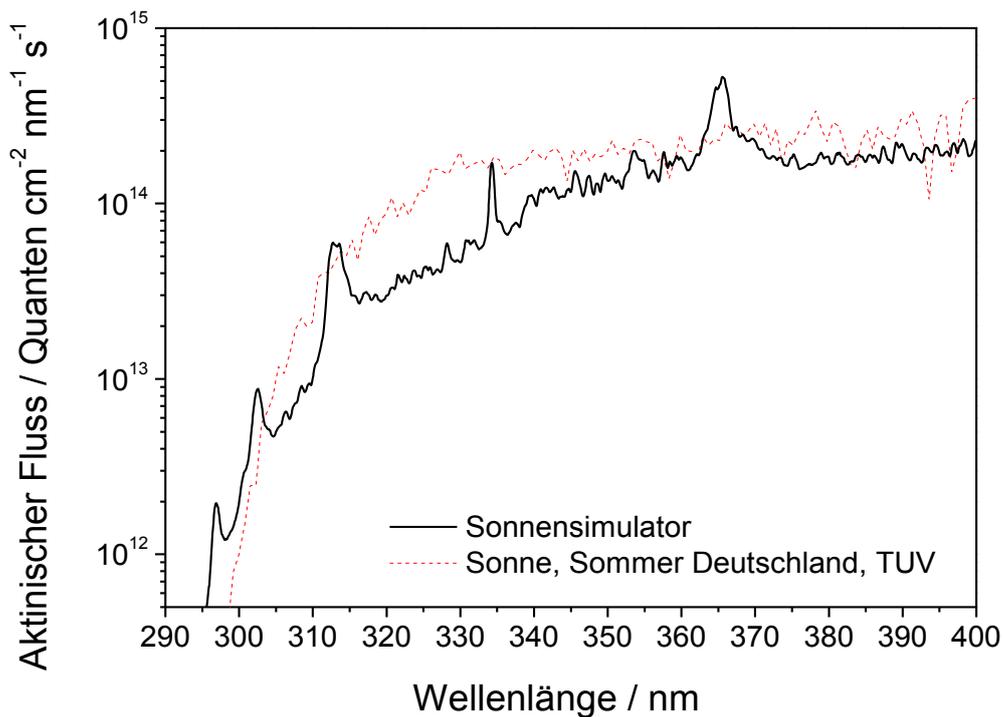


Abbildung 2: Das Spektrum des Sonnensimulators im Vergleich zur einem mit dem Strahlungstransportmodell TUV (Madronich und Velders, 1999) berechneten Sonnenspektrum für den 50. Breitengrad im Sommer (Bleicher, 2012)

2.3 Methode zur Messung von OH-, Cl- und Br-Radikalen

Der direkte Nachweis des Methanabbaus wird durch seine lange Verweildauer erschwert. Selbst wenn die Verweildauer durch erhöhte Cl-Konzentration auf einen Bruchteil sinkt, müsste ein direktes Experiment für viele Tage ausgelegt werden. Weil aber die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Chloratomen und OH-Radikalen mit Methan genau bekannt sind, genügt der Nachweis der Chloratombildung. Dieser Nachweis soll hier durch ein Abbaumuster einer bestimmten Kohlenwasserstoffmischung erbracht werden (Zetzsch und Behnke, 1992). Hinzu kommt ein durch Chloratome beschleunigter Ozonabbau, der als zusätzlicher Indikator dient und mit einem Chemolumineszenz-Analysator präzise verfolgt werden kann (Buxmann et al., 2012). Der Nachweis, dass die Chloratombildung durch die Eisen-(III)-Photolyse zu Eisen-(II) ausgelöst wird, kann durch Trikaliumhexacyanoferrat-(III) (rotes Blutlaugensalz) erzielt werden, indem dieses auf das bestrahlte Salz aufgesprüht wird. Dabei bildet sich ausschließlich auf den bestrahlten Flächen durch Reaktion mit Eisen-(II) das blaue Pigment aus der Gruppe der Berliner-Blau-Charge-Transfer-Pigmente (Adhikamsetty und Jonnalagada, 2009).

Die gleichzeitige Messung der OH-, Cl- und Br-Radikale gelingt durch eine indirekte, jedoch quantitative Methode. Diese kann unter umweltnahen Bedingungen in einer Simulationskammer eingesetzt werden. Beobachtet werden nicht die Radikale an sich, sondern bestimmte Kohlenwasserstoffe (KW), die in Reaktion mit den Radikalen treten. Die KW, namentlich 2,2-Dimethylpropan (DMP), 2,2-Dimethylbutan (DMB), 2,2,4-Trimethylpentan (TMP), Toluol und ein inerter Standard, Perfluorhexan (PFH), haben unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen mit den Radikalen (vgl. Tab. 1), sodass sich je nach Konzentration der Radikale ein charakteristischer Verlauf der KW im Experiment ergibt. Diese Reaktionspartner der OH-, Cl- und Br-Radikale werden vor Beginn des Experiments, bei Dunkelheit der Kammerluft zugesetzt. Die Messung des Zeitverlaufs erlaubt uns, das Differentialgleichungssystem:

$$-d[\text{KW}]_i/dt = k_{\text{OH}}^i [\text{KW}]_i [\text{OH}] + k_{\text{Cl}}^i [\text{KW}]_i [\text{Cl}] + k_{\text{Br}}^i [\text{KW}]_i [\text{Br}]$$

$$\text{bzw. } -d \ln[\text{KW}]_i/dt = k_{\text{OH}}^i [\text{OH}] + k_{\text{Cl}}^i [\text{Cl}] + k_{\text{Br}}^i [\text{Br}]$$

für alle reaktiven KW_i und Experiment-Zeiten zu lösen. Da das System mit den drei Unbekannten $[\text{OH}]$, $[\text{Cl}]$ und $[\text{Br}]$ aufgrund der 4 reaktiven Kohlenwasserstoffe aus vier Gleichungen besteht, ist es überbestimmt, woraus sich ein statistischer Fehler berechnen lässt. Bei Abwesenheit von Br-Atomen verbessert sich die statistische Aussagekraft entsprechend. Die Nachweisgrenze dieser Methode hängt unmittelbar mit der Bestimmbarkeit der zeitlichen Abnahme der reaktiven KW_i und den Geschwindigkeitskonstanten aus Tab. 1 zusammen, für Cl-Atome beträgt sie ca. 10^4 cm^{-3} , für OH-Radikale ca. 10^6 cm^{-3} und für Br-Atome ca. 10^9 cm^{-3} .

Die KW werden durch Gaschromatographie (GC) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen. Der Gaschromatograph (Siemens Sichromat-2) ist mit einer vollautomatisch arbeitenden Anreicherungsapparatur (Eigenkonstruktion) ausgestattet und erreicht dadurch eine Nachweisgrenze von etwa 50 ppt (bei 20 Flächeneinheiten). Er ist mit einer 8 m langen, auf 50°C geheizten $1/16''$ -Edelstahlkapillare mit der Kammer verbunden, die durchgehend mit einem Volumenstrom von 0.1 l/min von der Kammerluft durchspült wird. Zwischen der Edelstahlkapillare und der Kammer befindet sich ein Gastrockner (Nafion, DuPont, Eigenkonstruktion) der die Luftfeuchte der Messluft auf einen Taupunkt von -20°C senkt. Eine GC-Messung (Abbildung 3) dauert samt Anreicherung 14 Minuten, sodass die zeitliche Auflösung bei etwa vier Messungen pro Stunde liegt. Für jedes solcher Chromatogramme, wie in Abb. 3 (rechts) gezeigt, werden die Flächen der Peaks bestimmt und zeitlich aufgetragen. Die einzelnen Messungen werden anschließend mit Funktionen interpoliert. Je nach Verlauf des Experiments werden dazu entweder (bi-)exponentielle oder sigmoidale Kurven an die Messpunkte angepasst. In Dunkelheit sollten die Konzentrationen der KW konstant sein, da dann keine Radikale aus dem Salz freigesetzt werden. Als Nullpunkt werden deshalb die Konzentrationen in Dunkelheit benutzt. Die Peakflächen der KW im Chromatogramm stehen in linearem Zusammenhang mit deren Mischungsverhältnis, obwohl tatsächlich eine Kalibration der GC nicht notwendig ist. Geringe Mischungsverhältnisse der KW sind von Vorteil, um das System nicht wesentlich zu beeinflussen.

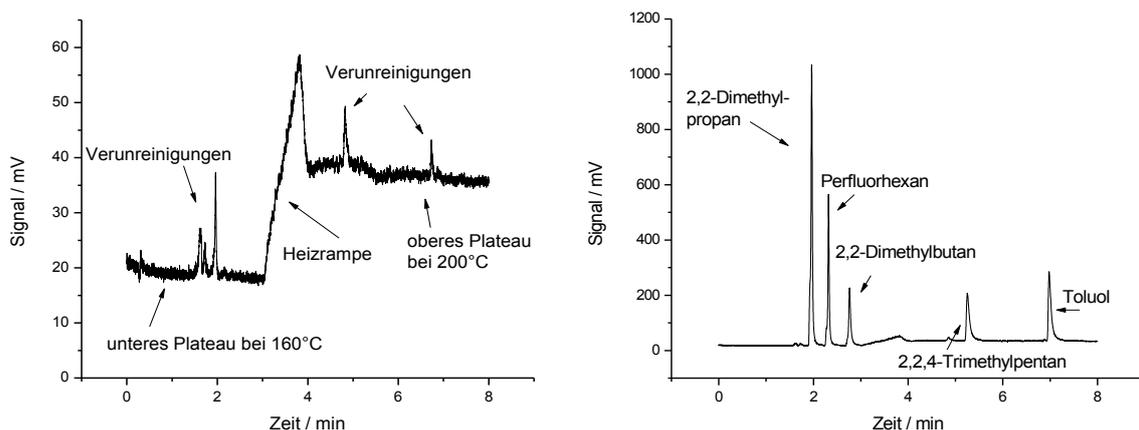


Abbildung 3: Gaschromatographische

Null-Messung (links) und Messung mit injizierten Kohlenwasserstoffen (rechts). Zunächst ist der GC-Ofen auf 160°C , um die Peaks von DMP, PFH und DMB voneinander zu trennen, danach heizt der Ofen für den schnellen Nachweis von TMP und Toluol auf 200°C hoch.

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten ($\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) der Reaktionen der beobachteten KW mit den Radikalen bei 298 K. Perfluorhexan ist gegen OH, Cl und Br bei Zimmertemperatur vollkommen inert.

Kohlenwasserstoff	k_{OH}^1	k_{Cl}^2	k_{Br}^3
Methan	6.7e-15	1.1e-13	
2,2-Dimethylpropan (DMP)	8.25E-13	1.1e-10	
2,2-Dimethylbutan (DMB)	2.23E-12	1.68E-10	
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	3.34E-12	2.31E-10	6.79E-15
Toluol	6.16E-12	5.9E-11	1.3E-14
Perfluorhexan	-	-	-

¹ Atkinson (2003)

² Atkinson und Aschmann (1985)

³ Barnes et al. (1989)

2.4 Herstellung der Salzpfanne und Vorbereitung der Kammer

Die Salze wurden so abgewogen, dass eine Gesamtmasse von 100 g entstand, und anschließend in 500 ml bi-distilliertem Wasser in Lösung gebracht. Die Lösung wurde in einer mit Teflonfolie ausgelegten Kristallisierschale in einem Trockenschrank bei 45°C über 48h getrocknet. Der Trockenschrank wurde dabei mit trockener Nullluft (Taupunkt -70°C) gespült. Die getrocknete Salzprobe wurde danach aus der Kristallisierschale genommen und entweder zuerst gemahlen oder gemörsert oder direkt in der Teflonkammer platziert. Eine Übersicht, wie die Proben vorbehandelt wurden, gibt Tabelle 20. Anschließend wurde die Kammer mit feuchter Nullluft über 24 h gespült.

3. Ergebnisse

3.1a. Nullexperiment: NaCl (NaCl_A)

Eine Einwaage von 100 g NaCl (p.a. Aldrich) wurde auf die Teflonpfanne in der Teflonkammer verteilt und befeuchtet. Eine Anfangsfeuchte von 52% wurde bei 20°C erreicht. Ein Chromatogramm der Nullluft in der Kammer an diesem Tag zeigt Abbildung 3 (links). Anschließend erfolgte eine Injektion der Kohlenwasserstoffe (KW) in die Kammer:

- 120 µl 2,2-Dimethylpropan (18,8 ppb, DMP)
- 0,2 µl Perfluorhexan (6,9 ppb; inerte Standard, PFH)
- 0,1 µl 2,2-Dimethylbutan (5,3 ppb, DMB)
- 0,1 µl 2,2,4-Trimethylpentan (4,3 ppb, TMP)
- 0,1 µl Toluol (6,6 ppb)

Ein Chromatogramm mit injizierten Kohlenwasserstoffen in Dunkelheit zeigt Abbildung 3 (rechts). Vier solcher Chromatogramme wurden im Abstand von 12,5 Minuten in Dunkelheit gemessen und auf Gleichartigkeit geprüft. Danach wurde der Sonnensimulator eingeschaltet. Dazu wurden die Lampen zunächst abgeblendet, um den Intensitätsanstieg der Lampen während des Aufheizens nicht berücksichtigen zu müssen. Nach drei Minuten wurde die Blende geöffnet und die Kammer jäh dem Licht ausgesetzt. Das Mischungsverhältnis von NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) war anfangs bei 3-4 ppb (diese Werte könnten bereits eine Chloraktivierung am Aerosol auslösen, siehe Bleicher et al. 2013, in Vorbereitung). Aufgrund der KW und der Stickoxide wurde ein Anstieg des Ozonmischungsverhältnisses auf 10 ppb beobachtet ($\text{RO}_2\text{-HO}_2\text{-NO}_x$ -Mechanismus). Die Bestrahlung der Kammer dauerte etwa 3,6 Stunden an, dabei wurden 15 Chromatogramme aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf der KW ist verdünnungskorrigiert in Abbildung 4 (links) gezeigt.

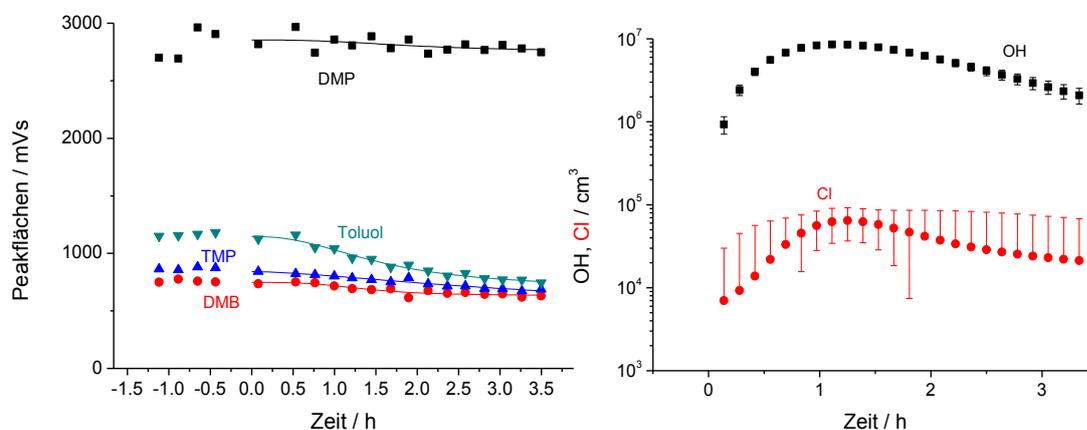


Abbildung 4: Messung der KW über 100g NaCl (links) und die aus dem Abbau der KW berechneten Konzentrationen der OH- und Cl-Radikale (rechts). Besonders deutlich wird der verzögerte Beginn des Abbaus bei Toluol, woraus sich das runde Profil der OH-Radikale berechnet.

Während Toluol eine deutliche Abnahme zeigt, sind die Alkane nur wenig abgebaut worden, was ein Hinweis auf eine geringe Konzentration von Chloratomen ist. Aus den unten gezeigten angepassten Funktionen (Tabelle 2) ergeben sich für die Konzentrationen von OH und Cl die in Abbildung 4 (rechts) gezeigten Verläufe. OH zeigt eine für den Messaufbau typischen Wert von etwa 5×10^6 Molekülen cm^{-3} . Chloratome waren mit $\sim 5 \times 10^4$ cm^{-3} etwas über der Nachweisgrenze.

Tabelle 2: An die Messdaten (Abbildung 4, links) angepasste sigmoidale Funktionen zur Berechnung von OH und Cl

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$2753 + \frac{2855 - 2753}{1 + (\frac{t}{7070s})^{2.73}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$633 + \frac{747 - 633}{1 + (\frac{t}{4942s})^{3.46}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$505 + \frac{842 - 505}{1 + (\frac{t}{12730s})^{1.59}}$
Toluol	$698 + \frac{1147 - 698}{1 + (\frac{t}{5600s})^{2.36}}$

3.1b. Nullexperiment: NaCl mit Ozon und NO_x (NaCl_B)

An der Salzpflanze aus dem Versuch 3.1a. wurde ein zweites Experiment mit Zugabe von Ozon (240 ppb) und Stickoxiden (130 ppb) durchgeführt. Dosierte wurde dieselbe Mischung an KW, jedoch mit kleinerem Mischungsverhältnis von Neopentan (DMP, ca. 8 ppb). Innerhalb der sechs Stunden Versuchsdauer wurde ein schwacher Abbau der Alkane beobachtet, Abbildung 5 (links). Die analytische Auswertung zeigt gegenüber dem Vortag leicht erhöhte Konzentrationen von OH und Cl (Abb. 7). Der Einfluss von Ozon und NO₂ auf die Chlorfreisetzung war messbar vorhanden.

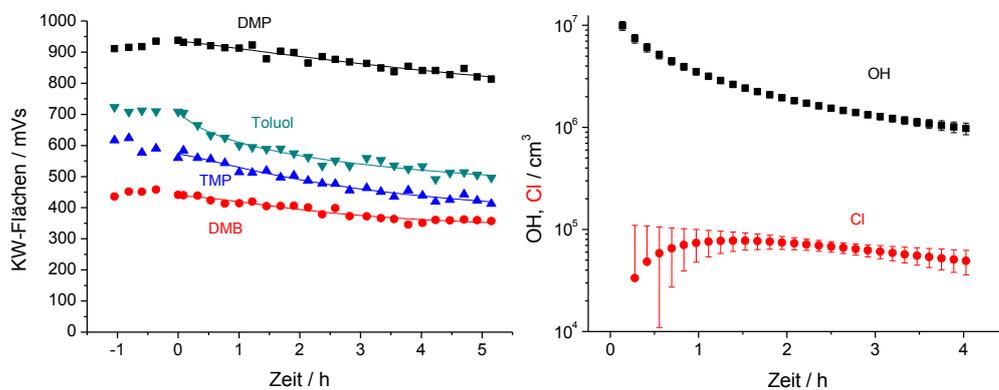


Abbildung 5: Wiederholungsmessung mit erneuter Bestrahlung der NaCl-Probe aus Versuch 3.1a mit dem Sonnensimulator. Durch Zugabe von 240 ppb Ozon und 130 ppb NO₂ ist die Konzentration der OH-Radikale höher, auch die Auswirkung von Chlor ist an den Alkanen gut sichtbar

Tabelle 3: Angepasste Funktionen zu den KW-Verläufen aus Abbildung 5 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$552 + \frac{936 - 552}{1 + (\frac{t}{39164s})^{1.15}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$322 + \frac{437.6 - 322}{1 + (\frac{t}{9816s})^{1.66}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$323 + \frac{572 - 323}{1 + (\frac{t}{12560s})^{1.26}}$
Toluol	$358 + \frac{715 - 358}{1 + (\frac{t}{11515s})^{0.76}}$

3.2 Nullexperiment: NaCl und MgCl₂ (MgCl₂_A)

Die Salzmischung aus 95g NaCl und 5g MgCl₂ wurde vollständig in bi-dist. Wasser gelöst und im Ofen bei 80°C über 48h getrocknet. Das Mahlen des Salzes war schwierig, da das Salz durch seine Hygroskopizität wieder feucht wurde und dadurch zusammenklumpte. Die Probe wurde in der Kammer auf dem Teller aufgebracht und über Nacht mit Nullluft gespült. Am Folgetag wurde die Salzpfanne mit der KW-Mischung dem Licht des Sonnensimulators ausgesetzt, siehe Abbildung 6 (links). Der stärkste Verlust trat bei Toluol ein, was auf OH als wichtigstes Radikal in diesem Experiment hindeutet. Die analytischen Berechnungen der OH- und Cl-Konzentrationen fasst Abbildung 6 (rechts) zusammen.

Tabelle 4: Anpassungsfunktionen zum Experiment aus Abbildung 6

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1044e^{-t/910022s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$515e^{-t/132564s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$420 + 203e^{-t/10124s}$
Toluol	$\frac{1005}{1 + (\frac{t}{21461s})^{0.72}}$

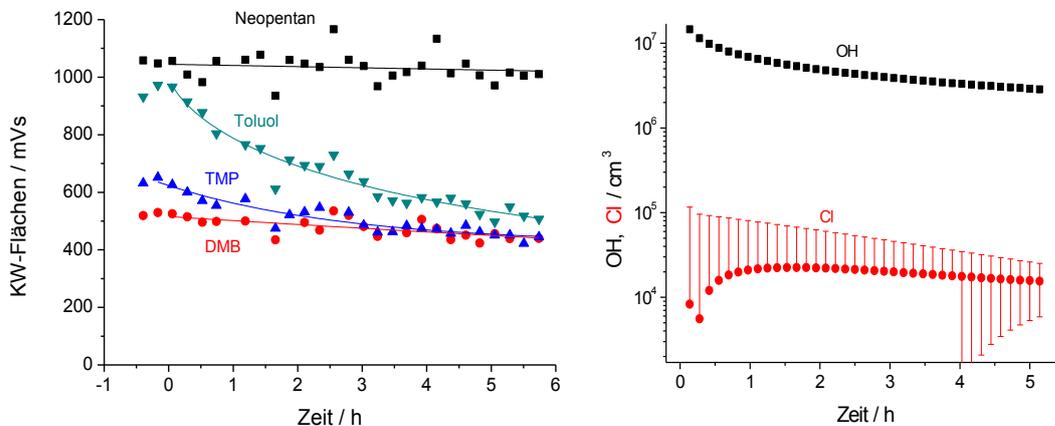


Abbildung 6: Gemessene KW-Verläufe über einer NaCl/MgCl₂ Salzpfanne (links) und die daraus berechneten Radikal-Konzentrationen (rechts). Trotz des hygroskopischen Salzes wird keine erhöhte Cl-Aktivierung beobachtet

3.3 Nullexperiment: NaCl und NaBr (NaBr_A)

Systematische Messungen über NaCl/NaBr Salzpflanzen wurden bereits in einer früheren Studie durchgeführt und veröffentlicht (Buxmann et al., 2012). Aus diesen Messungen ist die Aktivierung von Bromid in Abhängigkeit von der rel. Luftfeuchte bekannt. Zusammen mit dem Brom wird über BrCl auch Chlor freigesetzt, sodass hier eine Chloraktivierung erwartet wurde.

Im Experiment an einer 99,5 g NaCl, 0,5 g NaBr wurde der schnellste Abbau an Toluol und an 2,2,4-Trimethylpentan beobachtet (Abbildung 7, links). Beide sind Substanzen, deren Reaktionsfähigkeit mit Bromatomen bekannt ist (Tabelle 1). Aus diesem Abbauverhalten konnten die Konzentrationen der Brom-Atome berechnet werden, siehe Abbildung 7 (rechts). Auch eine deutliche Aktivierung von Chlorid kann hier belegt werden.

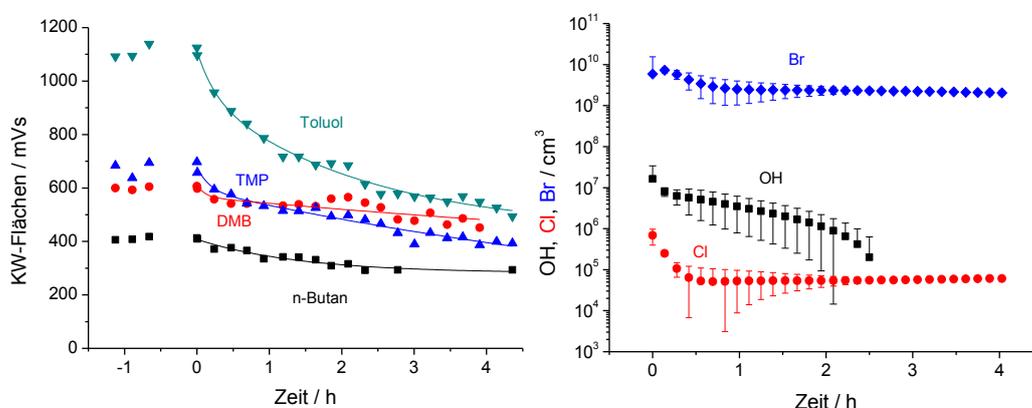


Abbildung 7: KW-Verläufe über einer NaCl/NaBr-Pfanne (links) und daraus berechnete Verläufe der Radikale (rechts). Beobachtet wurde ein Verlust von Toluol und TMP, während die übrigen Alkane fast konstant blieben. Daraus ergeben sich hohe Konzentrationen von Br-Atomen, während OH und Cl in der ersten Stunde stark abfallen

Tabelle 5: (bi-)exponentielle Anpassungsfunktionen zum Experiment in Abbildung 7

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
n-Butan	$281 + 126e^{-t/5173s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$254 + 301e^{-t/59566s} + 45e^{-t/386s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$44 + 67e^{-t/594s} + 550e^{-t/32140s}$
Toluol	$439 + 516e^{-t/8180s} + 157e^{-t/881s}$

3.4 Nullexperiment: NaCl und Na-Oxalat

Die NaCl/Na-Oxalat-Probe bestand aus 98 g NaCl und 2 g Na-Oxalat, sie blieb nach dem Mahlen rieselfähig. Das Salz wurde auf dem Teller platziert und über Nacht eine rel. Feuchte von 55% bei 20°C eingestellt. Nach dem Dosieren der KW wurden vier Chromatogramme bei Dunkelheit gemessen, und anschließend wurde der Sonnensimulator in Betrieb genommen. Es zeigte sich ein verzögerter Abbau von Toluol, während die Alkane gleichsam abnahmen, siehe Abbildung 8 (links). Deshalb wurden zur OH/Cl-Auswertung an die Verläufe der Alkane exponentielle Funktionen angepasst, während an Toluol eine sigmoidale Funktion angepasst wurde (Tabelle 6). Es ergibt sich so ein typisch konvexer Verlauf von OH bei zu Beginn ozonfreier Kammer. Der NO_x/RO₂-Kreislauf erzeugte durch die injizierten KW und NO_x-Verunreinigungen im Verlauf des Experiments einen

Anstieg von Ozon, was erwartungsgemäß zu erhöhten OH-Konzentrationen führte, siehe Abbildung 8 (rechts). Dieses Experiment belegt auch eine deutliche Chloridaktivierung.

Tabelle 6: Angepasste Funktionen zu den KW-Daten aus Abbildung 10 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$336e^{-t/78390s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$414 + 140e^{-t/7940s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$92 + 191e^{-t/11609s}$
Toluol	$477 + \frac{981 - 477}{1 + (\frac{t}{5244s})^{1.98}}$

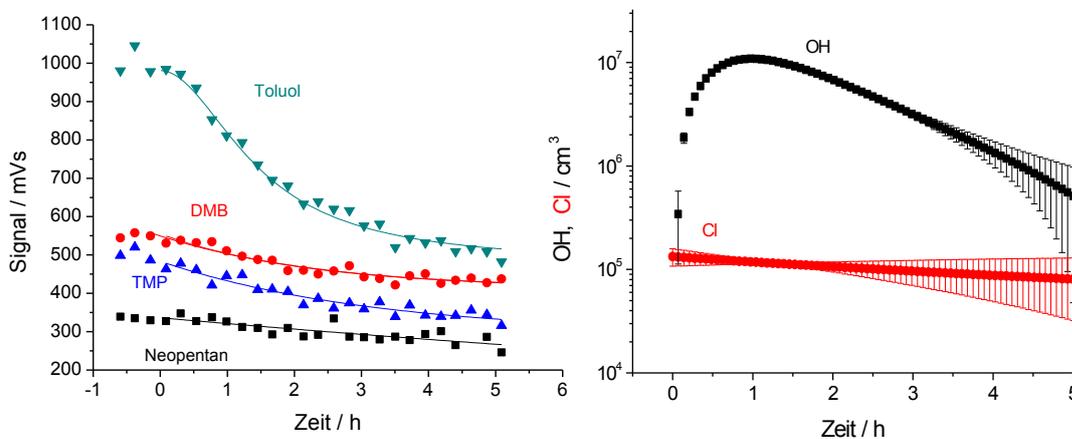


Abbildung 8: Verlauf der KW über einer NaCl/Na-Oxalat Salzpflanze (links) und die daraus berechneten OH- und Cl-Konzentrationen (rechts). Die Chloratome sind deutlich über der Nachweisgrenze.

3.5 NaCl und Catechol

NaCl (98 g) und Catechol (2 g) wurden in ca. 500ml bi-dest.-Wasser gelöst und anschließend getrocknet und gemahlen. Im Experiment wurden die KW nur wenig abgebaut, siehe Abbildung 9 (links). Sowohl OH als auch Cl waren in diesem Experiment nahe der Nachweisgrenze. Die analytischen Berechnungen der OH- und Cl-Konzentrationen fasst Abbildung 9 (rechts) zusammen, während Tabelle 7 die angepassten Funktionen wiedergibt.

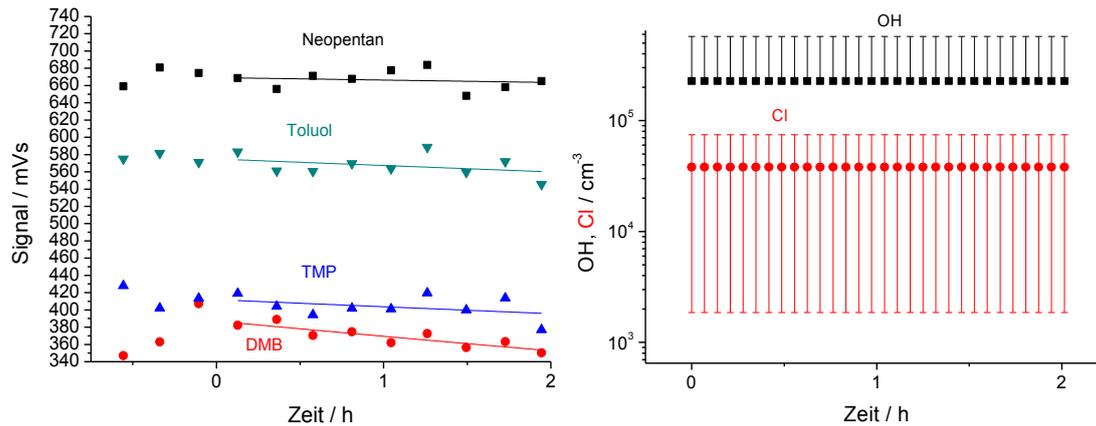


Abbildung 9: Kaum Abbau der KW über der NaCl/Catechol-Salzmischung. Cl war knapp über der Nachweisgrenze, OH konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden

Tabelle 7: Funktionen zum Experiment aus Abbildung 9. Der KW-Verlust war sehr langsam, was an den großen e-tel-Zeiten erkennbar wird

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$669e^{-t/688727s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$387e^{-t/77326s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$411e^{-t/179313s}$
Toluol	$574e^{-t/274227s}$

3.6 NaCl und Eisenchlorid

Nach Abschluss der Nullversuche wurde für das Experiment Nr. 6 eine Probe aus 98g NaCl und 2g FeCl₃ vorbereitet. Dazu wurden beide Stoffe in 500 ml Wasser in einem Glasgefäß in Lösung gebracht. Die Lösung wurde anschließend in einer weiten Glasschale (30 cm Durchmesser), welche innen mit Teflonfolie ausgelegt war, im Ofen für mehr als 48 h bei einer Temperatur von 40 °C getrocknet. Um die Trocknung zu beschleunigen, wurde der Ofen mit Nullluft gespült. Die trockene Probe wurde mit einem Mörser zerkleinert, wobei das hygroskopische Salz aus der Raumluft Feuchte zog und dadurch zusammenklebte. Eine gleichmäßige Größenverteilung in dünner Schicht konnte so nicht erreicht werden, wie auch in dem Foto in Abb. 12 am Ende dieses Abschnitts zu erkennen ist. Die Probe wurde in der Teflonkammer mittig platziert, dabei wurde eine Fläche von 30×30 cm mit Aluminiumfolie von unten und oben abgedeckt, sodass etwa die Hälfte der Salzpflanze nicht beleuchtet wurde. Die Kammer wurde danach 48 h mit befeuchteter Nullluft (Gas-Waschflasche) gespült und auf eine rel. Feuchte von 52% bei 20°C eingestellt.

3.6a NaCl und FeCl₃

Nach der Injektion der Kohlenwasserstoffe blieben ihre Mischungsverhältnisse im Dunklen zunächst konstant, fielen jedoch mit dem Einschalten des Sonnensimulators extrem rasch ab, Abbildung 10 (links). Zur OH/Cl-Auswertung wurden sigmoidale Funktionen angepasst. Dabei ist zu beachten, dass im letzten Chromatogramm alle Stoffe außer DMP bereits unter der Nachweisgrenze des FID des Gaschromatographen lagen und die berechneten OH- und Cl-Konzentrationen somit äußerst unsicher sind, siehe Abbildung 10 (rechts). In diesem Experiment wurden die Feuchte- und

Temperatursensoren irreparabel beschädigt, was möglicherweise durch den gasförmigen Chlorwasserstoff verursacht wurde.

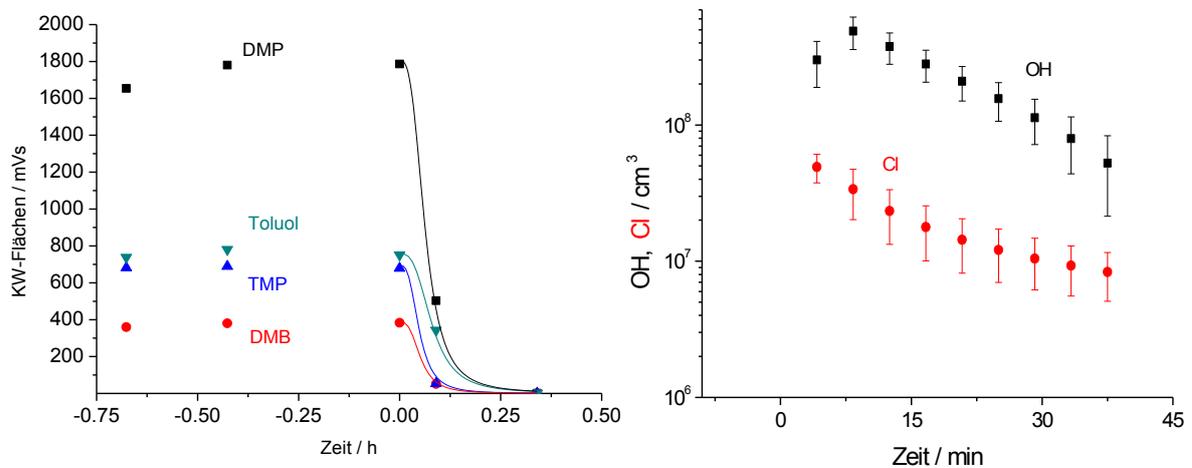


Abbildung 10: KW-Messung an einer FeCl₃/NaCl Salzpfanne mit 2% FeCl₃-Zugabe und die zur Auswertung angepassten sigmoidalen Kurven (links). Die Messung um Zeitpunkt Null fand tatsächlich bei Minute -10 statt und wurde für eine plausible Auswertung dieser wenigen Datenpunkte einer extrem raschen Abnahme verschoben. Im letzten Chromatogramm waren die Peaks von Toluol, TMP und DMB nicht mehr vorhanden, ihre Werte wurden willkürlich auf 0.1 festgesetzt. Entsprechend unsicher sind die Verläufe von OH und Cl (rechts).

Tabelle 8: Sigmoidale Funktionen repräsentieren die KW-Daten aus Abbildung 10 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$\frac{1804}{1 + \left(\frac{t}{226s}\right)^3}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$\frac{387}{1 + \left(\frac{t}{188s}\right)^3}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$\frac{696}{1 + \left(\frac{t}{173s}\right)^3}$
Toluol	$1 + \frac{758 - 1}{1 + \left(\frac{t}{288s}\right)^3}$

3.6b NaCl und FeCl₃

Das Wiederholungs-Experiment am selben Salz fand am Folgetag statt. Dazu wurde die Kammer über Nacht erfahrungsgemäß befeuchtet. Es wurden mehr KW injiziert um den Abbau länger verfolgen zu können. Nach Einschalten des Sonnensimulators war der Abbau jedoch nicht gleichermaßen stark wie am Vortag, zudem war er deutlich bi-exponentiell. Diese Abschwächung ist wahrscheinlich durch das Austrocknen der Salzprobe während der Bestrahlung bedingt. Nach Ende des Versuches wurde die Kammer geöffnet und die Aluminium-Folie entfernt. Die Probe wurde mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) besprüht und dabei eine Blaufärbung am nicht abgedeckten Salz festgestellt, während das zuvor abgedeckte Salz orange verblieb, Abbildung 12.

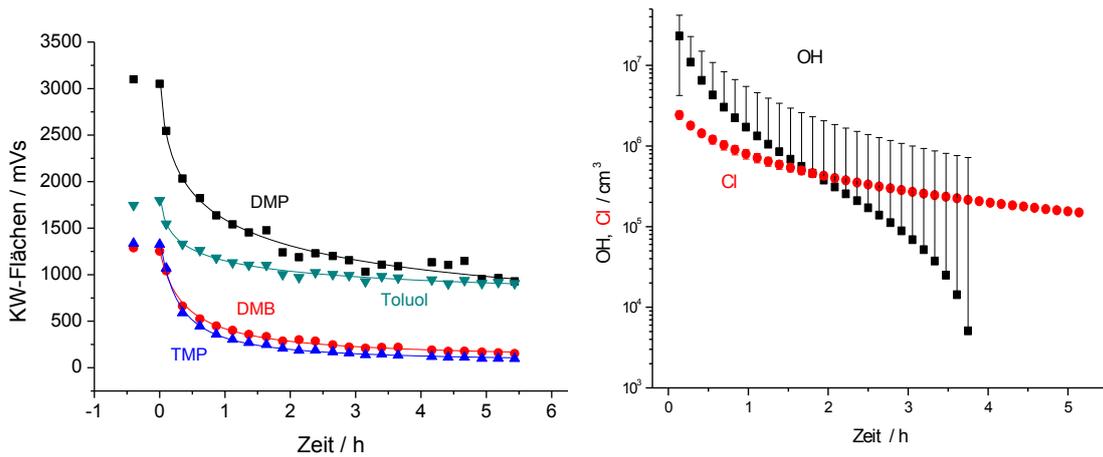


Abbildung 11: KW-Verläufe bei erhöhten Anfangskonzentrationen im Wiederholungsexperiment mit der gleichen NaCl/FeCl₃-Salzpflanze (links) und OH und Cl Verläufe (rechts)

Tabelle 9: Angepasste sigmoide Funktionen zu den Daten aus Abbildung 11 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$109 + \frac{3451 - 109}{1 + (\frac{t}{2309s})^{0.51}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$82 + \frac{1264 - 82}{1 + (\frac{t}{1381s})^{0.96}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$53 + \frac{1376 - 53}{1 + (\frac{t}{1376s})^{1.064}}$
Toluol	$625 + \frac{1997 - 625}{1 + (\frac{t}{1453s})^{0.53}}$



Abbildung 12: Salzpflanze aus den Experimenten 3.6a und 3.6b nach dem Besprühen mit einer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung zum Nachweis von Eisen-(II). Der rechte Teil war mit Aluminium-Folie vor Bestrahlung geschützt und zeigt kein Eisen-(II)

3.6c NaCl und FeCl₃

Das ursprünglich mit 20% FeCl₃ vorgesehene Experiment Nr. 11 wurde wegen der hohen Chlor-Konzentration in den Experimenten 3.6a und 3.6b abgeändert zu 0.5% FeCl₃. An dieser Salzpflanze wurde eine Reihe von Wiederholungs-Experimenten durchgeführt, um die Reoxidation von Fe(II) zu Fe(III) zu überprüfen. In insgesamt sieben aufeinanderfolgenden Experimenten wurde eine Aktivierung von Chlorid beobachtet.

Im ersten Experiment 3.6c wurde ein deutlicher Abbau der Alkane in den ersten zwei Stunden gemessen, auch der Abbau von Toluol war in der ersten Stunde ausgeprägt, Abbildung 13 (links). Die Daten können gut durch sigmoidale Funktionen (Tabelle 10) wiedergegeben werden, bei deren Auswertung die OH-Konzentration unter der Nachweisgrenze ist, während die Konzentration der Cl-Atome mit Licht spontan auf 10⁶ cm⁻³ springt und anschließend auf null abklingt.

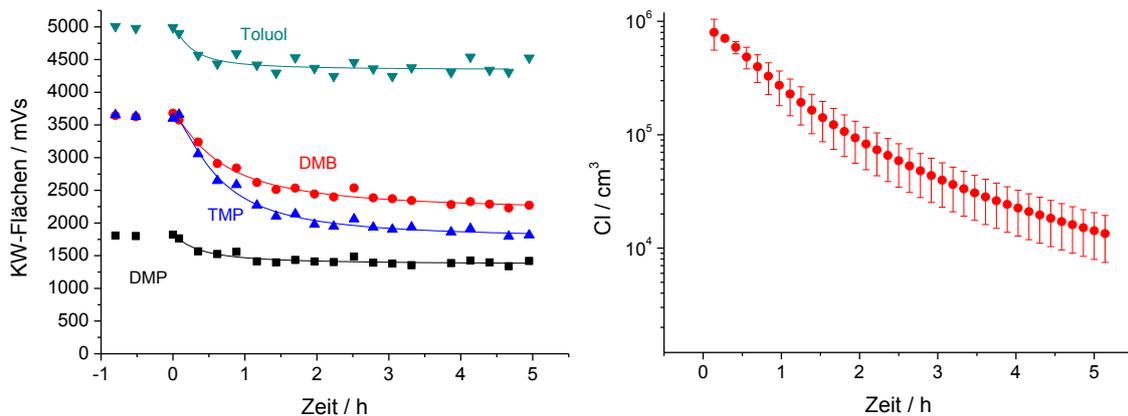


Abbildung 13: KW-Abbau über einer NaCl/FeCl₃-Salzpflanze (links), hauptsächlich durch Cl-Atome (rechts)

Tabelle 10: An die KW-Daten aus Abbildung 13 angepasste sigmoidale-Funktionen

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1367 + \frac{1826 - 1367}{1 + (\frac{t}{1252s})^{1.18}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$2172 + \frac{3682 - 2172}{1 + (\frac{t}{2345s})^{1.28}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$1763 + \frac{3660 - 1763}{1 + (\frac{t}{2208s})^{1.52}}$
Toluol	$4344 + \frac{5001 - 4644}{1 + (\frac{t}{906s})^{1.356}}$

3.6d NaCl und FeCl₃

Das Experiment am Folgetag zeigte stärkeren KW-Abbau durch höhere Cl- und OH-Konzentration, Abbildung 14 (links). Leider kann die Korrelation mit der Luftfeuchte hier nicht belegt werden, da die Sensorik durch HCl-Gas irreparabel beschädigt wurde. Die Verläufe zeigen in den ersten Messungen mit eingeschaltetem Sonnensimulator einen verzögerten Abbau, sodass sigmoidale Funktionen den Verlauf gut wiedergeben (Tabelle 11) und dadurch der Verlauf von OH und Cl jeweils Maxima aufweist, siehe Abbildung 14 (rechts).

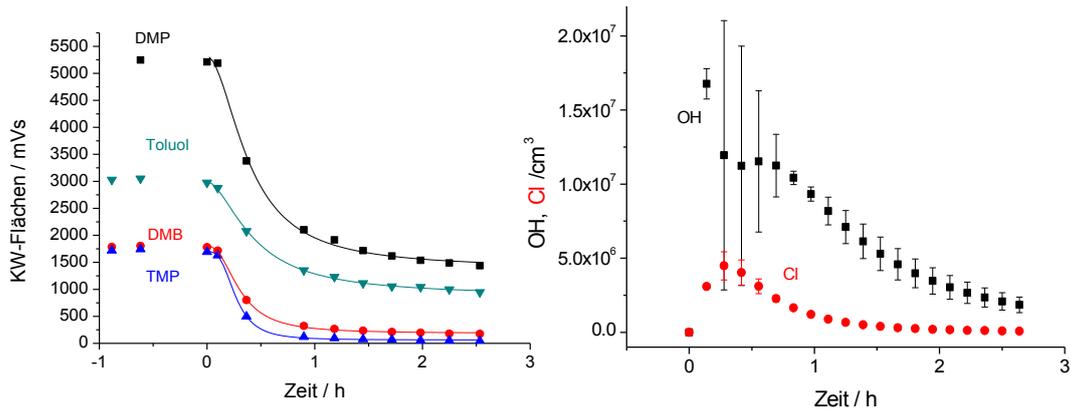


Abbildung 14: Messdaten der KW über der Salzprobe aus 3.6c (links) beim Wiederholungsexperiment. Die Auswertung (rechts) zeigt nach längerer Befeuchtung am Folgetag nun neben Cl-Atomen auch OH-Radikale

Tabelle 11: Angepasste sigmoidale Funktionen an die KW-Daten aus Abbildung 14 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1389 + \frac{5315 - 1389}{1 + (\frac{t}{1405s})^{1.9}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$2172 + \frac{3682 - 2172}{1 + (\frac{t}{2345s})^{1.28}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$1763 + \frac{3660 - 1763}{1 + (\frac{t}{2208s})^{1.52}}$
Toluol	$4344 + \frac{5001 - 4644}{1 + (\frac{t}{906s})^{1.36}}$

3.6e NaCl und FeCl₃

Nochmals 24h später fand das Experiment 3.6e statt. Im Verlauf der KW (Abbildung 15, links) ist anfangs ein rascher Abbau zu erkennen. In den ersten 30 Minuten schwächt sich dieser zwar ab, bleibt jedoch bei allen Spezies bestehen, sodass der gesamte Verlauf durch bi-exponentielle Funktionen gut wiedergegeben wird, Tabelle 12. Die erreichten Konzentrationen von OH und Cl waren nun etwas geringer, siehe Abbildung 15 (rechts). Da die KW-Daten bereits unmittelbar nach Einschalten des Sonnensimulators abfallen, müssen die Radikale rasch gebildet worden sein.

Tabelle 12: Angepasste bi-exponentielle Funktionen zu den KW-Daten des Experiments 3.6e.

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1633 + 226e^{-t/424s} + 1739e^{-t/104372s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$498 + 186e^{-t/1505s} + 1031e^{-t/42206s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$685 + 256e^{-t/815s} + 789e^{-t/19752s}$
Toluol	$1059 + 183e^{-t/386s} + 2014e^{-t/67378s}$

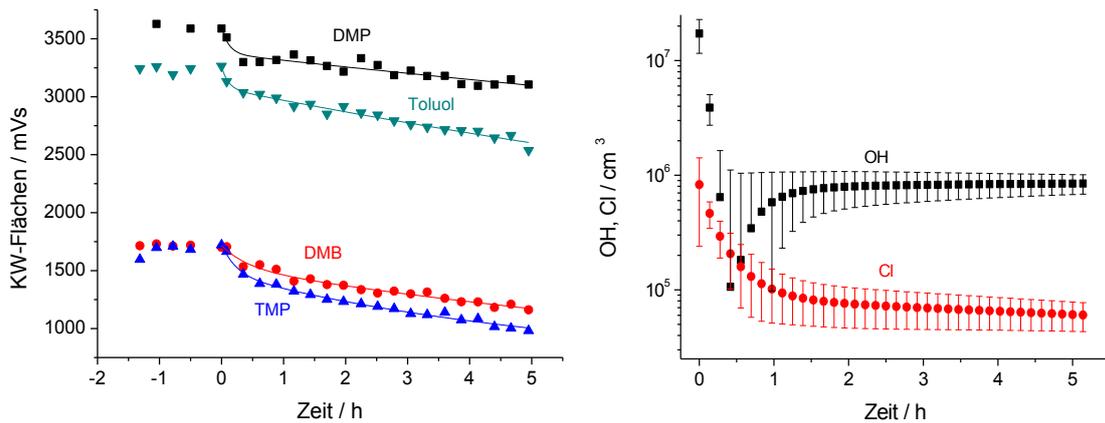


Abbildung 15: Eine weitere Wiederholungsmessung an der Salzpflanze aus 3.6c und 3.6d

3.6f NaCl und FeCl₃

An diesem Versuchstag gab es Komplikationen mit der Messtechnik. Durch Stromausfall am Vorabend wurde der Luftbefeuchter abgeschaltet, sodass die Pflanze nicht ausreichend befeuchtet wurde. Außerdem gab es Schwierigkeiten mit der Anreicherungsapparatur, sodass nicht alle KW gemessen werden konnten. Die Auswertung der verfügbaren Daten ergibt eine Konzentration Chlor-Atome von unter 10⁵ cm⁻³ und eine OH Konzentration von unter 10⁶ cm⁻³ bei Tagesbedingungen.

3.6g NaCl und FeCl₃

Eine Woche später wurde das Experiment „g“ durchgeführt. Es zeigt ebenso wie „e“ bi-exponentielle Verläufe der KW, Abbildung 16 (links) und Tabelle 13. Auch hier fallen die zunächst hohen Cl-Atomkonzentrationen rasch auf ein stabiles Plateau ab, siehe Abbildung 16 (rechts).

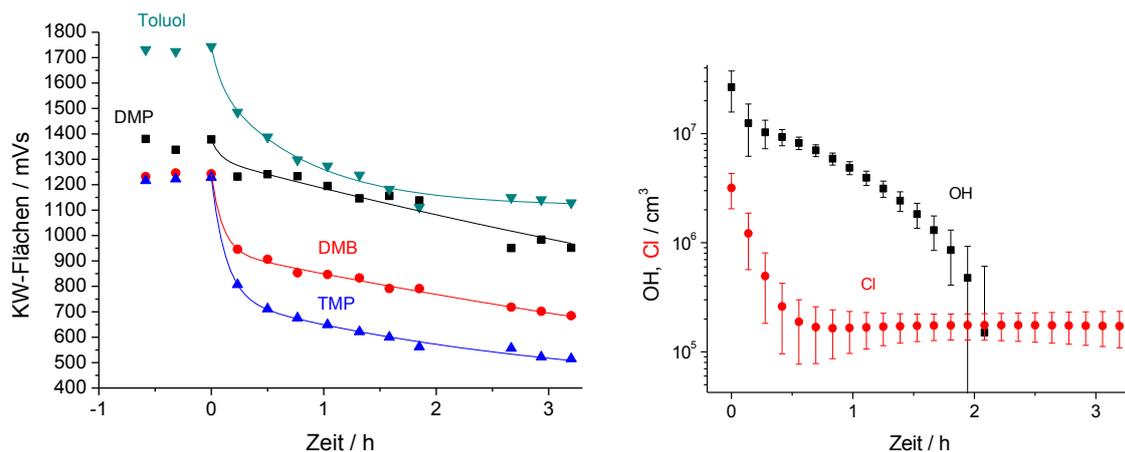


Abbildung 16: KW-Daten über der Salzprobe aus Experiment „c“ im Lauf „g“ und die daraus berechneten OH- und Cl-Konzentrationen

Tabelle 13: Bi-exponentielle Funktionen geben die KW-Daten aus Experiment 6g wieder

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1300e^{-t/39338s} + 76e^{-t/300s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$303e^{-t/358s} + 940e^{-t/35897s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$381 + 376e^{-t/10632s} + 470e^{-t/467s}$
Toluol	$1116 + 142e^{-t/317s} + 484e^{-t/2967s}$

3.6h NaCl und FeCl₃

Experiment in dem der Abbau von Methan direkt beobachtet werden sollte. Dieses scheiterte jedoch an Undichtigkeiten im Methan-Analysator.

3.6i NaCl und FeCl₃

Ein Experiment zur Partikelneubildung wurde an der Salzprobe durchgeführt. Es zeigt im Vergleich zu einer leeren, jedoch neu gefertigten Kammer etwas höhere Partikelkonzentrationen (Abbildung 17).

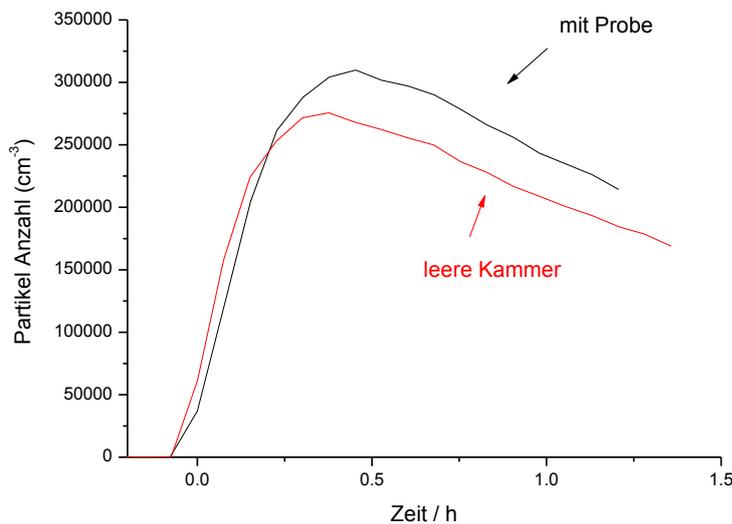


Abbildung 18: Partikelwachstum über einer Salzprobe (schwarz) im Vergleich mit einer leeren Kammer

3.6j NaCl und FeCl₃

Das letzte Experiment in dieser Serie fand vier Tage nach Lauf „g“ statt. Es wurde keine initiale Spitzenkonzentration beobachtet, sondern ein gleichbleibendes Plateau der Cl-Konzentration, Abbildung 19. Zu deren Berechnung wurden sigmoidale Funktionen angepasst, siehe Tabelle 14.

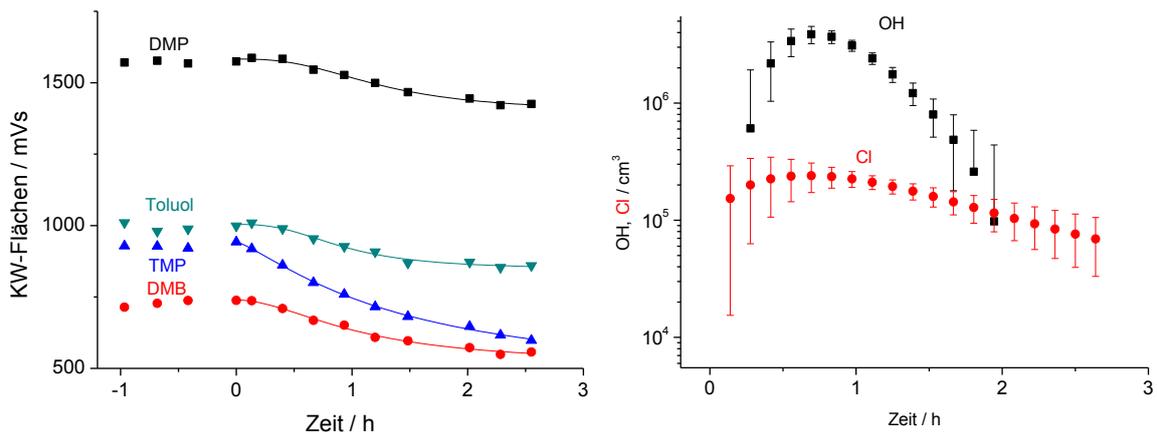


Abbildung 19: KW-Daten aus dem Experiment 6j (links) und die daraus berechneten Radikal-Konzentrationen (rechts)

Tabelle 14: Sigmoidale Funktionen geben die KW-Messwerte aus Experiment 6j wieder

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1398 + \frac{1583 - 1398}{1 + (\frac{t}{4514s})^{2.66}}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$515 + \frac{740 - 515}{1 + (\frac{t}{3866s})^{1.86}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$440 + \frac{943 - 440}{1 + (\frac{t}{5130s})^{1.265}}$
Toluol	$847 + \frac{1004 - 847}{1 + (\frac{t}{3340s})^{2.67}}$

3.6k. NaCl und FeCl₃ – Direkte Beobachtung des Methanabbaus

An einer neuen Salzprobe aus 2 g FeCl₃ und 98 g NaCl konnte der Abbau von Methan direkt beobachtet werden. Dazu wurde ein Analysator für Kohlenwasserstoffe (Bendix, Modell 8202) zur Methan-Messung verwendet. Injiziert wurden in die Kammer 9 ppm Methan, um deutlich über der Nachweisgrenze von 200 ppb zu liegen, auch dann wenn der Großteil des Methans wegen des hohen Analysenluftbedarfs des Geräts durch Verdünnung verloren ging. Der Verdünnungsfluss wurde auf 4 l/min eingestellt, um die Kammer bei Überdruck zu halten und Kontaminationen zu verhindern. Das Resultat des Experiments zeigt Abbildung 20.

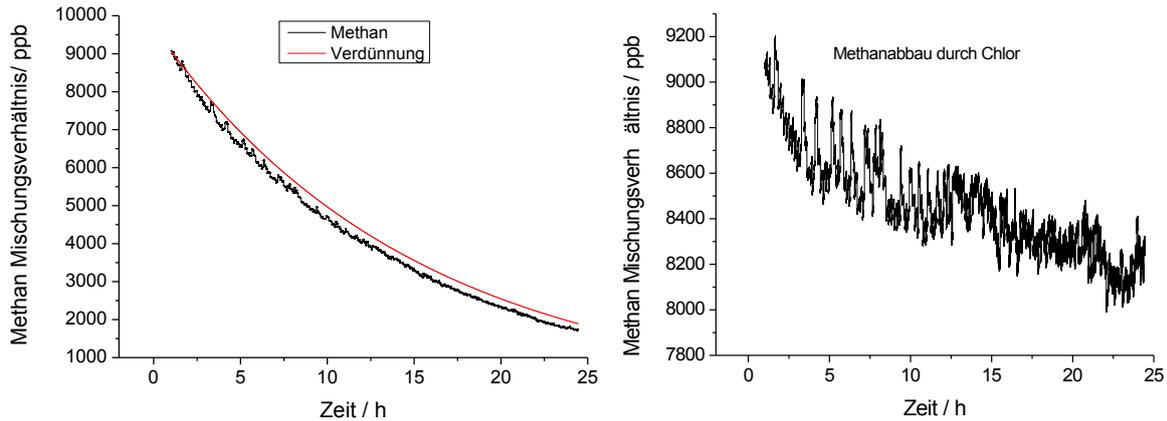


Abbildung 20: Direkte Beobachtung des Methanabbaus durch Chlor-Radikale. Links gezeigt sind die Rohdaten und die gemessene Verdünnung der Kammer. Rechts ist der Verlust des Methans verdünnungskorrigiert dargestellt.

3.7 FeCl₃ und Natriumsulfat

Die Mischungsverhältnisse für dieses Experiment waren 93 g NaCl, 5g Na₂SO₄ und 2 g FeCl₃. Die Salzpfanne wurde nach dem Rekristallisationsprozess gemörsert und anschließend in der Kugelmühle gemahlen. Nach dem Auskristallisieren bekam das Salz eine blassgelbe Farbe, im Gegensatz zu den oberen Experimenten mit Eisenchlorid, die kräftig orange waren. Die feinen und trockenen Körner wurden dünn-schichtig in der Teflonkammer aufgetragen. Nach Einschalten des Sonnensimulators konnte ein deutlicher Abbau von Toluol, DMB und TMP beobachtet werden, während DMP nahezu unverändert blieb, Abb. 21 (links) und Tabelle 15. Die Aktivierung des Chlorids wurde durch das Sulfat stark gehemmt, wie Abb. 21 (rechts) zeigt.

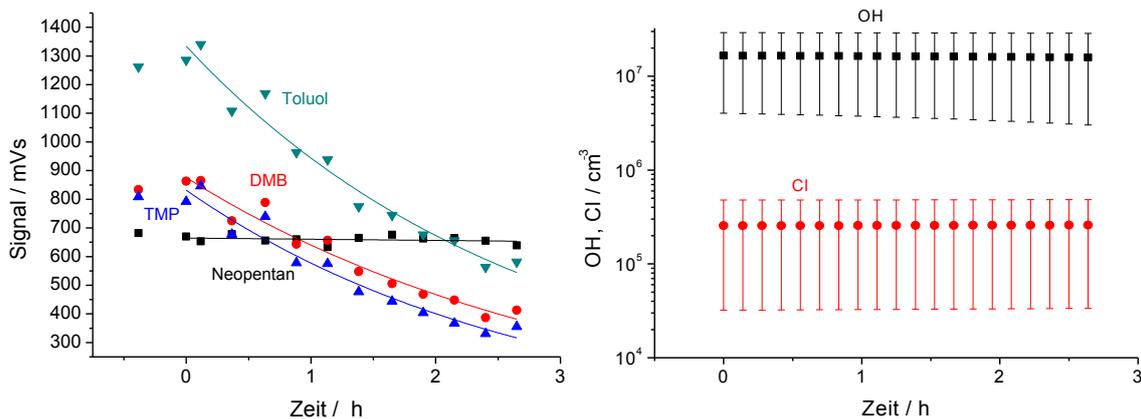


Abbildung 21: Verlauf der KW über einer Natriumsulfat/FeCl₃-Probe (links) und die daraus berechneten Konzentrationen der Radikale (rechts)

Tabelle 15: Anpassungsfunktionen zur Beschreibung der KW-Daten aus Abbildung 22 (links)

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$664.65e^{-t/577015}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$42 + \frac{860 - 42}{1 + (\frac{t}{7534s})^{1.38}}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$169 + \frac{808 - 169}{1 + (\frac{t}{5033s})^{1.72}}$
Toluol	$238 + \frac{1303 - 238}{1 + (\frac{t}{5555s})^{1.56}}$

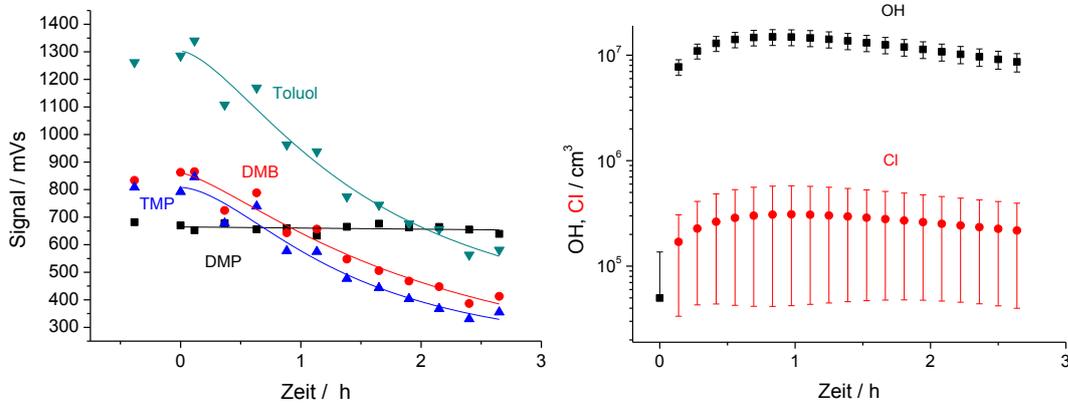


Abbildung 22: Der KW-Abbau und die OH/Cl-Konzentrationen im Experiment mit zusätzlichem Na-Sulfat. Das konstante DMP-Mischungsverhältnis resultiert in großen Fehlerbalken der Cl-Konzentrationen. Gegenüberreiner reinen NaCl/FeCl₃-Probe ist die Chlorfreisetzung gehemmt

3.8 FeCl₃ und Natriumbromid

Das Experiment mit Natriumbromid und Eisenchlorid zeigte kaum Abbau von Dimethylpropan und Dimethylbutan, während Trimethylpentan und Toluol stark abgebaut wurden. Von beiden Stoffen ist eine Reaktivität mit Brom-Atomen bekannt. Da die Reaktionskonstanten relativ langsam sind (vgl. Tabelle 1) müssen die Br-Konzentrationen während des Experiments extrem hoch gewesen sein. Die analytische Berechnung zeigt ein durchgehend fast konstantes Plateau über 10^{10} Brom-Atome pro cm^3 . Auch Chloratome und OH waren vorhanden, jedoch nicht im Ausmaß der Experimente 3.6. Diese hohe Bromfreisetzung konnte in zwei weiteren Versuchen reproduziert werden (nicht gezeigt).

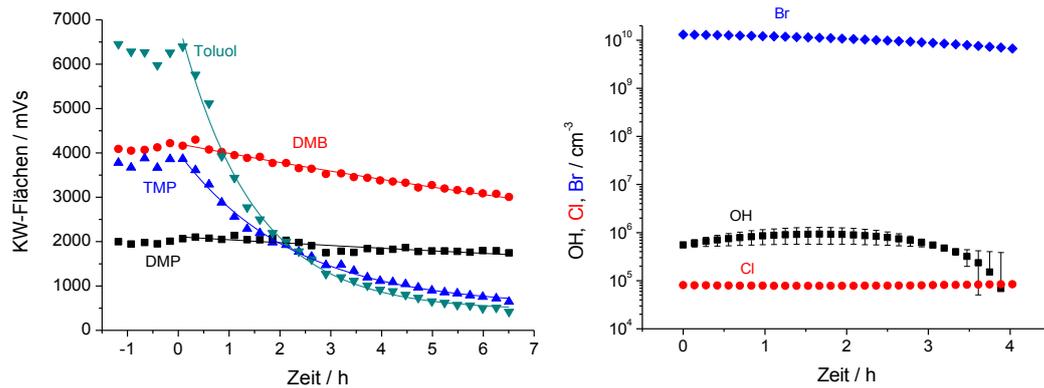


Abbildung 23: Abbau von Toluol und Trimethylpentan über einer NaCl/FeCl₃/NaBr Probe (links) durch extrem hohe Konzentrationen der Br-Atome

Tabelle 16: Angepasste Funktionen zu KW-Daten aus Experiment 3.8

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$2108e^{-t/111000s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$4206e^{-t/68077s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$528 + \frac{6.6 \times 10^6 - 528}{1 + e^{\frac{t+61007}{8078s}}}$
Toluol	$60 + \frac{2.6 \times 10^6 - 450}{1 + e^{\frac{t+31238}{5213s}}}$

3.9 FeCl₃ und Na-Oxalat

Für das Na-Oxalat-Experiment wurden die Bestandteile (96 g NaCl, 2 g FeCl₃ und 2 g Na-Oxalat) in bidest-Wasser gelöst und in einem Trockenofen rekristallisiert. Die entstandene Salzpfanne wurde vorsichtig aus der Kristallisierschale gehoben und in der Teflonkammer aufgetragen. Da der Flüssigstickstoff zur Anreicherung der KW nach einer halben Stunde Beleuchtungszeit nachgefüllt werden musste, fehlen leider Messungen zwischen 0,5h und 1,5h, siehe Abbildung 24 (links). Nichtsdestotrotz konnte der Verlauf der KW gut reproduziert werden, denn er zeigt wenig Änderung über 3.5h Experimentalzeit bei Lichteinfluss (Tabelle 17). Sowohl die Freisetzung von Cl-, als auch die von OH-Radikalen waren in diesem Experiment stark gehemmt, ihre Konzentrationen liegen knapp über der Nachweisgrenze, siehe Abbildung 24 (rechts).

Tabelle 17: Lineare und exponentielle Funktionen geben den langsamen Abbau der KW aus Experiment 3.9 wieder

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$754 - 0.01t/s$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$3302 - 0.024t/s$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$3161 - 0.026t/s$
Toluol	$4862e^{-t/12573s}$

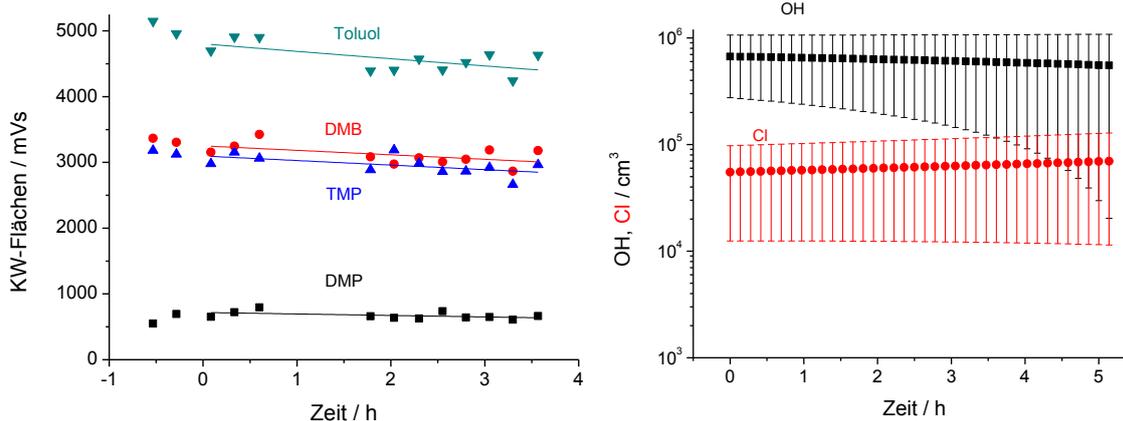


Abbildung 24: Experimental-Lauf über einer Probe mit Na-Oxalat (links) und die Radikalkonzentrationen (rechts)

3.10 Catechol und FeCl₃

Die gelöste Mischung aus 96 g NaCl, 2 g FeCl₃ und 2g Catechol verfärbte sich nach Zugabe des Catechols schwarz. Nach dem Auskristallisieren wurde die schwarze Pfanne in einem Stück aus der Kristallisierschale in die Teflonkammer gebracht. Im Experiment gab es kaum KW-Abbau, Abbildung 25 (links). Die OH/Cl-Auswertung gibt hier unter 10⁶ OH-Radikale pro cm³ und unter 5 × 10³ Chloratome pro cm³ an, siehe Abbildung 25 (rechts).

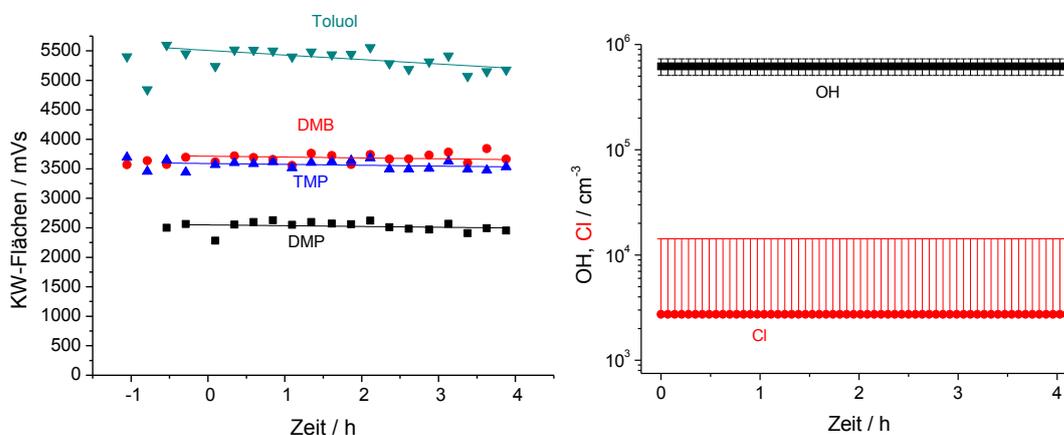


Abbildung 25: Im Experiment mit Catechol gab es kaum Veränderungen der KW-Mischungsverhältnisse

3.11 FeCl₃ und Oxalsäure

Messungen mit Na-Oxalat zeigten, dass durch diesen Zusatz die Aktivierung von Chlor durch Eisenchlorid unterbunden wird. Messungen mit Oxalsäure sollten einen aktivierenden Effekt durch Ansäuerung aufzeigen. Dazu angesetzt wurde eine Mischung aus 96 g NaCl, 2 g FeCl₃ und 2 g Oxalsäure, die in 0.5l bi-dest-Wasser gelöst und in einer Schale, wie oben beschrieben, auskristallisiert wurde. Das auskristallisierte Salz wurde in einem Stück aus der Schale gehoben und in der Kammer auf die Trägerfolie gelegt. Das Experiment zeigte vorwiegend einen Abbau der Alkane

und folglich eine hohe Chloratomkonzentration. Für OH-Radikale zeigt die analytische Auswertung Konzentrationen um null an. Dass kaum OH-Radikale vorhanden waren, lässt sich auch mit dem Quotienten der KW-Konzentrationen belegen (Abbildung 27, links), wo die Steigungen die relativen Reaktionskonstanten der Reaktion mit Chlor der KW wiedergeben. Tatsächlich liegen die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Alkane bei den Literaturwerten (Tabelle 1). Für DMB ist das Verhältnis der Cl-Geschwindigkeitskonstanten laut Literatur 0,73 (0,76 im Experiment), für DMP beträgt es 0,48 (0,45 im Experiment). Bei Toluol ist die Literaturangabe 0,26 während das Ergebnis des Experiments 0.22 anzeigt. Es liegen somit alle gemessenen Werte nahe bei den Literaturangaben, dies bestätigt nochmals dass die Konzentration der OH-Radikale in diesem Experiment gering war.

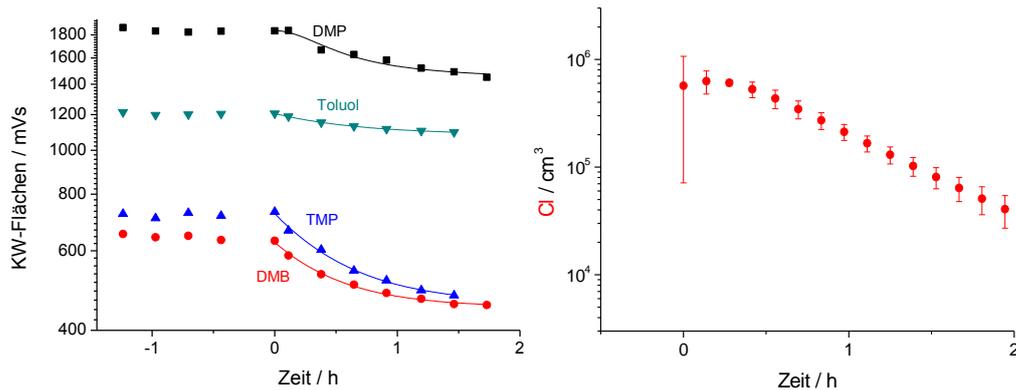


Abbildung 26: Der geringe Abbau des Toluols über einer FeCl_3 / Oxalsäure-Probe (links) zeigt, dass nur geringe OH-Mengen vorhanden waren

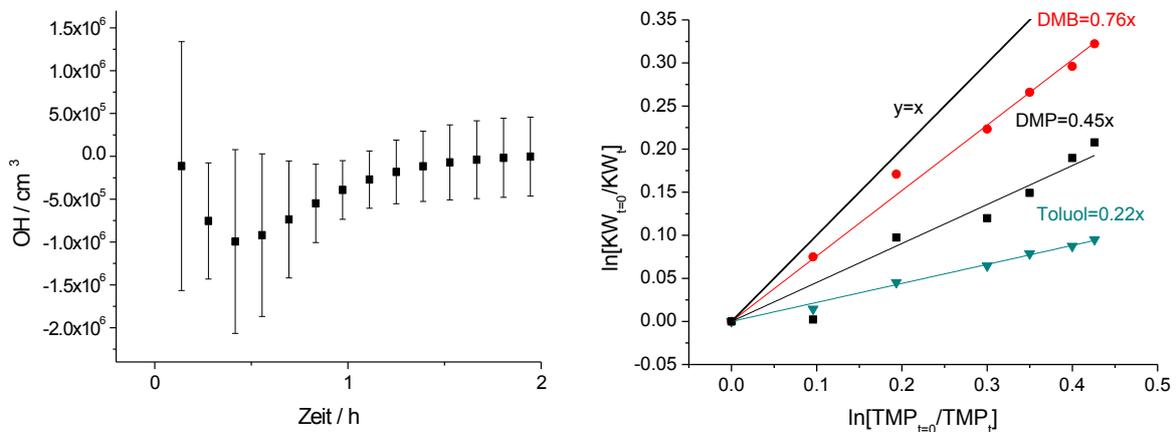


Abbildung 27: Die berechnete OH-Konzentration schwankt um null (links), Aus dem Vergleich der KW-Verhältnisse über die Experimentalzeit (rechts) lassen sich relative Geschwindigkeitskonstanten bestimmen, wenn nur ein Reaktand vorhanden war. Der Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, dass nur Toluol von den Literaturwerten abweicht (~18%)

Tabelle 18: Angepasste exponentielle Funktionen zu den KW-Daten aus Experiment 3.11

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1416 + 473e^{-t/2781s}$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$450 + 176e^{-t/1868s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$458 + 266e^{-t/2066s}$
Toluol	$1083 + 124e^{-t/2430s}$

3.12 FeCl₃, NaSO₄ und Oxalsäure

Die Salzpflanze in diesem Experiment bestand aus 91g NaCl, 2 g FeCl₃, 2 g Oxalsäure und 5 g NaSO₄. Die Farbe des auskristallisierten Salzes war orange, jedoch deutlich blasser als die Salzpflanze aus 2.6. Unter Lichtbedingungen zeigte sich vor allem ein Abbau von Toluol in den ersten zwei Stunden des Experiments, der danach aber abklang. Der Verlust an Alkanen war gering, jedoch stetig, was aus einer Cl-Konzentration knapp über der Nachweisgrenze resultierte.

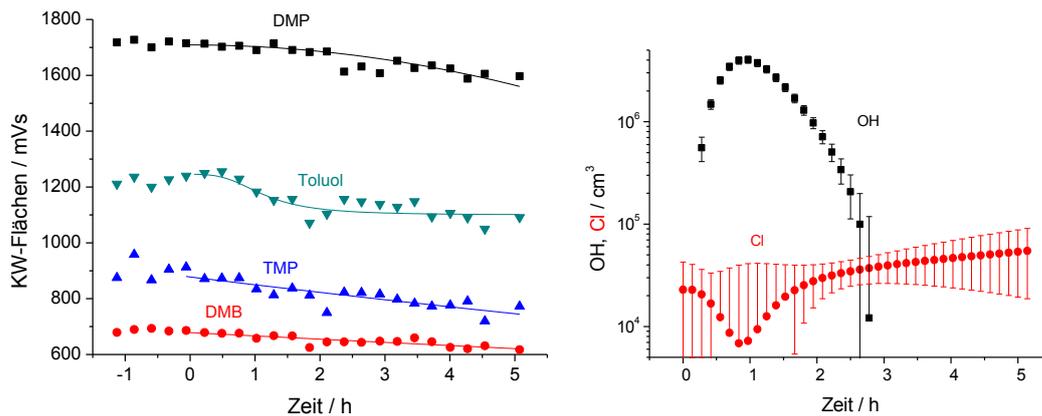


Abbildung 28: KW-Abnahme über einer Probe aus NaCl, FeCl₃, H₂C₂O₄ und Na₂SO₄ (links). Durch die Zugabe von Oxalsäure und Na-Sulfat wurde die Chlorid-Aktivierung gehemmt (rechts)

Tabelle 19: Anpassungsfunktionen zu den KW-Daten aus Versuch 3.12

Kohlenwasserstoff	Anpassungsfunktion/mVs
2,2-Dimethylpropan (DMP)	$1710 - 5 \times 10^{-5}t/s - 4.5 \times 10^{-7}t^2/s^2$
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$677e^{-t/211930s}$
2,2,4-Trimethylpentan (TMP)	$869e^{-t/122400s}$
Toluol	$1100 + \frac{1245 - 1100}{1 + (\frac{t}{4082s})^{3.0705}}$

3.13 pH-Werte und Korngrößen

Nach den Experimenten wurde der pH-Wert der Proben mit einer pH-Sonde (Schott, pH-Meter CG 820, pH-Elektrode, Blue line 16 pH) bestimmt. Dazu wurden Proben eingewogen und in 3 ml bi-dist Wasser gelöst, bzw. aufgeschlämmt (NaCl/FeCl₃/Catechol Probe). Tabelle 20 fasst die Ergebnisse

zusammen, außerdem zeigt sie die Behandlung der Proben nach Auskristallisieren in Trockenschrank. Tabelle 21 zeigt außerdem eine gemessene Korngrößenverteilung.

Tabelle 20: Übersicht über die Proben, deren Vorbehandlung und die gemessenen pH-Werte nach der Bestrahlung

Probe	Experiment Nr.	Eingew. Menge/g	Vorbehandlung	pH
NaCl	3.1	1,96	gemahlen	6,79
NaCl/MgCl ₂	3.2	1,91	gemahlen	7,15
NaCl/NaBr	3.3	1,85	gemahlen	5,24
NaCl/Na-Oxalat	3.4	1,71	gemahlen	6,56
NaCl/Catechol	3.5	1,84	gemörsert	3,69
NaCl/FeCl ₃	3.6a-j	0,86	gemörsert	1,91
NaCl/FeCl ₃ /NaSO ₄	3.7	1,72	gemahlen	1,57
NaCl/FeCl ₃ /NaC ₂ O ₄	3.9	1,55	unbehandelt	5,68
NaCl/FeCl ₃ /Catechol	3.10	1,8	unbehandelt	1,33
NaCl/FeCl ₃ /H ₂ C ₂ O ₄	3.11	1,94	unbehandelt	5,09
NaCl/FeCl ₃ /NaSO ₄ /H ₂ C ₂ O ₄	3.12	1,8	gemörsert	5,2

Tabelle 21: Korngrößenverteilung der Probe 3.7, bestimmt im Retsch-Sieb nach DIN 4188

Korngröße	Anteil
> 2 mm	43.5 %
> 1 mm	21.5 %
> 630 µm	11.5 %
> 200 µm	18.5 %
< 200 µm	5 %

4. Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Experimente an verschiedenen Salzmischungen zeigen eine Freisetzung von Chlor in die Gasphase in Abhängigkeit von der FeCl₃-Zugabe zur Probe. Die Konzentrationen der Chloratome wurden durch den Abbau von zugesetzten KW nicht nur bestimmt sondern auch begrenzt, da sie überwiegend auch deren Senke sind. Die beobachtete Konzentration der Chloratome ist somit abhängig von der injizierten Menge der KW nach Gleichung 1:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = \frac{dQ[\text{Cl}]}{dt} - \sum_i k_i[\text{KW}_i]_t \times [\text{Cl}] \quad (1)$$

Q stellt hier die von den KW unabhängige, photochemische Quelle der Chloratome aus der Chloridaktivierung dar. Die Summe über die Produkte aus den Geschwindigkeitskonstanten k_i und den Anfangskonzentrationen der KW kann man als Cl-Reaktivität definieren, die ein photostationäres Gleichgewicht zwischen der Quelle und den Senken herstellt ($d[\text{Cl}]/dt = 0$). Zwar sind die Konzentrationen der KW zum Zeitpunkt $t=0$ exakt bekannt, es entstehen jedoch im weiteren Verlauf durch die Reaktionen mit Cl-Atomen KW-Abbauprodukte, die wiederum in Reaktion mit Cl treten können und deren Konzentrationen und Cl-Reaktivitäten weitgehend unbekannt sind. Solange sie noch C-H-Bindungen enthalten, unterliegen sie den raschen Abstraktionsreaktionen durch Cl-Atome. Zu einer Abschätzung können zwei Grenzfälle verwendet werden: durch Einsetzen der KW Konzentration zum Zeitpunkt 0 wird die Senke überschätzt (sofern die Abbauprodukte nicht reaktiver gegenüber Cl-Atomen sind), was zu einer maximalen Quellenstärke führt. Durch Einsetzen der aktuell gemessenen (nicht verdünnungskorrigierten) KW-Werte lässt sich eine Minimalquellenstärke errechnen, zu der aber durchaus die inzwischen gebildeten Produkte noch hinzukämen. Die Beobachtung zeigt außerdem eine deutliche Abnahme der Cl-Konzentration in der ersten Stunde der Experimente (Abbildung 29) durch noch unbekannte Änderungen im Versuchssystem wie es etwa das Austrocknen der Salzprobe sein kann. Für die Berechnung von Q wurde deshalb nur jeweils die erste Stunde des Experiments berücksichtigt. Tabelle 20 zeigt eine Übersicht mit den so bestimmten min/max-Abschätzungen der Quellstärken Q. Genauere Werte der Quellstärke können durch das Halobox-Modell (Bleicher, 2012), das die Abbauege der verwendeten KW bis zum CO₂ beinhaltet, berechnet werden.

In den Vorexperimenten (3.1 bis 3.5) wurden die Konzentrationen der Chloratome und OH-Radikale über verschiedenen Salzproben ohne die Beimischung von Eisenchlorid bestimmt. Es wurde versucht, die Injektion der KW in allen Experimenten möglichst gleich zu halten, und es ergaben sich für den gegenwärtigen Messaufbau typische Konzentrationen der OH-Radikale im Bereich von $(1...10) \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Dass OH-Radikale wesentlich von Ozon und der Luftfeuchte beeinflusst sind, lässt sich an den Experimenten 3.1a und 3.1b beobachten, wo im ersten Lauf die OH-Konzentration zu Beginn bei null ist und langsam, korreliert mit Ozon, ansteigt. Das Maximum ist nach einer Stunde mit $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Der dahinter stehende chemische Mechanismus läuft über die Oxidation der injizierten KW und Stickoxid-Verunreinigungen:

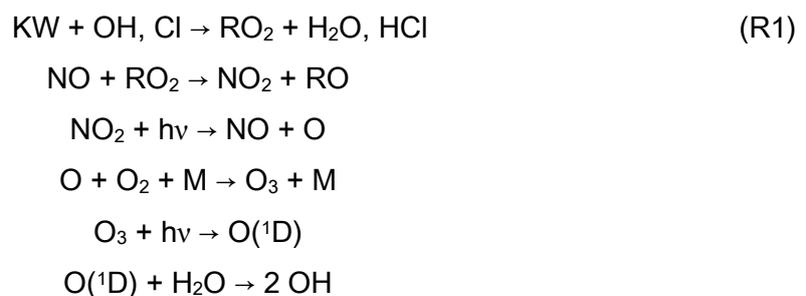
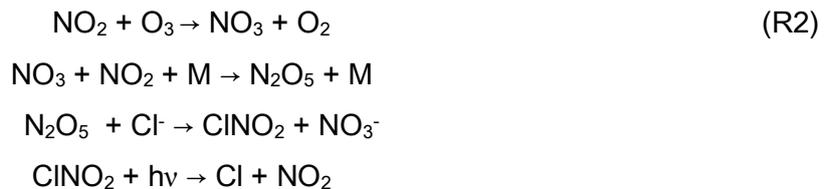


Tabelle 22: Übersicht über die Experimente mit Zusammensetzung der Salzproben und den gemessenen Konzentrationen der KW bei t=0, den maximal gemessenen Cl-Konzentrationen, $[Cl]_{max}$ und den Anfangs-Cl-Reaktivitäten, $Cl-Reak.=\sum k_i[KW_i]_0$, und den nach Gl. 1 durch Integration berechneten Mindest- und Maximalabschätzungen der Cl-Quelle Q. Für die Berechnung von Q wurde über die erste Stunde des jeweiligen Experiments integriert, weil danach die Quellstärke nachlässt und die integrale Quellstärke kaum noch zunimmt.

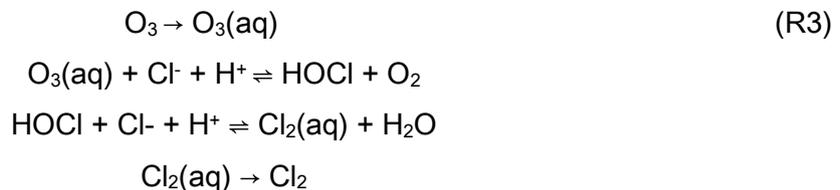
Exp. Nr.	Probe	Zusammensetzung (g)	Vedünnung (l/min)	$[Cl]_{max}$ (cm ⁻³)	$[KW]_0$ (ppb)	Cl-Reak. (s ⁻¹)	Cl-Quelle (cm ⁻³)	
							Min	Max
3.1a	NaCl	100	4,8	$6,4 \times 10^4$	37,5	114	$5,4 \times 10^9$	$7,1 \times 10^9$
3.1b	NaCl mit O ₃ , NO _x	100	4,8	$7,8 \times 10^4$	16,4	53	$7,3 \times 10^9$	$8,3 \times 10^9$
3.2	NaCl/MgCl ₂	95 / 5	4,3	$2,3 \times 10^4$	19,6	62	$1,9 \times 10^9$	$2,5 \times 10^9$
3.3	NaCl/NaBr	99,5 / 0,5	6,6	$4,7 \times 10^5$	16,5	60	$1,6 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^{10}$
3.4	NaCl/Na-Oxalat	98 / 2	4,2	$1,3 \times 10^5$	14,0	44	$1,5 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{10}$
3.5	NaCl/Catechol	98 / 2	4,8	$3,9 \times 10^4$	12,8	41	$4,8 \times 10^9$	$5,3 \times 10^9$
3.6a	NaCl/FeCl ₃	98 / 2	4,5	$4,9 \times 10^7$	22,8	72	$3,9 \times 10^{11}$	$2,8 \times 10^{12}$
3.6b	NaCl/FeCl ₃	98 / 2	2,9	$2,4 \times 10^6$	47,0	132	$3,5 \times 10^{11}$	$6,0 \times 10^{11}$
3.6c	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	4,6	$5,4 \times 10^6$	83,1	284	$4,4 \times 10^{11}$	$5,1 \times 10^{11}$
3.6d	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	5,0	$4,5 \times 10^6$	74,9	227	$8,0 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{12}$
3.6e	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	5,0	$8,4 \times 10^5$	63,4	195	$1,2 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{11}$
3.6f	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	2,6	$4,6 \times 10^4$	103,6	353	$5,2 \times 10^{10}$	$6,3 \times 10^{10}$
3.6g	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	6	$3,2 \times 10^6$	33,9	112	$1,7 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{11}$
3.6j	NaCl/FeCl ₃	99,5 / 0,5	5,4	$2,4 \times 10^5$	26,7	88	$4,4 \times 10^{10}$	$5,2 \times 10^{10}$
3.7	NaCl/FeCl ₃ /NaSO ₄	93 / 5 / 2	4,8	$3,1 \times 10^5$	21,4	71	$6,0 \times 10^{10}$	$6,5 \times 10^{10}$
3.8	NaCl/FeCl ₃ /NaBr	97,5 / 0,5 / 2	4,2	$8,5 \times 10^5$	95,0	353	$4,4 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^{10}$
3.9	NaCl/FeCl ₃ /NaC ₂ O ₄	96 / 2 / 2	6	$6,9 \times 10^4$	115,5	235	$4,3 \times 10^{10}$	$4,7 \times 10^{10}$
3.10	NaCl/FeCl ₃ /Catechol	96 / 2 / 2	4,2	$2,7 \times 10^3$	89,6	297	$2,3 \times 10^9$	$2,7 \times 10^9$
3.11	NaCl/FeCl ₃ /H ₂ C ₂ O ₄	96 / 2 / 2	4,2	$6,3 \times 10^5$	27,7	85	$6,8 \times 10^{10}$	$9,0 \times 10^{10}$
3.12	NaCl/FeCl ₃ /NaSO ₄ /H ₂ C ₂ O ₄	91 / 5 / 2 / 2	6	$5,5 \times 10^4$	28,4	90	$3,5 \times 10^9$	$3,7 \times 10^9$

Ist Ozon, wie in Experiment 3.1b, zu Beginn bereits vorhanden, so zeigt sich dies an einem sofortigen Anstieg der OH-Konzentration und anschließendem langsamen Abklingen. Auch auf die Anzahl der Chloratome zeigt das hinzudosierte Ozon und NO₂ eine Auswirkung, so sind in 3.1b die Chloratome deutlich über der Nachweisgrenze und mit kleinen Fehlerbalken versehen, während der Cl-Nachweis im ersten Lauf durch die hohen Fehlerbalken unsicher ist. Dass es zu einer Aktivierung von Chlorid in Gegenwart von Ozon und NO_x kommen kann, ist bekannt (z.B. Buxmann, 2012, Bleicher, 2012).

Hier existieren verschiedene Mechanismen der Cl-Aktivierung: Zum einen gibt es den NO_x-Mechanismus wo N₂O₅ heterogen, also an der Oberfläche der Flüssigphase in Dunkelheit in ClNO₂ umgewandelt wird und anschließend unter Lichteinfluss eine Quelle für Chlor-Atome darstellt:

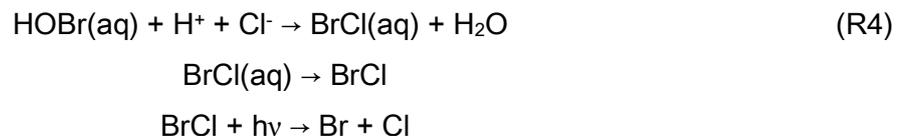


Es existiert auch ein Pfad über gelöstes Ozon, welcher für Bromid bekannt ist (Hunt et al., 2004) und für Chlorid analog denkbar ist:



Chlorid wird durch Ozon oxidiert und anschließend in Gegenwart von Protonen zu Cl₂ umwandelt. Dieses geht wegen schlechter Löslichkeit aus. Das Gleichgewicht von Cl₂ und HOCl verschiebt sich allerdings erst unter einem pH-Wert von 3 zu Cl₂ (da Rosa, 2003). Eine solche Ansäuerung kann durch heterogene Umsetzung von N₂O₅ an der Oberfläche der wässrigen Phase zur Salpetersäure stattfinden.

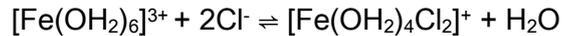
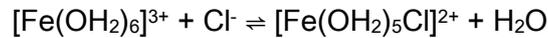
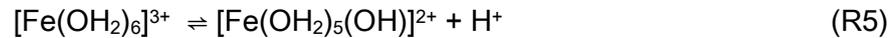
In weiteren Experimenten brachte eine zusätzliche Anreicherung des NaCl mit hygroskopischem MgCl₂ im Experiment 3.2 zeigte keinen Einfluss auf die Chlorid-Aktivierung. Erst die Beigabe von NaBr im Experiment 3.3 wirkte sich, neben einer starken Aktivierung von Bromid, auf die Konzentration der Chloratome aus. Dabei ist diese Chlorid-Aktivierung eigentlich ein Nebenprodukt der Bromfreisetzung, wo das HOBr der Flüssigphase an Stelle von Bromid mit Chlorid zu BrCl rekombiniert:



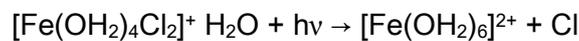
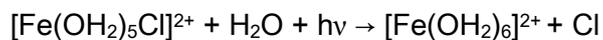
Im Experiment fielen die anfänglich hohen Br- und Cl-Konzentrationen rasch auf ein geringes Plateau ab, wofür es zwei Gründe gab. Zum einen wärmte sich durch die starke Bestrahlung die Probe auf, sodass die Flüssigphase auf der Kristalloberfläche geringer wurde oder gänzlich eindampfte. Zum anderen benötigt der obige BrCl-Mechanismus zur Produktion von HOBr das OH-Radikal in der Gasphase, dessen Konzentration dort zu Beginn hoch war, dann aber stetig abnahm. Durch Zugabe von Na-Oxalat im Experiment 3.4 konnten mit 10⁵ Atomen cm⁻³ ebenfalls eine erhöhte Chloratomkonzentrationen nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist dass diese höher sind als in Experiment 3.1b mit Ozon und NO₂. Die OH-Radikale sind wie in 3.1a anfangs nicht vorhanden und steigen innerhalb der Experimentalzeit, korreliert mit Ozon, auf 1.1×10⁷ cm⁻³ an. Das Null-Experiment mit Catechol (3.5) zeigte kaum Chlorfreisetzung.

In den anschließenden Haupt-Experimenten mit Eisen-(III)-Chlorid-Zugabe wurden teilweise extreme Chlor- und OH-Freisetzungen beobachtet. Je nach Beigabe von Zusatzstoffen variierte die Freisetzung um mehrere Größenordnungen. Die höchsten Werte wurden an reinen NaCl/FeCl₃-Mischungen beobachtet und erreichten zeitweise über 10⁷ Chlor-Atome pro cm³ und über 10⁸ OH-Moleküle pro

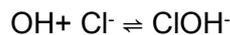
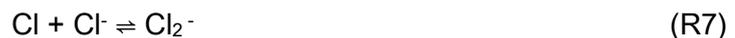
cm³. Es scheint wenig wahrscheinlich, dass die hoch reaktiven Radikale direkt aus der wässrigen Phase ausgasen. Es müssen also stabile Zwischenprodukte wie Cl₂ vorliegen, die den Transfer aus der Flüssig- in die Gasphase überstehen und hier die Quelle Q sind. Zunächst ist bekannt, dass Eisen-(III)-Ionen in wässriger Lösung Komplexe mit Wasser und Chlorid eingehen, deren Gleichgewichte pH-abhängig sind (Lim, 2006, Parkhurst et al., 1999):



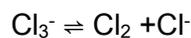
Die $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]^+$ Komplexe absorbieren im UV-Vis Bereich zwischen 270 und 400 nm (Weschler et al., 1986, Faust und Hoigné, 1990). Bei entsprechender Lichteinstrahlung kommt es zu einer Photodissoziation und zur Bildung von Chlor und OH-Radikalen (Faust und Hoigné, 1990, Baxendale und Magee, 1955):



Die Radikale werden noch in der Flüssigphase von Chlorid-Ionen zu Cl₂⁻ und ClOH⁻ abgefangen (Nadtochenko und Kiwi, 1998b, King et al., 1993):



Durch eine weitere Umlagerung bildet sich das stabile Produkt Cl₂, welches ausgast (Nadtochenko und Kiwi, 1998b, King et al., 1993):



Die Umlagerung zu Cl₂ ist allerdings nur bei pH-Werten unter 3 effektiv (z.B. da Rosa, 2003). Durch anschließende Photolyse werden zwei Chlor-Radikale in der Gasphase erzeugt, deren Reaktionen mit Methan bzw. anderen Kohlenwasserstoffen größtenteils gut bekannt sind:



Die in Reaktion (8) entstehenden RO₂-Radikale bilden durch Mechanismus (1) Ozon. Der Eintrag von HCl durch den KW-Abbau ist gegenüber der Ansäuerung durch Eisen vernachlässigbar. In einem abgeschlossenen Volumen einer Simulationskammer allerdings ist die Salzprobe dem entstehenden HCl-Gas stärker ausgesetzt als es in einer offenen Atmosphäre der Fall sein würde, was zu einer schnellen Ansäuerung der Proben führt. Dazu vergleicht man die pH-Werte der Probe 3.6a-b mit der Probe 3.6c-i in Tabelle 20: der kleinere pH der letzteren Probe wird durch die längere Bestrahlung und insgesamt mehr KW-Abbau verständlich. Die wiederholte Bestrahlung der zweiten Probe zeigte auch, dass über einen längeren Zeitraum hinweg Chlor freigesetzt werden kann, wenn das Salz befeuchtet bleibt. In jedem Experiment schwächte sich die Freisetzung nach etwa einer Stunde auf ein Plateau ab, was wahrscheinlich eine Folge des Austrocknens der Flüssigschichten auf den Salzkristallen ist. Nach dem Wiederbefeuchten und Reoxidieren des Eisens über Nacht zeigten die Folgeexperimente wieder Chloratomkonzentrationen im Bereich 10⁶ bis 10⁷ cm⁻³ an (Abbildung 30). Durch Zugabe von Na-Sulfat, Na-Oxalat oder Catechol zur NaCl/FeCl₃-Mischung wurde die Chlorfreisetzung drastisch abgeschwächt, auch veränderte sich in allen Fällen die Farbe der Proben. Dabei war die Catechol-Mischung schwarz, während die Oxalat und die Sulfat Proben etwas blasser orange bzw. gelb waren als die reine NaCl/FeCl₃-Probe. Sowohl Sulfat und Oxalat als auch das Catechol binden über die Sauerstoffatome an das Eisen. Deren Bindung scheint dabei gegenüber Chlorid energetisch begünstigt zu sein, sodass die Gleichgewichte 5 und 6 verschoben werden. Im

Fälle des Oxalats binden drei Moleküle jeweils doppelt an das Eisen-Ion und formen einen $\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]^{3-}$ Oxalat-Komplex.

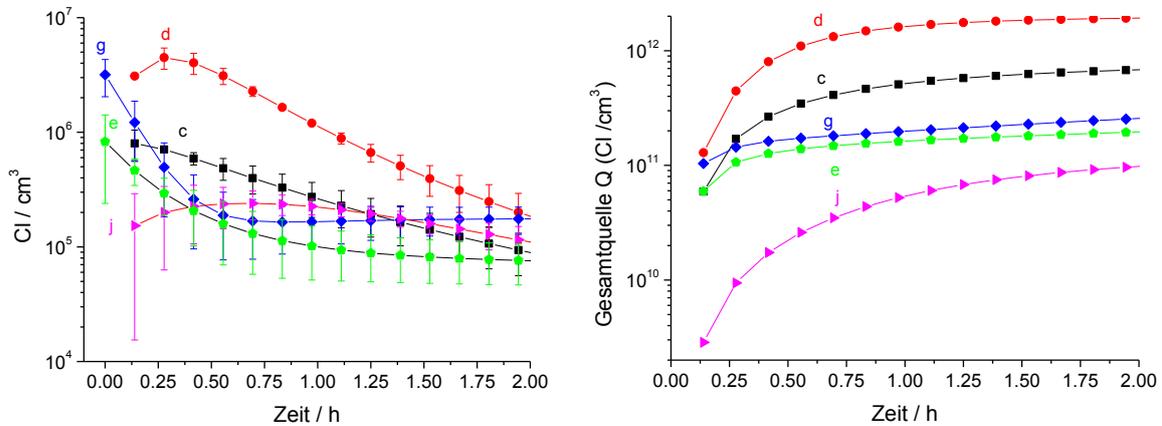
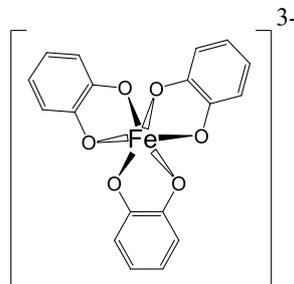


Abbildung 30: Zusammenstellung der Cl-Konzentrationen (links) und durch Integration $d[Q]/dt$ über die Zeit erhaltene Gesamtquelle (rechts) in den Experimenten 3.6c bis 3.6j. Nach einer anfänglichen Konzentrationsspitze fallen die Werte rasch auf ein Plateau ab, was wahrscheinlich mit dem Austrocknen der Salzprobe durch die Bestrahlung einhergeht

Eine solche doppelte Bindung ist auch für Catechol vorstellbar, wobei beide Hydroxylgruppen ihr Proton abgeben und mit dem Eisen-Ion einen Komplex bilden, in dem drei Benzolringe über ihre beiden Sauerstoffatome an das Eisen angelagert sind:



Die Abgabe von zwei Protonen pro Molekül erklärt den tiefen pH-Wert der Catechol-Mischung, der der niedrigste der gesamten Messreihe ist (Tabelle 20).

Mischungen, die Bromid enthielten, führten im Experiment zur Bromfreisetzung. Es wurden Br-Mischungsverhältnisse im oberen ppt-Bereich erreicht, während die Aktivierung des Chlors deutlich unterdrückt wurde. Im Vergleich der NaBr-Experimente mit und ohne Eisen (3.3 und 3.8) ist eine Änderung im zeitlichen Verlauf der Chlor-Atome erkennbar. So fehlt die anfängliche Cl-Spitzenkonzentration im letzteren Experiment völlig, was ein Hinweis auf die Aktivierung durch Eisenkomplexe ist. Während im ersten Fall Br^+ -Ionen vorliegen und diese mit Chlorid rekombinieren können (Mechanismus 3), muss das Bromid an die Eisen-Ionen assoziieren ohne dass das Chlorid beteiligt ist. Um die geringen Konzentration der Chlor-Atome im Experiment 3.8 erklären zu können, muss das Bromid das Chlorid aus den Komplexen in Mechanismus 5 verdrängt haben.

Die Freisetzung des Chlors reduziert die Verweilzeiten von Methan und anderen klimaaktiven Kohlenwasserstoffen durch Reaktion 8. Mit stetigen Cl-Konzentrationen, $[\text{Cl}]$, von über 10^6 Atomen cm^{-3} ist im Falle des Methans eine Verkürzung der Verweildauer auf ca. ein Zehntel zu rechnen:

$$k_{\text{Methan,Cl}} \times [\text{Cl}] \cong 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cong 230 \text{ Tage, bei 12 h Licht}$$

Da ebenfalls OH-Radikale entstehen, ist von einer weiteren Verkürzung der Verweildauer auszugehen.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass eine katalytische Aktivierung von Chlorid mit Hilfe von FeCl_3 in Salzpflanzen möglich ist. Die Aktivierung verläuft in hohem Ausmaß. Das aktive Chlor reagiert mit Methan und anderen atmosphärischen Kohlenwasserstoffen und setzt durch Abstraktion von H-Atomen deren Abbau in Gang. Die Aktivierung lässt sich durch Zugabe von Na-Sulfat und Na-Oxalat bremsen. Catechol bildete in der angewandten Konzentration einen schwarz gefärbten Eisenkomplex, der den Lichtdurchgang durch die Salzmischung verhinderte und damit auch die Photolyse. Wie die Eisen-(III)-Photolyse bei geringeren Catechol-Konzentrationen reagiert, bedarf einer zukünftigen Klärung. Über reinen Mischungen aus NaCl und 0.5% FeCl_3 wurden in manchen Experimenten über zehn Millionen Chloratome pro cm^3 gemessen, was die Verweildauer des Methans gegenüber der Atmosphäre auf ein Hundertstel sinken lässt. In den Experimenten fiel allerdings die Cl-Konzentration nach einer bis zwei Stunden Beleuchtungsdauer um bis zu zwei Zehnerpotenzen ab. Ein möglicher Grund hierfür ist das Austrocknen der wässrigen Phase auf der Salzoberfläche durch die Wärmestrahlung des Sonnensimulators. Zu bedenken ist hier auch eine mögliche Veränderung im Messsystem durch Zunahme der reaktiven KW-Abbauprodukte, worüber gezielte Modellrechnungen Aufschluss geben können.

Die hohe Reaktivität der Cl-Atome lässt es sinnvoll erscheinen, eventuelle Anwendungen des Verfahrens zunächst auf geeigneten natürlichen Salzpflanzen in Gebieten abseits menschlicher Besiedlung zu untersuchen. Ob und in welchem Ausmaß chlorierte oder bromierte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wäre in weiteren Experimenten zu prüfen.

Andere Eisenspezies wie Fe_2O_3 müssen auf die katalytische Chlorfreisetzung überprüft werden. Insbesondere haben Fe_2O_3 -haltige Aerosole aber auch FeCl_3 -haltige Aerosole wesentlich höhere spezifische Oberflächen als die untersuchten Salzpflanzen. Um nachzuweisen, dass aus der höheren spezifischen Oberfläche eine effektivere Chlorfreisetzung und dementsprechend effektiverer Methanabbau folgt, sind Folgeuntersuchungen in der Umweltsimulationskammer erforderlich. Ergeben sich auch hier positive Ergebnisse, sollen die Untersuchungen auf Aerosole in der freien Troposphäre ausgedehnt werden, die sich zunächst auf den Flugverkehr in größeren Höhen und den Schiffsverkehr abseits von Küsten beschränken.

Danksagung

Wir danken der Firma Ries-Consulting, Hosenfeld, für die Förderung dieses F&E-Projekts und Herrn Dipl.-Ing. Franz-D. Oeste für wertvolle Vorschläge und Diskussionen.

6. Anhang

6.1 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Alkane und Toluol mit OH und Cl

Cl-Atome reagieren so rasch mit den Alkanen, weil die Abstraktionsreaktion exothermer ist als bei OH. Die Exothermizität hat niedrige Aktivierungsenergien zur Folge, es dominiert der sterische Faktor. Das führt zu einer geringen Selektivität der Reaktion, und die Geschwindigkeitskonstanten steigen mit der Zahl der abstrahierbaren H-Atome an. Die aromatischen C-H-Bindungen von Toluol sind jedoch sehr fest, und die lockeren benzylichen C-H-Bindungen sind sterisch schlechter zugänglich. Bei der Reaktion von OH mit Toluol dominiert die Anlagerung an den aromatischen Ring, während bei Cl-Atomen die Anlagerung an Aromaten eine untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 31).

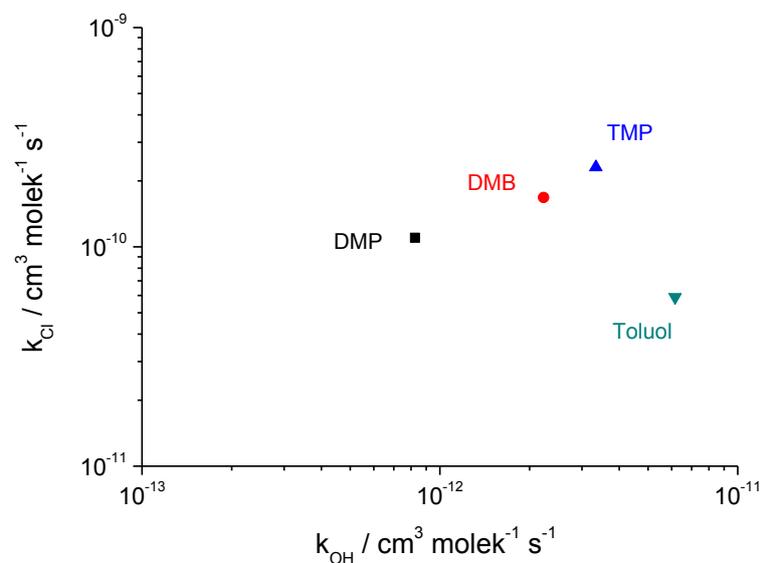


Abbildung 32: Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit OH und Cl ist bei Alkanen ähnlich, während es bei Toluol in Richtung OH-Radikale verschoben ist

6.2 Umrechnung zwischen Anzahl pro cm^3 und Masse pro m^3

$$c_{Cl,OH} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] = c_{Cl,OH} \left[\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \right] \times m_{atom(Cl,OH)} [\text{dalton}] \times 1.660539 \times 10^{-24} \text{g} \times 10^9 \left[\frac{\text{g} \rightarrow \text{mg}}{\text{cm}^3 \rightarrow \text{m}^3} \right]$$

	Atome/ cm^3	g / m^3	mg / m^3	ng / m^3	Molmasse (g/mol)
Cl	10^7	5.89×10^{-10}	5.89×10^{-7}	0.59	35.5
OH	10^7	2.8×10^{-10}	2.8×10^{-7}	0.28	17

6.3a Mathematica-Script zur OH/Cl-Auswertung am Beispiel von Exp. 3.1b.

(*Die Temperatur, T, und die Aktivierungsenergien sind in Einheiten von K angegeben, die Zeit, t, in Sekunden.*)

(*Zuordnung der an die Messergebnisse angepassten, hier sigmoiden, Funktionen*)

```
NeoP[t_]:=552+(936-552)/(1+(t/39164)1.1535)
DMB[t_]:=322+(437.6-322)/(1+(t/9815.8)1.66026)
TMP[t_]:=324.9+(572-324.9)/(1+(t/12560)1.25525)
toluol[t_]:=357.5+(714.5-357.5)/(1+(t/11515)0.75906)
```

(*Aufstellung der Differentialgleichungen mit Wichtung durch die Geschwindigkeitskonstanten. Da die angepassten Funktionen differenzierbar sind, ist dies im strengeren Sinn ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem mit zwei Unbekannten.*)

```
k1:=NeoP'[τ]==-1.65 10-12 (T/298)2×exp(-1720/T)× NeoP[τ] OH - 1.11 10-10 NeoP [τ]Cl
k2:=DMB'[τ]==-3.37 10-11 ×exp(-809/T) ×DMB[τ] OH- 1.68 10-10 DMB[τ] Cl
k3:=TMP'[τ]==-2.09 10-12 ×exp(-1160/T) ×TMP [τ]OH-2.26 10-10 TMP[τ]Cl
k4:=toluol'[τ]==-2.09 10-12 ×exp(322/T) ×toluol[τ] OH - 5.90 10-11 toluol[τ] Cl
```

(*Header*)

```
array={"Zeit\toh12\toh13\toh14\toh23\toh24\toh34\tMittelOH\tstdOH\tcl12\tcl13\tcl14\tcl23\tcl24\tcl34\tMittelCl\tstdCl"};
```

```
T=298; (*Temperatur*)
```

```
i=0;
```

```
While[i<38, (*Zeitschritte*)
```

```
τ=i 500; (*Zeitauflösung*)
```

```
e12:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k2},{Cl,OH}]; (*Paarweise Lösung des lin. Gleichungssystems*)
```

```
e13:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k3},{Cl,OH}]; (*und Zuordnung zu den Vektoren e*)
```

```
e14:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k4},{Cl,OH}];
```

```
e23:={Cl,OH}/.Solve[{k2,k3},{Cl,OH}];
```

```
e24:={Cl,OH}/.Solve[{k2,k4},{Cl,OH}];
```

```
e34:={Cl,OH}/.Solve[{k3,k4},{Cl,OH}];
```

```
oh12=e12[[1,2]]; cl12=e12[[1,1]]; (*Auflösung der Vektoren in zwei Skalare*)
```

```
oh13=e13[[1,2]]; cl13=e13[[1,1]];
```

```
oh14=e14[[1,2]]; cl14=e14[[1,1]];
```

```
oh23=e23[[1,2]]; cl23=e23[[1,1]];
```

```
oh24=e24[[1,2]]; cl24=e24[[1,1]];
```

```
oh34=e34[[1,2]]; cl34=e34[[1,1]];
```

(*Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung, hier nur unter Berücksichtigung der Alkan-Toluol Lösungen*)

```
Mittel=(e24+e14+e34)/3;
```

```
std=\[Sqrt](1/2((e24-Mittel)2+(e14-Mittel)2+(e34-Mittel)2));
```

(*Ausgabe aller Ergebnisse*)

```

array=Append[array,{τ,oh12,oh13,oh14,oh23,oh24,oh34,Mittel[[1,2]],std[[1,2]],
cl12,cl13,cl14,cl23,cl24,cl34,Mittel[[1,1]],std[[1,1]]}];
i++]
Export["C:\users\cer\desktop\OHCl.dat",array];

```

6.3b Mathematica-Script zur OH/Cl/Br-Auswertung (Exp. 3.8)

```

NeoP[t_] := 2108*exp(-t/110992)
DMB[t_] := 4206*exp(-t/68077)
TMP[t_] := 528.3 + (6.64564 106 - 528.3)/(1 + exp((t + 61007.46)/8078.15))
toluol[t_] := 60.49 + (2.6118 106 - 450.11)/(1 + exp((t + 31237.9)/5213.6))

k1:=NeoP'[τ]==-1.65 10-12 (T/298)2*exp(-1720/T)* NeoP[τ] OH - 1.11 10-10 NeoP [τ]Cl
k2:=DMB'[τ]==-3.37 10-11 *exp(-809/T)DMB[τ] OH- 1.68 10-10 DMB[τ] Cl
k3:=TMP'[τ]==-2.09 10-12 *exp(-1160/T)TMP [τ]OH-2.26 10-10 TMP[τ]Cl -6.8 10-15 TMP[τ] Br
k4:=toluol'[τ]==-2.09 10-12 *exp(322/T)toluol[τ] OH - 5.90 10-11 toluol[τ] Cl-1.3 10-14 toluol[τ] Br

array={"Zeit\toh123\toh134\toh234\tMittelOH\tstdOH\tcl123\tcl134\tcl234\tMittelcl\tstdcl\tbr123\tbr134\tbr234\tMittelbr\tstdbr"};
T=298;
i=0;
While[i<30,
τ=i 500;
e123:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k1,k2,k3},{Cl,OH,Br}];
e134:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k1,k3,k4},{Cl,OH,Br}];
e234:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k2,k3,k4},{Cl,OH,Br}];

oh123=e123[[1,2]];
oh134=e134[[1,2]];
oh234=e234[[1,2]];

cl123=e123[[1,1]];
cl134=e134[[1,1]];
cl234=e234[[1,1]];

br123=e123[[1,3]];
br134=e134[[1,3]];
br234=e234[[1,3]];

Mittel=(e123+e134)/2;

std=\[Sqrt](1/1(((e123-Mittel)2+(e134-Mittel)2));

array=Append[array,{τ,oh123,oh134,oh234, Mittel[[1,2]],std[[1,2]],
cl123,cl134,cl234,Mittel[[1,1]],std[[1,1]],br123,br134,br234,Mittel[[1,3]],std[[1,3]]}];
i++]
Export["C:\Users\cer\Desktop\OHCl.dat",array];

```

Literatur

Adhikamsetty, R. K., S. B. Jonnalagadda (2009): Kinetics and mechanism of Prussian blue formation, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 23(1), 47–54.

Arakaki, T., M. Shibata, T. Miyake, T. Hirakawa, H. Sakugawa (2004): Enhanced formation of formate by freezing in solutions of hydrated formaldehyde-metal-hydrogen peroxide, *Geochem J*(38), 383–388.

Atkinson, R., S.M. Aschmann (1985): Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure, *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 33 – 41.

Baker, A. K., A. Rauthe-Schöch, T. J. Schuck, C. Am Brenninkmeijer, P. F. J. van Velthoven, A. Wisner, D. E. Oram (2011): Investigation of chlorine radical chemistry in the Eyjafjallajökull volcanic plume using observed depletions in non-methane hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, 38(13), L13801.

Balzer, N. (2012): Kinetische Untersuchungen der Halogen-Aktivierung einer simulierten Salzpflanze in einer Smogkammer, *Unveröffentlichtes Manuskript der an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth eingereichten Dissertation.*

Barcellos da Rosa M. (2003): Untersuchungen heterogener troposphärenrelevanter Reaktionen von Schwefel- und Halogenverbindungen, *Dissertation Fachbereich Chemie der Universität Hannover.*

Barcellos da Rosa, M., P. Barzagli, A. Donati, C. George, H. Herrmann, W.-U. Palm, C. Zetzsch (2003): IV-3. Elementary reactions in the aqueous phase 3.4 Halogen containing radical kinetics and halogen activation from aqueous particles; *C. George & H. Herrmann: IV. Multiphase chemistry of clouds and aerosols: Impact on air quality and the ozone balance*; Internet page: imk-aida.fzk.de/CMD/final_report/IV_all.pdf

Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker, R. Overath, Z. Tong (1989): Rate constants for the reactions of Br atoms with a series of alkanes, alkenes, and alkynes in the presence of O₂, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21(7), 499–517.

Batel, F., M.E. Böttcher, K. Bosselmann, H.-J. Brumsack, B.B. Jörgensen (2005): Biogeochemische Stoffumsätze im S-Mn-Fe-Kreislauf eines tidalen Oberflächensediments der südlichen Nordsee: Eine experimentelle Studie, *Sediment 2003 [Hrsg.: Alfred-Wegener-Stiftung. Verantw. Achim Wegemann]*, Bonn 2003; S. 83 ISSN 0946-8978

Baxendale, J. H., J. Magee (1955): The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion, *Transactions of the Faraday Society*, 51, 205–213.

Binenga, Y. (2006): Chemical Analysis of the Assale (Ethiopia) rock salt deposit; *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 20(2), 319–324.

Bleicher, S. (2012): Zur Halogenaktivierung im Aerosol und in Salzpflanzen, Unveröffentlichtes Manuskript der an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth eingereichten Dissertation.

Bobrowski, N., R. von Glasow, A. Aiuppa, S. Inguaggiato, I. Louban, O. W. Ibrahim, U. Platt (2007): Reactive halogen chemistry in volcanic plumes, *J. Geophys. Res.*, 112(D6), 2156–2202, doi:10.1029/2006JD007206.

Borges, F., C. Guimarães, J. L. Lima, I. Pinto, S. Reis (2005): Potentiometric studies on the complexation of copper (II) by phenolic acids as discrete ligand models of humic substances, *Talanta*, 66(3), 670–673.

Bryukov, M. G., I. R. Slagle, V. D. Knyazev (2002): Kinetics of reactions of Cl atoms with methane and chlorinated methanes, *J. Phys. Chem. A*, 106(44), 10532–10542.

- Buxmann, J.** (2012): "Bromine and chlorine explosion" in a simulated atmosphere, Dissertation, Fakultät für Physik der Universität Heidelberg.
- Buxmann, J., N. Balzer, S. Bleicher, U. Platt, C. Zetzsch** (2012): Observations of bromine explosions in smog chamber experiments above a model salt pan, *Int. J. Chem. Kinet.*, 44(5), 312–326, doi:10.1002/kin.20714.
- Buxmann, J., S. Bleicher, U. Platt, C. Zetzsch** (2012): „Chlorine Explosion“ an autocatalytic release from sea salt aerosols, *Poster bei der Solas Open Science Conference*.
- Buxmann, J., R. Holla, U. Platt, K. Kotte, N. Balzer, S. Bleicher, C. Zetzsch** (2012): Bromine explosions in smog chamber experiments above a model salt pan, *webpresentation*, web.mit.edu/icck/presentations/ICCK219oral%20.pdf.
- Chiron, S., C. Minero, D. Vione** (2007): Photodegradation of xenobiotic compounds relevant to estuarine waters, *Annali di chimica*, 97(3-4), 135–139.
- Claeys, M., R. Vermeylen, F. Yasmeen, Y. Gómez-González, X. Chi, W. Maenhaut, T. Mészáros, I. Salma** (2012): Chemical characterisation of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry, *Environ. Chem.*, 9(3), 273–284, doi:10.1071/EN11163.
- Coates, J.D.** (1997): Anaerobic microbial metabolism with humic substances: *Symp. On refractory organic substances in the environment – ROSE 06.-08.10.1997 am Engler-Bunte- Institut der Univ. Karlsruhe*
- Deguillaume, L., K. V. Desboeufs, M. Leriche, Y. Long, N. Chaumerliac** (2010): Effect of iron dissolution on cloud chemistry: from laboratory measurements to model results, *Atmos. Pollut. Res.*, 1(4), 220–228.
- Duggen, S., P. Croot, U. Schacht, L. Hoffmann** (2007): Subduction zone volcanic ash can fertilize the surface ocean and stimulate phytoplankton growth: Evidence from biogeochemical experiments and satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, 34(1), doi:10.1029/2006GL027522.
- Eder, J. M.** (1880): Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1(1), 755–762.
- Eder, J.M.** (1880): Neue Untersuchungen über lichtempfindliche Salze, *Photographische Correspondenz*, XVII, p. 219 (Zitat entnommen aus Pizzighelli, J. und Baron Hübl, A. „Die Platinotypie“, 1883, Verlag der Photographischen Correspondenz)
- Faust, B. C., J. Hoigné** (1990): Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(1), 79–89.
- Fu, H., D. M. Cwiertny, G. R. Carmichael, M. M. Scherer, V. H. Grassian** (2010): Photoreductive dissolution of Fe-containing mineral dust particles in acidic media, *J. Geophys. Res.*, 115(D11), D11304, doi:10.1029/2009JD012702.
- Gauci, V., S. Blake, D. S. Stevenson, E. J. Highwood** (2008): Halving of the northern wetland CH₄ source by a large Icelandic volcanic eruption, *J. Geophys. Res.*, 113, doi:10.1029/2007JG000499.
- Glasow, R. von, N. Bobrowski, C. Kern** (2009): The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry, *Chem. Geol.*, 263(1-4), 131–142, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.020.
- Grannas, A. M., A. R. Bausch, K. M. Mahanna** (2007): Enhanced Aqueous Photochemical Reaction Rates after Freezing, *J. Phys. Chem. A*, 111(43), 11043–11049, doi:10.1021/jp073802q.
- Herrmann H., B. Ervens, J. Hesper, F. Wicktor** (2007): Tropospheric aqueous phase chemistry laboratory and modeling studies, *Internet-Publication*, www.cert.ucr.edu/~carter/epacham/herrmann.pdf.

Hunt, S. W., M. Roeselova, W. Wang, L. M. Wingen, E. M. Knipping, D. J. Tobias, D. Dabdub, B. J. Finlayson-Pitts (2004): Formation of molecular bromine from the reaction of ozone with deliquesced NaBr aerosol: evidence for interface chemistry, *J. Phys. Chem. A*, 108(52), 11559–11572.

Ito, A. (2013): Global modeling study of potentially bioavailable iron input from shipboard aerosol sources to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 27(1), 1–10, doi:10.1029/2012GB004378.

IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change (2007): Working Group I: The Physical Science Basis. Atmospheric Methane. Abschnitt 2.3.2.

Johnson, M., N. Meskhidze (2011): Updated dust-iron dissolution mechanism in GEOSChem: Effects of organic acids photolysis, cloud cycling, and dust mineralogy, *5th North Carolina State University GEOS-Chem Users' Meeting May 2*.

Khanra, S., C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, B. Dutta, D. Vione (2008): Phenol transformation induced by UVA photolysis of the complex FeCl₂⁺, *Environ Chem Lett*, 6(1), 29-34, doi:10.1007/s10311-007-0108-z.

Kim, E., Y. Liu, C. J. Baker, R. Owens, S. Xiao, W. E. Bentley, G. F. Payne (2011): Redox-cycling and H₂O₂ generation by gabricated gatecholic gilms in the gbsence of gnyzymes, *Biomacromolecules*, 12(4), 880–888, doi:10.1021/bm101499a.

Kim, K., W. Choi, M. R. Hoffmann, H.-I. Yoon, B.-K. Park (2010): Photoreductive Dissolution of Iron Oxides Trapped in Ice and Its Environmental Implications, *Environ. Sci. Technol.*, 44(11), 4142–4148, doi:10.1021/es9037808.

Kirnbauer, T. (2008): Hydrothermale Bildungen des Thermalwassersystems von Bad Nauheim (Wetterau) und dessen Alter; *Jber. Wetterau. Ges. Naturkunde*, 18(2), 39-96.

Kotte, K., Schöler, H.F. (2010): Öde Wüsten, versalzene Seen – wie der Klimawandel das Gesicht der Erde verändert, *Internet-Publikation der Universität Heidelberg*, [www.uni-heidelberg.de/presse/ ruca2010-2/4geo.html](http://www.uni-heidelberg.de/presse/ruca2010-2/4geo.html).

Krause, T., S. Studenroth, S.G. Huber, H.F. Schöler (2011): The abiotic degradation of soil organic matter; Co-Evolution of soils and organic substances: Links between solid forming processes and the stabilization of organic substances, 2nd – 4th March 2011, Landau/Pfalz, *Conference guide and abstracts p. 42*.

Krause, T. , H.F. Schöler (2013): unveröffentlichte Daten.

Langmann, B., K. Zakšek, M. Hort, S. Duggen (2010), Volcanic ash as fertiliser for the surface ocean, *Atmos. Chem. Phys*, 10(8), 3891–3899.

Levine, J. G., E. W. Wolff, A. E. Jones, L. C. Sime (2011), The role of atomic chlorine in glacial-interglacial changes in the carbon-13 content of atmospheric methane, *Geophys. Res. Lett.*, 38(4), doi:10.1029/2010GL046122.

Levine, J.G., E. W. Wolff, A. E. Jones , M.A. Hutterli, L.C. Sime, O. Wild, P.J. Valdes, P.O. Hopcroft, A.T. Archibald, G.D. Carver, N.J. Warwick, J.A. Pyle The ice-core record of atmospheric methane: Composition-climate interactions on timescales of tens of thousands of years; Internet-EGU-Publication 2012: presentations.copernicus.org/EGU2012-9540_presentation.pdf.

Lim, M., K. Chiang, R. Amal (2006): Photochemical synthesis of chlorine gas from iron(III) and chloride solution, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 183(1-2), 126–132, doi:10.1016/j.jphotochem.2006.03.005.

Lindenthal, A., B. Langmann, J. Paetsch, I. Lorkowski, M. Hort (2012): The ocean response to volcanic iron fertilisation after the eruption of Kasatochi volcano: a regional scale biogeochemical ocean model study, *Biogeosciences Discuss.*, 9(7), 9233–9257, doi:10.5194/bgd-9-9233-2012.

- Lovley, D. R., J. D. Coates, E. L. Blunt-Harris, E. J. P. Phillips, J. C. Woodward** (1996): Humic substances as electron acceptors for microbial respiration, *Nature*, 382(6590), 445–448.
- Machulek, A., C. Vautier-Giongo, J. E. F. Moraes, C. A. O. Nascimento, F. H. Quina** (2006): Laser Flash Photolysis Study of the Photocatalytic Step of the Photo-Fenton Reaction in Saline Solution†, *Photochem. Photobiol.*, 82(1), 208–212.
- Madronich, S., G. J. Velders, J. Daniel, M. Lal, A. McCulloch, H. Slaper** (1998): Halocarbon scenarios for the future ozone layer and related consequences, *Scientific assessment of ozone depletion*, 998, 11–1.
- Madu, A.N., P.C. Njoku, G.A. Iwuoha** (2011): Extent of heavy metals in oil samples in Escravous, Abiteye and Malu platforms in Delta State Nigeria; Learning Publics Journal of Agricultural and Environmental Studies, 2(2), pp. 41-44
- Mercê, A. L. R., C. Greboge, G. Mendes, A. S. Mangrich** (2005): Molybdenum (VI) binded to humic and nitrohumic acid models in aqueous solutions: phthalic, 3-and 4-nitrophthalic acids, catechol and 4-nitrocatechol, part 1, *JBCS*, 16(1), 37–45.
- Meyer-Oeste, F.D.:** Mit Vitalelementen und/oder Schutzstoffen angereicherte troposphärische Raumelemente; PCT-Patentanmeldung Int. Veröffentlichungs-Nr. WO 03/013698 A2, Int. Veröffentlichungsdatum: 20.02.2003.
- Meyer-Oeste, F.D.:** Chloremittierende Schicht; Deutsche Patentanmeldung Aktenzeichen 102012017734.8 Priorität der Anmeldung vom 31.08.2012 Voraussichtliches Veröffentlichungsjahr: Februar 2014.
- Miura, Y. H., I. Tomita, T. Watanabe, T. Hirayama, S. Fukui** (1998): Active oxygen generation by flavonoids, *Biol Pharm Bull*, 21(2), 93-96.
- Moonshine, M., Y. Rudich, S. Katsman, E. R. Graber** (2008): Atmospheric HULIS enhance pollutant degradation by promoting the dark Fenton reaction, *Geophys. Res. Lett.*, 35(20), doi:10.1029/2008GL035285.
- Myriokefalitakis, S., K. Tsigaridis, N. Mihalopoulos, J. Sciare, A. Nenes, K. Kawamura, A. Segers, M. Kanakidou** (2011): In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(12), 5761–5782, doi:10.5194/acp-11-5761-2011.
- Nadtochenko, V., J. Kiwi** (1998): Primary photochemical reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. 1. A case study of xylidine oxidation as a model compound, *Environ. Sci. Technol.*, 32(21), 3273–3281.
- Nadtochenko, V. A., J. Kiwi** (1998): Mechanism of formation of phenoxyl radicals during the photo-oxidation of phenol in the presence of Fe(III), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*(6), 1303–1306, doi:10.1039/a802022a.
- Nadtochenko, V. A., J. Kiwi** (1998): Photolysis of FeOH_2^+ and FeCl_2^+ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields, *Inorg. Chem.*, 37(20), 5233–5238.
- Oeste, F.D.** (2004): Climate cooling by interaction of natural (A) or artificial (B) loess dust with tropospheric methane, *Poster presented at the GeoLeipzig 2004, joint conference of the DGG and GGW*, Leipzig.
- Oeste, F.D., E. Ries** (2011): CO_2 and CH_4 CCS by iron salt aerosol (ISA): Enduring carbon burial within the oceanic sediment by coal power flue gas, traffic systems and “cloud whitening”, *Poster presented at 2nd International Conference on Energy process Engineering – Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants (ICEPE 2011)* June 20-22, 2011 in Frankfurt/Main.
- Oeste, F.D.** (2010): Verfahren zur Abkühlung der Troposphäre; PCT-Patentanmeldung Int. Veröffentlichungs-Nr. WO 2010/075856 A2, Int. Veröffentlichungsdatum: 08.07.2010.

- Parkhurst, D.L., C.A.J. Appelo** (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program For Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, *Water Resources Investigations Report 99-4259*, U.S. Geological Survey Central Region Research, Denver.
- Pöhler, D., L. Vogel, U. Frieß, U. Platt** (2010): From the Cover: Atmospheric Chemistry Special Feature: Observation of halogen species in the Amundsen Gulf, Arctic, by active long-path differential optical absorption spectroscopy, *PNAS*, 107(15), 6582–6587, doi:10.1073/pnas.0912231107.
- Shi, Z., S. Bonneville, M. D. Krom, K. S. Carslaw, T. D. Jickells, A. R. Baker, L. G. Benning** (2011): Iron dissolution kinetics of mineral dust at low pH during simulated atmospheric processing, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(3), 995–1007, doi:10.5194/acp-11-995-2011.
- Siekman, F.** (2008): Freisetzung von photolabilen und reaktiven Halogenverbindungen aus salzhaltigen Aerosolen unter simulierten troposphärischen Reinluftbedingungen in einer Aerosol-Smogkammer, *Dissertation, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth*.
- Southworth, B. A., B. M. Voelker** (2003): Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, 37(6), 1130–1136, doi:10.1021/es020757l.
- Spolaor, A., P. Vallelonga, G. Cozzi, J. Gabrieli, C. Varin, N. Kehrwald, P. Zennaro, C. Boutron, C. Barbante** (2013a): Iron speciation in aerosol dust influences iron bioavailability over glacial-interglacial timescales, *Geophys. Res. Lett.*, 40(8), 1618–1623, doi:10.1002/grl.50296.
- Spolaor, A., P. Vallelonga, J. Gabrieli, M. Roman, C. Barbante** (2013b): Continuous flow analysis method for determination of soluble iron and aluminium in ice cores, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405(2-3), 767-774, doi:10.1007/s00216-012-6166-5.
- Spolaor, A., P. Vallelonga, J. Gabrieli, G. Cozzi, C. Boutron, C. Barbante** (2012): Determination of Fe²⁺ and Fe³⁺ species by FIA-CRC-ICP-MS in Antarctic ice samples, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 27(2), 310–317.
- Stewart, R.** (2004): The annual cycle of hydrogen peroxide: an indicator of chemical instability?, *Atmos. Chem. Phys.*(4), 933–946.
- Titler, R.V., P. Kerry** (2011): Chemical analysis of major constituents and trace contaminants of rock salt; *Publikation des Pennsylvania Department of Environmental Protection Bureau of Water Standards and Facility Regulation*
- Tobo, Y., D. Zhang, A. Matsuki, Y. Iwasaka** (2010): Asian dust particles converted into aqueous droplets under remote marine atmospheric conditions, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(42), 17905–17910, doi:10.1073/pnas.1008235107.
- Trochkin, D., Y. Iwasaka, A. Matsuki, M. Yamada, Y.-S. Kim, D. Zhang, G.-Y. Shi, Z. Shen, G. Li** (2003): Comparison of the chemical composition of mineral particles collected in Dunhuang, China and those collected in the free troposphere over Japan: Possible chemical modification during long-range transport, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 161–172.
- Unbekannter Autor:** Celtic sea salts analysis; Internet-Seite www.curzio.com/N/Celtic_Sea_Salt1.htm
- Unbekannter Autor:** Celtic sea salt analysis; dowsers.com/Celtic%20Sea%20Salt%20Analysis.pdf
- ur Rahman, A., A. Islam, M. A. Farrukh** (2010): Preparation of analytical grade sodium chloride from Khewra Rock Salt, *World Applied Sciences Journal*, 9(11), 1223–1227.
- van der Pluijm, B.A., L.T. Sefcik** (2007): Inquiries in global change. Unit 8a. Analysis of Vostok ice core data; 14.11.2007. <http://www.globalchange.umich.edu/globalchange1/current/labsLab9/Vostok.htm>

- Vione, D., V. Maurino, C. Minero, P. Calza, E. Pelizzetti** (2005): Phenol chlorination and photochlorination in the presence of chloride ions in homogeneous aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 39(13), 5066–5075, doi:10.1021/es0480567.
- Vione, D., V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. A. J. Harrison, R.-I. Olariu, C. Arsene** (2006): Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter, *Chem. Soc. Rev.*, doi:10.1039/b510796m.
- von Glasow, R., N. Bobrowski, C. Kern**, (2009): The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry. In: *Chemical Geology* 263 (1-4), S. 131–142.
- Weller, C., H. Herrmann** (2009): Photolysis of iron(III)carboxylate complexes in aqueous Atmospheric particles, *Poster presented at the EGU 2009 in Vienna*.
- Weschler, C. J., M. L. Mandich, T. E. Graedel** (1986): Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.*, 91(D4), 5189–5204.
- Whitney King, D., R. A. Aldrich, S. E. Charnecki** (1993): Photochemical redox cycling of iron in NaCl solutions, *Marine chemistry*, 44(2), 105–120.
- Zetzsch, C., W. Behnke** (1992): Heterogeneous photochemical sources of atomic Cl in the troposphere, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 96(3), 488–493.
- Zhang, D., Y. Iwasaka** (2001): Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 28(18), 3613–3616.
- Zhu, X., J. M. Prospero, D. L. Savoie, F. J. Millero, R. G. Zika, E. S. Saltzman** (1993): Photoreduction of iron (III) in marine mineral aerosol solutions, *J. Geophys. Res.*, 98(D5), 9039–9046.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce, P. R. Brown** (1992): Chemistry of iron in marine aerosols, *Global Biogeochem. Cycles*, 6(2), 161–173.