

- [187] E. Brown, J. Lavone u. R. Dhal, *Tetrahedron* 29, 455 (1973).
- [188] Für den Nachweis von Nitrosaminen gibt es sehr empfindliche Tests [F. Feigl, V. Anger u. O. Frehden, *Mikrochemie* 15, 181, 183 (1934); F. Feigl: *Spot Tests in Organic Analysis*, Elsevier, New York 1956; H. P. Nagasawa u. P. S. Fraser, *J. Med. Chem.* 16, 583 (1973)], so daß man sich vor der „sorglosen“ Aufarbeitung ohne Vorsichtsmaßnahmen von der Abwesenheit von Nitrosaminen im Reaktionsgemisch überzeugen kann.
- [189] Siehe z.B. die Übersichten über Catecholamine: H. Blaschko u. E. Muscholl: *Handbuch der Experimentellen Pharmakologie*, Band 33; Catecholamine. Springer, Berlin 1972, und das Sonderheft über Catecholamine des Brit. Med. Bull. 29, 91 (1973).
- [190] Ausnahme:  $\text{Ar}-\text{COCl} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Ar}-\text{CO}-\text{CN} \rightarrow \text{Reduktion}$ ; siehe z.B. A. M. Z. Kazi et al., *J. Indian Chem. Soc.* 49, 397 (1972).
- [191] Aus Aryllithiumverbindung und Oxalylamid, z.B.: C. Temple, J. D. Rose u. J. A. Montgomery, *J. Pharm. Sci.* 61, 1297 (1972); E. Campaigne, G. Showronski u. R. B. Rogers, *Synth. Commun.* 3, 325 (1973).
- [192] Bei Aminoacetonitrilen als Acylierungsmitteln, z.B.: J. van Dijk u. H. D. Moed, *Rcc. Trav. Chim. Pays-Bas* 92, 1281 (1973).
- [193] Durch Substitution am  $\alpha$ -Halogenketon, z.B.: S. D. Brown, J. E. Hodgkins u. M. G. Reinecke, *J. Org. Chem.* 37, 773 (1972); K. Wetterlin, *J. Med. Chem.* 15, 1182 (1972); P. Pratesi, F. Grana u. L. Villa, *Farm. Ed. Sci.* 28, 753 (1973); D. Ehlers et al., *J. Prakt. Chem.* 315, 1169 (1973).
- [194] Über die Ringöffnung von Epoxiden mit Aminen siehe z.B.: W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 516 (1945).
- [195] Durch Oximierung des Arylketons, siehe z.B. [190].
- [196] Über Aziridine siehe z.B.: K. N. Campbell, B. Knapp-Campbell u. E. P. Chaput, *J. Org. Chem.* 8, 99 (1943).
- [197] Zur Verwendung von 2-Lithiumpyridinen, die - da die Produkte sich zu Piperidinen reduzieren lassen - ebenfalls verkappte  $\alpha$ -Aminoalkylierungsmittel sind, siehe z.B.: K. Schreiber u. G. Adam, *Liebigs Ann. Chem.* 666, 176 (1963).
- [198] Beispiele für Darstellung cyclischer Aminoäthanol über die intramolekulare Ringöffnung eines Epoxids durch eine Aminogruppe: E. J. Corey et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2476, 2488 (1970); J. W. Huffman u. S. N. Singh, *J. Heterocycl. Chem.* 10, 463 (1973).
- [199] A. H. Lamberton, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 5, 75 (1951).
- [200] W. D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3468 (1954).
- [201] P. A. S. Smith: *Open Chain Nitrogen Compounds*, Benjamin, New York 1965, 1966, Band 1 und Band 2 (Kap. 15).
- [202] C. G. Overberger, J. P. Anselme u. J. G. Lombardino: *Organic Compounds with N-N-Bonds*, Ronald Press, New York 1966.
- [203] H. Brederick et al., *Liebigs Ann. Chem.* 686, 92 (1965).
- [204] E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* 190, 67 (1878).
- [205] H. Wieland u. H. Fressel, *Liebigs Ann. Chem.* 392, 133 (1912); s. auch H. Wieland: *Die Hydrazine*, Enke, Stuttgart 1913.
- [206] L. Knorr, *Liebigs Ann. Chem.* 221, 297 (1883).
- [207] L. Knorr u. H. W. Brownsdon, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 35, 4474 (1902).
- [208] F. Effenberger u. P. Fischer, *Tetrahedron* 26, 3029 (1970).
- [209] Übersicht über die Photochemie von Nitrosaminen: Y. L. Chow, *Accounts Chem. Res.* 6, 354 (1973).
- [210] E. Burgess u. J. L. Lavanish, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1221.
- [211] Y. L. Chow, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2333.
- [212] Y. L. Chow, *Can. J. Chem.* 45, 53 (1967).
- [213] Y. L. Chow et al., *Can. J. Chem.* 43, 2711 (1965); 45, 2559 (1967); 48, 1664 (1970); 50, 1065 (1972).
- [214] C. G. Overberger et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 687 (1969).
- [215] R. W. Gleason u. J. F. Paulin, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 98.
- [216] P. N. Magee u. J. M. Barnes, *Brit. J. Cancer* 10, 114 (1956).
- [217] R. Preussmann, Dissertation, Universität Freiburg 1966.
- [218] H. Druckrey et al., *Z. Krebsforsch.* 69, 103 (1967).
- [219] P. N. Magee u. J. M. Barnes, *Advan. Cancer Res.* 10, 163 (1967).
- [220] H. Druckrey et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 163, 676 (1969).
- [221] Siehe auch Lit. in [39b].
- [222] N. P. Sen: *Toxic Constituents of Animal Foodstuffs*, Academic Press, New York 1974, Band 5, S. 131.
- [223] K. Heyns: *Getreide, Mehl, Brot* 27, 249 (1973).
- [224] H. Druckrey: *Transplacental Carcinogenesis*, International Agency for Research on Cancer, Lyon 1973, S. 45, und dort zit. Lit.
- [225] Leitet man bei tiefer Temperatur in Lösungen von Lithionitrosaminen Sauerstoff ein oder gibt man Peroxide (Di-tert.-butyl-, Bis(trimethylsilyl)peroxid) zu, so tritt entweder schon beim Aufwärmen oder beim Versuch des Einengens von Aufarbeitungslösungen plötzliche, heftige Gasentwicklung ein. Aus der Struktur der Zerfallsprodukte, die wir zur Zeit aufzuklären versuchen, sollte hervorgehen, ob tatsächlich die in Schema 6 postulierten  $\alpha$ -Hydroxy-nitrosaminderivate gebildet worden sind.
- [226] M. Okada et al., *Gann* 63, 391, 637 (1972); 65, 13, 69 (1974).
- [227] L. Blattmann u. R. Preussmann, *Z. Krebsforsch.* 79, 3 (1973).
- [228] F. W. Krüger et al., *Z. Krebsforsch.* 76, 147 (1971); 79, 90 (1973); 80, 189 (1973).
- [229] R. Schoental, *Brit. J. Cancer* 28, 436 (1973), dort zit. Lit.
- [230] D. Daiber, Med. Dissertation, Universität Freiburg 1966.
- [231] G. Eisenbrand u. R. Preussmann, *Arzneim.-Forsch.* 20, 1513 (1970).
- [232] Der MAK-Wert für Dimethylnitrosamin wurde in den USA auf Null festgesetzt: *Chem. Eng. News* 51, Nr. 2, S. 4 (1973).

## Mechanismen der photochemischen Luftverschmutzung<sup>[1]</sup>

Von J. N. Pitts, Jr. und B. J. Finlayson<sup>[\*]</sup>

Ausgewählte Aspekte der Chemie der photochemischen Luftverschmutzung werden diskutiert und wesentliche, ungelöste Probleme umrissen. Zu den reaktiven Spezies gehören  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$ ,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , OH und  $\text{HO}_2$ . Die Informationen über Kinetik und Mechanismus ihrer wichtigsten Bildungs- und Abbaureaktionen werden herangezogen, um den photochemischen Smog mit dem Computer und in der Smogkammer zu simulieren.

### 1. Einleitung

Die photochemische Luftverschmutzung gelangte durch die von ihr verursachten Ernteschäden im Gebiet um Los Angeles in den vierziger Jahren erstmals in das öffentliche Bewußtsein<sup>[1a]</sup>. Die Besonderheit dieses neuen Smogtyps war das Auftreten von Oxidantien<sup>[2]</sup> im Gegensatz zum wohlbekannten „London-Smog“, der vorwiegend  $\text{SO}_2$  und Schwebstoffe ent-

hält<sup>[3]</sup>. Haagen-Smit et al.<sup>[4-7]</sup> konnten zeigen, daß sich der Smogschaden durch Einwirkung einer Mischung aus Crackbenzin oder Olefinen und Ozon auf Getreide reproduzieren ließ, und daß Ozon bei der Bestrahlung von Gemischen aus Stickstoffdioxid und organischen Stoffen (Olefinen, Alkanen, Alkoholen, Carbonylverbindungen, Säuren) oder auch verdünnten Autoabgasen entsteht.

Seither sind diese Experimente unter den verschiedensten Bedingungen reproduziert worden. Abbildung 1 zeigt typische Konzentrations-Zeit-Profile<sup>[8-10]</sup> für Reaktanden und Hauptprodukte bei der UV-Bestrahlung ( $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ) einer Mischung

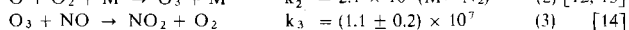
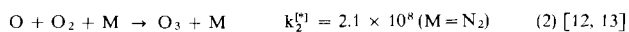
[\*] Prof. Dr. J. N. Pitts, Jr. und Dr. B. J. Finlayson  
Department of Chemistry and Statewide Air Pollution Research Center  
University of California, Riverside, Calif. 92502 (USA)

von Stickstoffoxiden und Propylen in Luft im ppm-Bereich (parts per million)<sup>[3, 11]</sup>. Anfänglich wird NO rasch in NO<sub>2</sub> überführt. Zugleich nimmt die Propylenkonzentration ab, und es bildet sich Acetaldehyd. Bei genügend niedriger NO-Konzentration beginnt der Aufbau von O<sub>3</sub> und Peracetylnitrat (CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), während die Konzentrationen von NO<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> zurückgehen.

Die wichtigste lichtabsorbierende Spezies in diesem System ist NO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>. Bei Wellenlängen unterhalb 430 nm dissoziiert es in NO und Sauerstoffatome im Grundzustand, O(<sup>3</sup>P) (s. Abschnitt 2):



In Luft folgen schnell die Reaktionen:



In Gegenwart von Propylen sollten außerdem berücksichtigt werden:



Abbildung 1 enthält einige scheinbare Anomalien. Wenn man von großen NO-Mengen bei kleinem NO<sub>2</sub>-Anteil ausgeht, nimmt in den Anfangsphasen der Reaktion die Menge an NO<sub>2</sub> zu, die Menge derjenigen Spezies also, die nach Reaktion (1) photochemisch abgebaut wird. Außerdem wird das Olefin viel schneller verbraucht als sich allein durch die Reaktionen mit O und O<sub>3</sub> erklären läßt (Abb. 2)<sup>[10]</sup>. Diese Anomalien bedeuten, daß sowohl bei der NO/NO<sub>2</sub>-Konversion als auch beim Olefinabbau eine Kettenreaktion beteiligt sein muß.

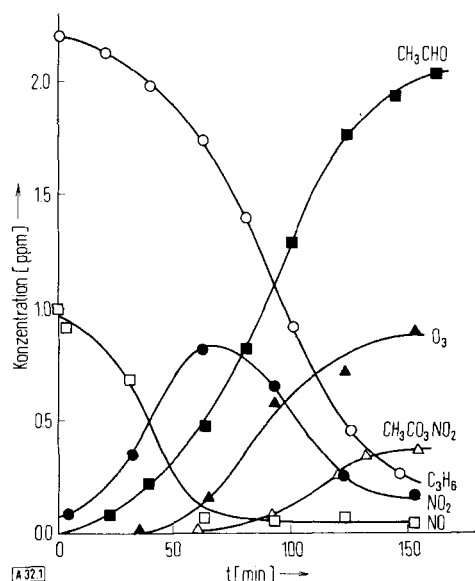


Abb. 1. Typische Konzentrations-Zeit-Profile [8–10] für Reaktanden und Hauptprodukte bei der Photooxidation von Propylen in Gegenwart von NO und NO<sub>2</sub> (nach [10]).

Das hier geschilderte Verhalten ist typisch für die photochemische Smogbildung unter Beteiligung beliebiger reaktiver Koh-

[\*] Alle Geschwindigkeitskonstanten sind im l-mol-s-System angegeben und gelten für 300°K.

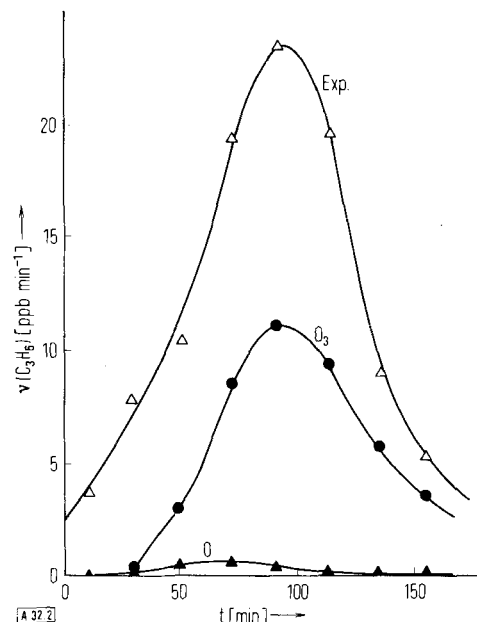


Abb. 2. Vergleich der experimentellen Abbaugeschwindigkeit  $v$  von Propylen mit den aus den Reaktionen mit O und O<sub>3</sub> berechneten Geschwindigkeiten [8–10] (nach [10]).

lenwasserstoffe, mögen sie einzeln oder in komplizierten Gemischen wie etwa in Auspuffgasen vorliegen. Leighton<sup>[3]</sup> vermutete 1961, daß Radikale wie R, RO<sub>2</sub>, RO, OH, HO<sub>2</sub> und H zur Smogbildung beitragen könnten. Die weiteren Arbeiten haben diese Vorstellungen bestätigt und präzisiert. Ein wesentlicher Fortschritt war der Vorschlag<sup>[15, 16]</sup>, daß CO in Verbindung mit dem Hydroxyl- (OH) und dem Hydroperoxylradikal (HO<sub>2</sub>) eine Rolle bei der Umwandlung von NO in NO<sub>2</sub> spielen könnte:



Dem Kohlenmonoxid, das bis zum Nachweis der hohen Geschwindigkeit von Reaktion (6)<sup>[20]</sup> als unreaktiv bei der photochemischen Luftverschmutzung galt, kommt demnach unter bestimmten Bedingungen besondere Bedeutung zu. Einige organische Stoffe, wie etwa Formaldehyd, könnten sich ähnlich verhalten<sup>[21]</sup>:



Jede Quelle für H, HO<sub>2</sub> oder OH trägt somit zur raschen Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> und, wie wir sehen werden, zum beschleunigten Olefinabbau bei.

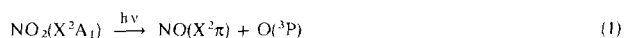
Ein vertieftes Verständnis der Reaktionswege in komplizierten Smoggemischen wie dem in Abbildung 1 gezeigten ist das Nahziel der derzeitigen „Atmosphärenchemie“. Dies erfordert eingehende Kenntnisse über Kinetik und Mechanismus aller vorkommenden Elementarreaktionen (einschließlich aller Zwischen- und Endprodukte). Nur so kann die Zeitabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen in den simulierten Smogex-

perimenten (s. Abschnitt 9.3) genau und zuverlässig wiedergegeben werden. Und selbst dieses Mammutunterfangen ist nur ein Schritt in Richtung auf das Wunschziel, – nämlich diese Zeitabhängigkeit in der wirklichen Atmosphäre zu bestimmen, in der die Schadstoffe ständig nachgeliefert werden, in der die meteorologischen Verhältnisse sich ändern, und die noch „gealterten“ Smog von *gestern* enthält, wenn mit Sonnenaufgang die *heutigen* Reaktionen einsetzen. Aber selbst zur Erreichung des Nahziels fehlen in vielen wichtigen Bereichen noch kinetische und mechanistische Daten, die durch sorgfältige quantitative Untersuchungen an den verschiedensten Systemen bei Konzentrationen, die von Torr bis ppb (parts per billion,  $\times 10^9$ ) reichen, erlangt werden müssen. Dies ist eine unvergleichliche Gelegenheit für Chemiker, ihr Expertentum einem „gesellschaftsrelevanten“ Problem von Belang für uns alle zuzuwenden.

Im folgenden soll der derzeitige Kenntnisstand einiger ausgewählter Bereiche der photochemischen Luftverschmutzung kurz dargestellt und dabei auf einige gegenwärtige und zukünftige Aufgaben für Chemiker eingegangen werden. Es ist keine umfassende Gesamtdarstellung beabsichtigt, sondern vielmehr eine Betrachtung ausgewählter interessanter Aspekte der Smogchemie, die ein Gefühl für die Zusammenhänge vermitteln möchte. Wir bitten die vielen Wissenschaftler, deren Arbeiten hier aus Raumgründen nicht erwähnt oder nicht in gebührender Breite behandelt sind, von vornherein um Nachsicht.

## 2. Photolyse von Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ )

$\text{NO}_2$  ist die wichtigste lichtabsorbierende Spezies im Bereich des Sonnenaktinums ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) und ist ein wesentlicher (wenn auch nicht der einzige) Auslöser der photochemischen Smogbildung. Es ist erwiesen<sup>[3]</sup>, daß der Primärschritt bei der Absorption von Strahlung mit Wellenlängen unterhalb  $\approx 398 \text{ nm}$  die Dissoziation ist; die Quantenausbeute liegt nahe bei eins:



Dies ist im Einklang mit der Dissoziationsenergie der  $\text{NO}_2$ -Bindung von  $3.115 \text{ eV}$  ( $\lambda = 398 \text{ nm}$ )<sup>[24]</sup>. Bei Wellenlängen über  $430 \text{ nm}$  wird kein  $\text{O}(^3\text{P})$  gebildet<sup>[3, 25–28]</sup>, und es finden nur noch photophysikalische Prozesse statt.

Bei Wellenlängen zwischen  $398$  und  $430 \text{ nm}$  kommt es allerdings ebenfalls zur Bindungsöffnung<sup>[3, 25, 26, 29]</sup>, wie eine neue Arbeit bestätigt hat<sup>[28]</sup>. In diesem Wellenlängenbereich reicht die Photonenenergie allein zur Dissoziation nicht aus; die zusätzlich benötigte Energie muß aus der Rotationsenergie stammen<sup>[26, 28, 35]</sup>.

Kürzlich haben Jones und Bayes<sup>[28]</sup> die relativen Quantenausbeuten der  $\text{NO}$ -Bildung bei Wellenlängen von  $295$  bis  $445 \text{ nm}$  in Intervallen von  $5$  oder  $10 \text{ nm}$  mit Hilfe eines Photoionisations-Massenspektrometers gemessen. Diese Methode, die sich als besonders wirksam erwiesen hat und zweifellos eine wichtige Rolle bei zukünftigen kinetischen und mechanistischen Untersuchungen spielen wird, beruht auf der Ionisierung der einem Quadrupol-Massenspektrometer zugeführten Spezies durch Photonenabsorption. Die Vorteile gegenüber der herkömmlichen Ionisierung durch Elektronenstoß sind: 1. Kleine Substanzmengen lassen sich in Gegenwart eines großen Über-

schusses an Verbindungen, die normalerweise stören würden, selektiv (durch geeignete Wahl der ionisierenden Wellenlänge) ionisieren; 2. der minimale Umfang der Fragmentierungsprozesse erleichtert die Zuordnung der Massenspektren wesentlich; 3. durch Einsatz von Resonanzlichtquellen unterschiedlicher Photonenenergie lassen sich die Zuordnungen in gewissen Grenzen absichern<sup>[28, 30]</sup>.

Die Quantenausbeuten für  $\text{NO}$ <sup>[28]</sup> wurden anhand von Ergebnissen früherer Arbeiten bei  $313$  und  $366 \text{ nm}$  auf eine absolute Basis gestellt. Da sich an Reaktion (1) sofort die Reaktion



anschließt, sollte  $\Phi_{\text{NO}}$  bei  $\lambda < 398 \text{ nm}$  in Abwesenheit konkurrierender Reaktionen den Wert  $2.0$  haben.

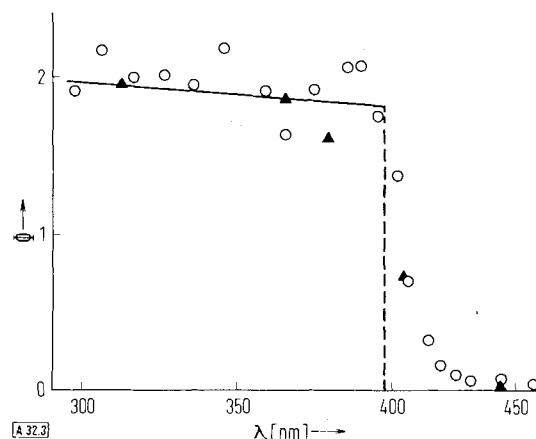


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der  $\text{NO}$ -Bildung bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$ .  $\circ$ : aus [28];  $\triangle$ : aus [3, 26]. Gestrichelte Linie: Dissoziationsenergie von  $\text{NO}_2$  ( $3.115 \text{ eV}$ ) [24]. Ausgezogene Linie: Daten aus [28] angenähert entsprechend der Methode der kleinsten Quadrate (nach [28]).

In Abbildung 3 sind die Ergebnisse dieser<sup>[28]</sup> sowie früherer Untersuchungen<sup>[3, 26]</sup> dargestellt. Man erkennt, daß für  $295 < \lambda < 398 \text{ nm}$   $\Phi$  nahezu  $2$  beträgt, jedoch mit steigender Wellenlänge geringfügig abnimmt. Nach Jones und Bayes<sup>[28]</sup> dürfte der konkurrierende Prozeß, der  $\approx 3\%$  der Reaktion bei  $313 \text{ nm}$  und  $\approx 8\%$  der Reaktion bei  $366 \text{ nm}$  ausmacht, eine Energieübertragung auf  $\text{O}_2$  sein. So beobachteten sie<sup>[31, 32]</sup> die Bildung von elektronisch angeregtem  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  bei der Bestrahlung von Mischungen aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  im Bereich  $330 < \lambda < 590 \text{ nm}$ . Frankiewicz und Berry<sup>[33, 34]</sup> fanden in diesem System außerdem kleine Mengen  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ .

Wie bereits angedeutet, kann die beobachtete Dissoziation von  $\text{NO}_2$  bei  $\lambda > 398 \text{ nm}$  in Übereinstimmung mit neueren spektroskopischen Untersuchungen durch Einbeziehung der Rotationsenergie quantitativ gedeutet werden<sup>[35]</sup>. Dagegen sind die berechneten  $\text{NO}$ -Quantenausbeuten<sup>[28]</sup> niedriger als die experimentell bestimmten. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment aufzulösen.

## 3. Die Rolle des Ozons bei der photochemischen Luftverschmutzung

In Luft wird das bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$  gebildete Grundzustand-Sauerstoffatom,  $\text{O}(^3\text{P})$ , in erster Linie über Reaktion (2) mit  $\text{O}_2$  entfernt. Dies ist gegenwärtig die einzige bekannte

Reaktion, die zu  $O_3$  führt, wenn auch andere Bildungsreaktionen, etwa aus dem Criegee-Diradikal (s. Abschnitt 3.2) und  $O_2$ , denkbar sind<sup>[36]</sup>:



### 3.1. Kinetik der Ozon-Olefin-Reaktionen

In Tabelle 1 sind typische Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von  $O_3$  mit einigen Spezies bei Raumtemperatur aufgeführt, die normalerweise in der belasteten Stadtluft vorkommen. In Verbindung mit typischen Schadstoffkonzentrationen ergibt sich aus diesen Daten, daß die einzigen wesentlichen  $O_3$ -Verbraucher die Reaktionen mit Olefinen, NO und, in geringerem Umfang,  $NO_2$  sind. Die schnelle Reaktion (3) von  $O_3$  mit NO ist der Grund dafür, daß sich  $O_3$  erst dann anzureichern beginnt, wenn die NO-Konzentration auf einen kleinen Wert abgesunken ist (Abb. 1). Dies mag zumindest teilweise erklären, warum die Belastung mit Oxidantien im Zentrum von Los Angeles seit dem Anwachsen der NO-Emission zurückgegangen ist; zugleich ist in den im Abwind gelegenen Randgemeinden die Ozonkonzentration wegen der anschließenden Photolyse des nach Reaktion (3) gebildeten  $NO_2$  angestiegen<sup>[41-43]</sup>.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  einiger Reaktionen des Ozons bei Raumtemperatur.

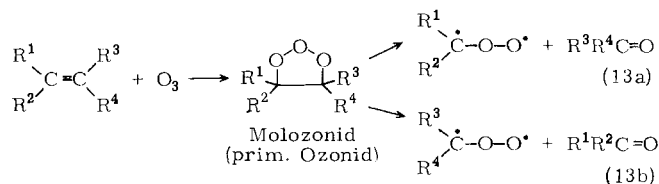
Verb.	$k \times 10^{-3}$ [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	Lit.
Äthylen	$0.93 \pm 0.09$	[37]
Propylen	$7.5 \pm 0.6$	[37]
Isobuten	8.2	[38]
<i>trans</i> -2-Buten	$165 \pm 14$	[37]
$(CH_3)_2C=CHCH_3$	$296 \pm 10$	[38]
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	$906 \pm 48$	[38]
Toluol	$7.2 \times 10^{-3}$	[39]
$HC\equiv CH$	$52 \times 10^{-3}$	[39]
$CH_3CHO$	$20 \times 10^{-3}$	[39]
$CH_4$	$\leq 0.72 \times 10^{-3}$	[39]
CO	$\leq 0.6 \times 10^{-3}$	[39]
NO	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^4$	[14]
$NO_2$	$19 \pm 3$	[40, 14]

Bei niedrigen NO-Konzentrationen reagiert  $O_3$  hauptsächlich mit Olefinen mit Geschwindigkeitskonstanten von ca.  $10^3$  bis  $10^5 l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei den Konstanten der Tabelle 1 handelt es sich überwiegend um die neuesten Werte; es bestehen aber erhebliche Abweichungen in der Literatur, insbesondere für Olefine mit interner Doppelbindung. Wie es scheint, hängen die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wegen der Sekundärreaktionen von Zwischenprodukten mit den Reaktanden empfindlich von den Reaktionsbedingungen ab, insbesondere von der  $O_2$ -Konzentration<sup>[38, 44]</sup>. Darüber hinaus ist die Bildungsgeschwindigkeit der Carbonyl-Hauptprodukte möglicherweise nicht linear<sup>[45]</sup>, so daß, zumindest unter bestimmten Bedingungen, die nur aus der Produktanalyse gewonnenen Daten fehlerhaft sind. Diese Umstände sind erst neuerdings zutage getreten und unterstreichen die Notwendigkeit weiterer kinetischer Untersuchungen bei möglichst großer Vielfalt der Versuchsbedingungen.

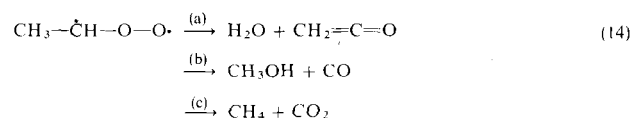
### 3.2. Mechanismus der Ozon-Olefin-Reaktionen in der Gasphase

Bis vor kurzem wurde der Mechanismus der Ozon-Olefin-Reaktionen in der Gasphase allgemein als ein modifizierter

Criegee-Mechanismus, wie er für die flüssige Phase gilt, aufgefaßt<sup>[46-48]</sup>. Hiernach soll der auslösende elektrophile Angriff des Ozons auf das Olefin ein Molozonid oder primäres Ozonid liefern, das in das Criegee-Zwitterion (in der Gasphase wohl eher ein Diradikal) und eine Carbonylverbindung aufspaltet [Reaktion (13a) und (13b)].

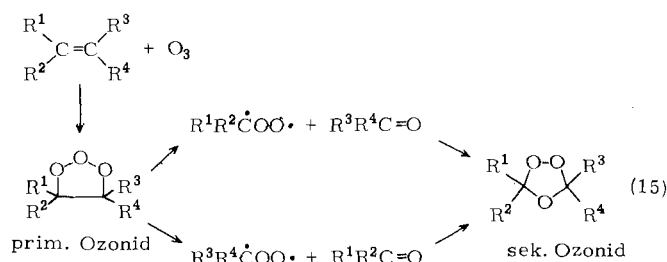


Nach Scott, Hanst et al.<sup>[49, 50]</sup> schließt sich eine Zersetzung, Umordnung oder weiterführende Reaktion des Diradikals an. Das anteilige Ausmaß der Zersetzung wird dabei hauptsächlich durch die Größe des Diradikals bestimmt, da größere Moleküle auch über eine größere Anzahl von Vibrationsfreiheitsgraden verfügen, über die ein Energieüberschuß ohne Zersetzung abgeführt werden kann. Das Criegee-Diradikal  $CH_3\dot{C}HOO\cdot$  aus der Propylenreaktion kann beispielsweise folgende Zerfallsprodukte liefern<sup>[49, 50]</sup>:



die bei der Reaktion mit Ozon auch sämtlich gefunden worden sind.

Bei längerkettenigen Kohlenwasserstoffen (1-Hexen, 2-Penten und 3-Hepten), bei denen der Diradikalzerfall weniger stark beteiligt sein sollte, wurde IR-spektroskopisch die Bildung eines sekundären Ozonids beobachtet<sup>[50]</sup>. Sie kommt vermutlich durch Rekombination der Diradikal- und Carbonylfragmente – ähnlich wie in flüssiger Phase – zustande [Reaktion (15)].

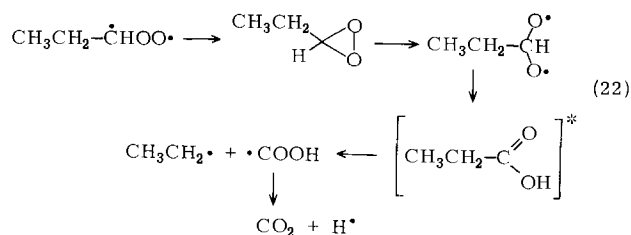


Mit anderen Meßmethoden, wie etwa der Gaschromatographie, haben sich derartige Ozonide jedoch nicht nachweisen lassen. Wir halten weitere Kontrollversuche für wünschenswert.

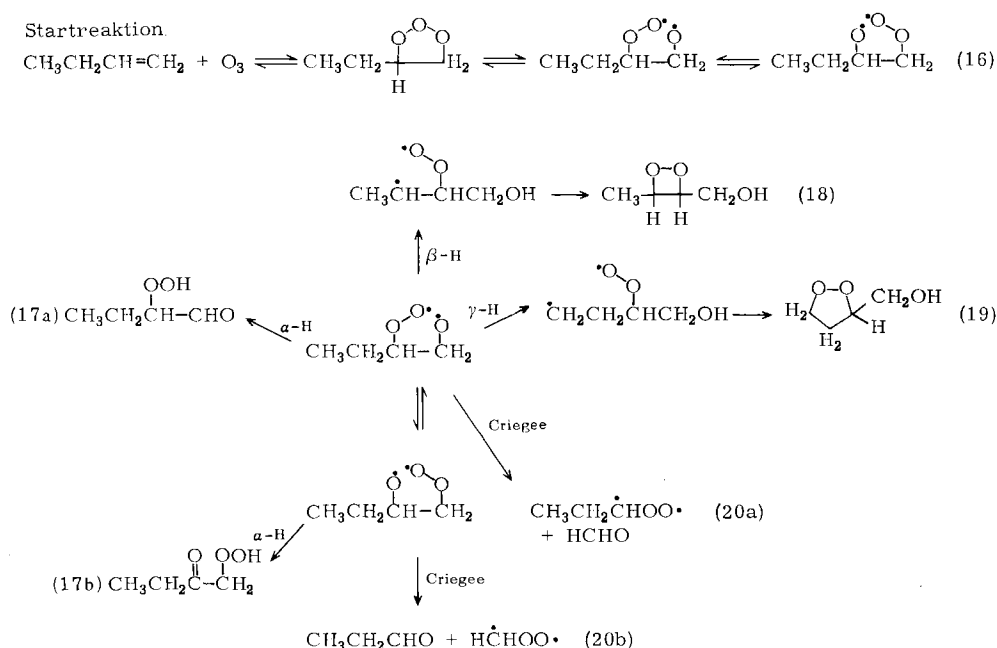
Anschließende Untersuchungen mit verschiedenen Methoden und breitgefächerten Versuchsbedingungen haben allerdings zu Resultaten geführt, die mit diesem Mechanismus nicht ohne weiteres gedeutet werden können. Hierzu gehören 1. die Bildung vieler „abnormaler“ Ozonolyseprodukte wie Peroxide, Aldehyde und Ketone, die um ein oder zwei Kohlenstoffatome ärmer als das Carbonyl-Hauptprodukt sind, sowie Carbonylverbindungen mit derselben Kettenlänge wie das Ausgangsolefin<sup>[51-54]</sup>; 2. nicht-ganzzahlige Stöchiome-

trie<sup>[38, 52, 55, 56]</sup>; 3. die intermediäre Bildung von Radikalen bei niedrigen Drücken<sup>[58]</sup> einschließlich merklicher Ausbeuten an H-Atomen<sup>[44, 57, 59]</sup>; und schließlich 4. Chemolumineszenz<sup>[44, 57, 59–63]</sup>.

Zur Deutung dieser Beobachtungen haben *O'Neal* und *Blumstein*<sup>[64]</sup> vorgeschlagen, daß zusätzlich zum Criegee-Reaktionsweg noch  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Wasserstoffabspaltungen vorkommen. Zum Beispiel wird für die Reaktion von 1-Buten mit  $O_3$  die Reaktionsserie (16)–(20) angenommen; die Bedeutung jedes dieser Reaktionswege bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen kann aus der Thermochemie und der Theorie der unimolekularen Reaktionen abgeschätzt werden. Die  $\Delta H^0$ -Werte betragen: für Reaktion (16):  $-32.9$ , für (17a):  $-74.3$ , für (18):  $-65$ , für (19):  $-80$  und für (20a):  $\leq 4.4$  kcal/mol.

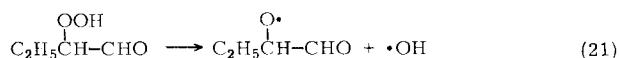


zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  abgebaut<sup>[68]</sup>, thermisch zu Keten ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ) und Wasser<sup>[69]</sup>. Keten ist bei der Reaktion von *cis*-2-Buten mit Ozon bei niedrigen<sup>[58, 70]</sup> wie hohen<sup>[70]</sup> Gesamtdrücken in signifikanten Ausbeuten beobachtet worden,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  konnte allerdings nicht nachgewiesen werden<sup>[58, 70]</sup>.



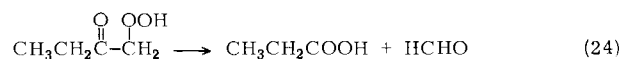
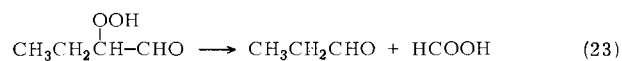
Die Chemolumineszenz kann in diesem Schema auf den Zerfall der bei der  $\beta$ -Wasserstoffabspaltung erhaltenen Dioxetane zurückgeführt werden<sup>[44, 64, 65]</sup>, der elektronisch angeregte Spezies liefert.

Die Reaktionen (16) bis (20) sind stark exotherm und liefern daher angeregte Produkte. Der Zerfall dieser energiereichen Spezies konkurriert mit ihrer Stabilisierung durch Kollision und ist darum druckabhängig. So wurde zum Beispiel gefunden<sup>[66]</sup>, daß angeregte Hydroperoxide, die nach Reaktion (17) durch  $\alpha$ -Wasserstoffabspaltung entstehen, bei ausreichender Energie an der O—OH-Bindung aufspalten [Reaktion (21)].



Neuartig im Reaktionsschema von *O'Neal* und *Blumstein* ist die Annahme, daß sich das Criegee-Diradikal in die angeregte Säure umlagert, die ebenfalls zerfällt<sup>[64, 67]</sup> [Reaktion (22)]. Dies könnte eine Erklärung für die Herkunft der H-Atome sein<sup>[44, 57, 59]</sup> und stimmt zugleich mit den Vorstellungen von *Scott, Hanst* et al.<sup>[49, 50]</sup> über die Zersetzung des Diradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOO}\cdot$  (s. o.) überein. Essigsäure wird photochemisch

Bei hohen Drücken und langkettigen Diradikalen kann die durch Criegee-Spaltung erhaltene Säure stabilisiert werden; die Endprodukte sind in diesem Fall dieselben wie bei der Zersetzung des  $\alpha$ -Carbonylhydroperoxids [Reaktion (23) und (24)].



Die einzige Möglichkeit, zwischen diesen beiden Wegen zu unterscheiden, besteht im Nachweis des  $\alpha$ -Carbonylhydroperoxids, das als Zwischenprodukt bei der  $\alpha$ -Wasserstoffabspaltung, nicht jedoch bei der Criegee-Reaktion auftritt.

So befriedigend diese Vorstellung der Ozon-Olefin-Reaktionen erscheint, ist dennoch weitere experimentelle Untermauerung nötig, bevor die Theorie ganz oder teilweise als gesichert angesehen werden kann. Offenbar muß noch sehr viel mehr Arbeit auf die Zwischenprodukte (einschließlich der Radikal-

spezies), die Stöchiometrie und die Einflüsse von Sauerstoff, Gesamtdruck und Ausgangskonzentrationen aufgewendet werden, um die Mechanismen und die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten dieser komplizierten Reaktionen mit Sicherheit festzulegen.

Wegen der Unsicherheiten hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ist eine genaue Einschätzung der Rolle der Ozon-Olefin-Reaktionen bei der photochemischen Smogbildung nach wie vor nicht möglich. Denkbar ist eine Bildung von H-Atomen, die mit O<sub>2</sub> zu HO<sub>2</sub> reagieren<sup>[44]</sup>. Wenn Radikale wie HCO, die sich bei 2 Torr bilden<sup>[58]</sup>, auch bei Atmosphärendruck auftreten sollten, könnten auch diese über das nach Reaktion (10) gebildete HO<sub>2</sub> an der Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub> teilhaben. Schließlich kann man Spekulationen darüber anstellen, ob das α-Carbonylhydroperoxid mit dem bei Ozon-Olefin-Reaktionen entstandenen Phytotoxin identisch ist<sup>[71, 72]</sup>.

Kohlenwasserstoffen; die Hauptmenge wird nach Reaktion (2) mit O<sub>2</sub> abgebaut.

#### 4.1. Kinetik der Reaktionen von O(<sup>3</sup>P) mit Olefinen und Arenen

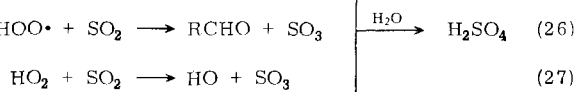
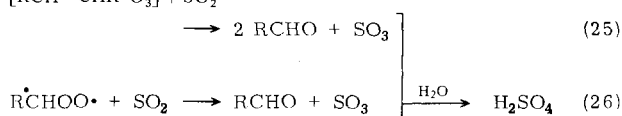
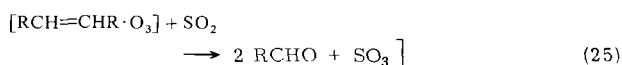
In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten einiger ausgewählter Reaktionen von O(<sup>3</sup>P) mit Olefinen und Arenen aufgeführt. Die Daten – es handelt sich um die Addition an die Doppelbindung – lassen die elektrophile Tendenz erkennen<sup>[76]</sup>. Zwar ist angenommen worden, daß bei der Reaktion mit 1-Buten bei 300°K zu etwa 15% auch eine Abspaltung eintritt<sup>[78]</sup>, doch konnte OH als Zwischenprodukt dieser Reaktion nicht nachgewiesen werden<sup>[79]</sup>, was die frühere Annahme bestätigt, daß bei Raumtemperatur die Abspaltung zu langsam ist, um mit der Anlagerung konkurrieren zu können.

Tabelle 2. Typische Geschwindigkeitskonstanten k für Reaktionen von O(<sup>3</sup>P) mit Olefinen [165] und Arenen [77] bei 298°K.

Olefin	$k \times 10^{-8}$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Aren	$k \times 10^{-8}$ [l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Äthylen	4.3 ± 0.5	Benzol	0.144 ± 0.02
Propylen	20 ± 1.7	Toluol	0.45 ± 0.045
1-Buten	24 ± 3.7	<i>o</i> -Xylol	1.05 ± 1.11
<i>cis</i> -2-Buten	92 ± 15	<i>m</i> -Xylol	2.12 ± 0.21
2-Methyl-2-buten	313 ± 30	<i>p</i> -Xylol	1.09 ± 0.11
2,3-Dimethyl-2-buten	425 ± 46	1,2,3-Trimethylbenzol	6.9 ± 0.7
		1,2,4-Trimethylbenzol	6.0 ± 0.6
		1,3,5-Trimethylbenzol	16.8 ± 2.0

#### 3.3. Einfluß von Schwefeldioxid bei Ozon-Olefin-Reaktionen

Fügt man einer Mischung von Ozon und Olefin oder verdünnten Autoabgasen im Dunklen SO<sub>2</sub> zu und bestrahlt anschließend, so wird es über ein nicht-identifiziertes Zwischen- oder Endprodukt rasch zu einem Schwefelsäure-Aerosol oxidiert<sup>[45, 73–75]</sup>. Als oxidierende Spezies sind ein Ozon-Olefin-Addukt<sup>[45]</sup>, das Criegee-Diradikal<sup>[45]</sup> sowie HO<sub>2</sub><sup>[44]</sup> in Betracht gezogen worden [Reaktion (25)–(27)].



Abgesehen davon, daß eingehende Untersuchungen hier besonders dringlich sind, erklärt dieser wichtige Befund immerhin die hohen Oxidationsgeschwindigkeiten von SO<sub>2</sub> im Einflußbereich von photochemischem Smog<sup>[21]</sup> und legt nahe, in diesen Gebieten auf die Verwendung von schwefelhaltigen Brennstoffen wegen der offenbaren Giftigkeit von Sulfat-Aerosolen<sup>[163]</sup> und deren sichtverminderndem Effekt zu verzichten<sup>[43]</sup>.

#### 4. Reaktionen von O(<sup>3</sup>P) mit Olefinen und Arenen

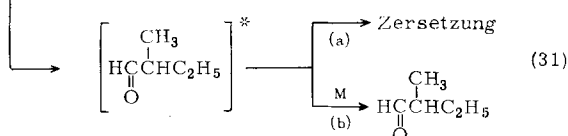
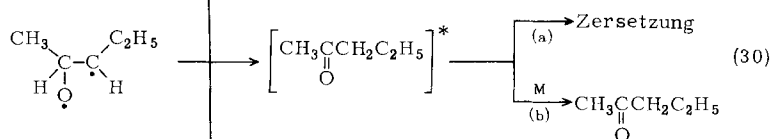
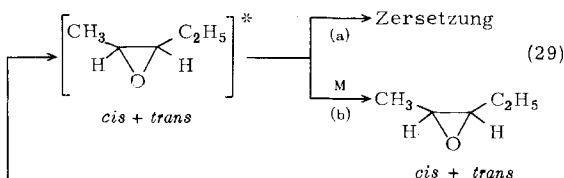
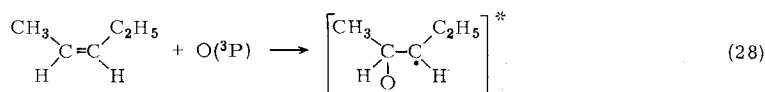
Bei typischen atmosphärischen Schadstoffbelastungen reagiert Grundzustand-Sauerstoff, O(<sup>3</sup>P), in geringem Umfang mit

#### 4.2. Mechanismus der O(<sup>3</sup>P)-Olefin-Reaktion

Die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe über die O(<sup>3</sup>P)-Olefin-Reaktionen gestatteten es Cvetanovic et al.<sup>[76]</sup>, den im folgenden an der Reaktion von O(<sup>3</sup>P) mit *cis*-2-Penten erläuterten Mechanismus zu postulieren [Reaktion (28)–(31)].

Dieses Schema sagt aus:

1. O(<sup>3</sup>P) addiert sich an die Doppelbindung, vorzugsweise an das weniger substituierte Kohlenstoffatom, und bildet ein Triplett-Diradikal [Reaktion (28)].
2. Die Lebensdauer des Diradikals reicht für einige Rotationen um die ursprüngliche Doppelbindung, da aus beiden geometrischen Isomeren des Olefins sowohl *cis*- als auch *trans*-Epoxide erhalten werden [Reaktion (29)].
3. Der Ringschluß zum Epoxid muß mit der Rotation konkurrieren, weil das Produktverhältnis von *cis*- zu *trans*-Epoxiden davon abhängt, ob *cis*- oder *trans*-Olefine reagieren.
4. Das entstandene Epoxid enthält rund 90 kcal/mol Überschußenergie und zerfällt daher [Reaktion (29a)], wenn es nicht rechtzeitig kollisionsstabilisiert wird [Reaktion (29b)].
5. Möglich ist ferner ein interner Platzwechsel eines H-Atoms von dem Kohlenstoffatom, das den Sauerstoff trägt, zum benachbarten Kohlenstoffatom unter Bildung von Methyl-n-propylketon mit etwa 115 kcal Energieüberschuß; das angeregte Keton zerfällt entweder [Reaktion (30a)] oder erfährt eine Kollisionsstabilisierung [Reaktion (30b)].
6. Auch die Alkylgruppe des von O(<sup>3</sup>P) angegriffenen Kohlenstoffatoms kann zum benachbarten Kohlenstoffatom wandern, wobei schließlich angeregtes 2-Methylbutanal entsteht, das



zerfällt [Reaktion (31a)] oder durch Kollisionen stabilisiert wird [Reaktion (31b)].

7. Die Alkylgruppe kann sich intern und extern verschieben, wie aus der Bildung kleiner Mengen  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  hervorgeht.

8. Diese Abspaltung eines Alkylradikals, der dritte Reaktionsfreiheitsgrad des Triplett-Diradikals, wird durch steigenden Druck nicht beeinträchtigt und daher als „druckunabhängige Fragmentierung“ bezeichnet.

Das zunächst anhand der beobachteten stabilen Produkte aufgestellte Reaktionsschema konnte kürzlich durch Nachweis der intermediären Radikalspezies mit Hilfe der Photoionisations-Massenspektrometrie bestätigt werden<sup>[80–83]</sup>. Dabei sind auch untergeordnete Reaktionswege, die im obigen Schema nicht enthalten sind, aufgeklärt worden.

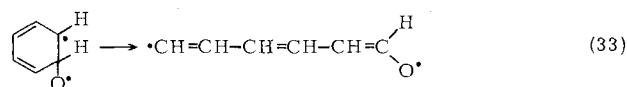
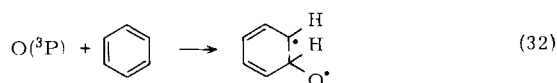
Eines der größten ungelösten Probleme hinsichtlich des Mechanismus der  $\text{O}(^3\text{P})$ -Reaktion mit Olefinen, soweit es sich um den photochemischen Smog handelt, betrifft den Einfluß des überschüssigen molekularen Sauerstoffs bei Atmosphärendruck. Die Untersuchungen sind durch die Möglichkeit der Ozonbildung über Reaktion (2) erschwert, da Ozon ebenfalls mit Olefinen zu einer Vielzahl von Produkten, darunter Carbonylverbindungen, reagiert.

In einer Untersuchung<sup>[84]</sup>, in der  $\text{NO}_2$  als  $\text{O}(^3\text{P})$ -Quelle verwendet wurde und bei der Reaktion mit *cis*-2-Penten steigende Mengen  $\text{O}_2$  zugefügt wurden, fanden sich merkliche Ausbeuten an Acetaldehyd und Propanal, während die Epoxidausbeute abnahm und die Ausbeuten an Methylpropylketon sowie 2-Methylbutanal unverändert blieben. Die  $\text{O}_3$ -Bildung sollte unter diesen Bedingungen vernachlässigbar sein, so daß man schließen muß, daß der Sauerstoff offenbar auf einige der Zwischenprodukte einwirkt. Das Triplett-Diradikal ist vermutlich so kurzlebig<sup>[76]</sup>, daß keine Kollisionen eintreten, bevor es weiterreagiert. Da außerdem die Ausbeuten an Additions-Carbonylverbindungen durch den steigenden Sauerstoffdruck nicht beeinflusst sind<sup>[84]</sup>, scheint die Wechselwirkung von  $\text{O}_2$  mit den angeregten Epoxiden am wahrscheinlichsten zu sein. Solange jedoch nicht erheblich mehr Daten über den  $\text{O}_2$ -Ein-

fluß auf diese Reaktionen und deren Zwischenprodukte vorliegen, ist eine Diskussion über Einzelheiten des Mechanismus nicht möglich. Solche Untersuchungen sind darum so besonders wichtig, weil sich einige monofunktionelle Epoxide bei Mäusen und Ratten als carcinogen erwiesen haben<sup>[85]</sup>. Zu diesen Epoxiden zählen 3,4-Epoxy-1-buten und Styroloxid, die als Produkte der Reaktion von Sauerstoffatomen mit 1,3-Butadien bzw. Styrol angesehen werden könnten. Es sei jedoch hervorgehoben, daß eine Bestätigung für die Bildung solcher Epoxide bei Umgebungsbedingungen in Luft und für ihr Vorkommen in belasteten städtischen Lufträumen noch aussteht.

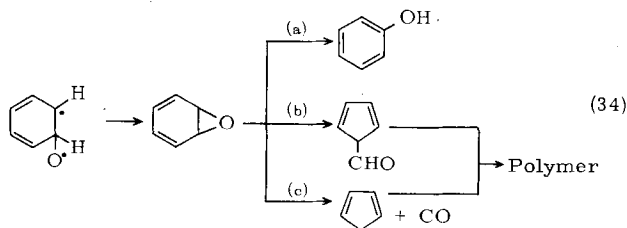
### 4.3. Mechanismus der $\text{O}(^3\text{P})$ -Aren-Reaktion

Cvetanovic et al.<sup>[86, 87]</sup> berichteten 1961, daß bei den Reaktionen von  $\text{O}(^3\text{P})$  mit Benzol und Toluol als flüchtige Produkte Wasser und  $\text{CO}$ , ferner Phenol (aus  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) bzw. Kresole (aus  $\text{C}_7\text{H}_8$ ) auftreten, das Hauptprodukt aber nichtflüchtige polymere Verbindungen sind, die sich an der Gefäßwand niederschlagen. Dies ist kürzlich bestätigt worden<sup>[88, 92]</sup>. Von dem polymeren Material wird angenommen, daß es Gruppen wie  $-\text{CHO}$ <sup>[86, 89]</sup>,  $-\text{OH}$  und  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ <sup>[89]</sup> enthält und aliphatischer Natur ist<sup>[86]</sup>. Die Bildung dieses „Polymeren“ hat manches Rätsel aufgegeben; im Hinblick auf die photochemische Luftverschmutzung ist sie insofern bedeutsam, als in den Schwebstoffen der normalen Umgebungsluft neuerdings beachtliche Mengen an aliphatischen bifunktionellen Verbindungen gefunden worden sind<sup>[90, 91]</sup>. Viele dieser Verbindungen enthalten fünf oder sechs Kohlenstoffatome und könnten daher aus der Einwirkung von Radikalen wie  $\text{O}(^3\text{P})$  und  $\text{OH}$



auf aromatische Ringe, anschließende Ringöffnung und Folgereaktionen mit  $O_2$  und so weiter hervorgegangen sein. So kann beispielsweise der auslösenden  $O(^3P)$ -Anlagerung an den Benzolring<sup>[86]</sup> nach Reaktion (32) eine Ringöffnung nach Reaktion (33) folgen<sup>[89]</sup>.

Folgereaktionen des ungesättigten Diradikals können dann zu den nichtflüchtigen Produkten führen. Als Alternative wurde das folgende Schema (34) vorgeschlagen<sup>[86]</sup>:



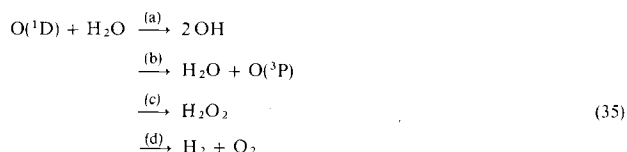
Auf komplizierte Arene kann ein solcher Mechanismus nicht übertragen werden, was zum Beispiel daraus hervorgeht, daß bei der Reaktion mit 1,2,3-Trimethylbenzol kein 2,6-Xylenol (2,6-Dimethylphenol) entsteht<sup>[92]</sup>.

Offenbar ist die Reaktion von  $O(^3P)$  mit Arenen sehr kompliziert und erfordert ausgeklügelte Techniken wie etwa die Photoionisations-Massenspektrometrie zur Aufklärung der Mechanismen. Hinzu kommt, daß aufgrund des als Bleiersatz gewählten erhöhten Aren-Gehalts der Vergaserkraftstoffe mit steigenden Mengen dieser Verbindungen in der Umgebungsluft zu rechnen ist. Diesen Reaktionen kommt demnach wachsende Bedeutung zu, insbesondere dann, wenn mit Sicherheit nachgewiesen wird, daß die Ringöffnung unter Bildung ungesättigter aliphatischer Verbindungen ein Hauptweg der Reaktion ist.

Ein anderer möglicher, wenn auch im Augenblick noch hypothetischer Weg zur Ringöffnung im photochemischen Smog besteht in der durch Sauerstoff verstärkten Lichtabsorption und anschließenden Photooxidation der Arene zu bifunktionellen ungesättigten Verbindungen. So lieferte die Bestrahlung einer sauerstoffsättigten Benzollösung konjugierte Dialdehyde mit sechs und zwölf Kohlenstoffatomen<sup>[93]</sup>.

## 5. Reaktionen von elektronisch angeregten $O(^1D)$ -Atomen

Elektronisch angeregte  $O(^1D)$ -Atome mit einer Anregungsenergie von 45.4 kcal/mol<sup>[94]</sup> entstehen in belasteter Stadtluft durch Photolyse von  $O_3$  bei Wellenlängen unterhalb 308 nm<sup>[95]</sup>. Der Abbau des  $O(^1D)$  in der Troposphäre erfolgt hauptsächlich durch physikalische Löschvorgänge an  $O_2$  und  $N_2$ , doch ist normalerweise auch Wasser in Konzentrationen von  $\approx 1$  bis 3 % zugegen, das ungefähr 9 % der entstehenden  $O(^1D)$ -Atome chemisch löscht<sup>[96, 97]</sup>:



Man schätzt, daß über 90 % der Reaktion zu Hydroxylradikalen führt (Weg a)<sup>[98]</sup>. Bei hohen Ozonkonzentrationen in „dik-

kem“ photochemischem Smog kann diese Reaktion daher eine wichtige Quelle für OH-Radikale sein (s. Abschnitt 7.1).

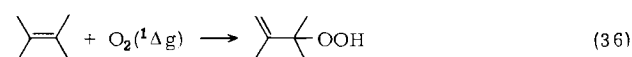
Wie kürzlich gezeigt worden ist, reagieren  $O(^1D)$ -Atome mit Chlorfluoralkanen nahezu mit Kollisionsfrequenz<sup>[100, 101]</sup>, im Gegensatz zu  $O(^3P)$ , das sich mit diesen Verbindungen sehr langsam umsetzt<sup>[99]</sup>. So betragen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $O(^1D)$  mit  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CHF_2Cl$  und  $CF_2ClCF_2Cl$   $3.5 \times 10^{11}$ ,  $3.2 \times 10^{11}$ ,  $2.1 \times 10^{11}$  bzw.  $2.0 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Hauptprodukte mit  $CFCl_3$  und  $CF_2Cl_2$  sind  $COFCl$  bzw.  $COF_2$ . Wahrscheinlich entsteht auch Chlor, entweder als  $Cl_2$  durch Eliminierung eines Moleküls oder durch Rekombination von Cl-Atomen. Dies wird gegenwärtig untersucht.

Da Chlorfluoralkane als Aerosoltreibmittel verwendet werden und in beträchtlichen Mengen in die Atmosphäre gelangen, ist ihr weiteres Schicksal von besonderem Interesse. Die Konzentration von  $O(^1D)$  in der Troposphäre ist so niedrig, daß dessen Reaktion mit Chlorfluoralkanen kein wesentlicher Schwundfaktor ist, und andere troposphärische Reaktionen sind, wie schon erwähnt, langsam. In der Stratosphäre hingegen sind die  $O(^1D)$ -Konzentrationen viel höher<sup>[102]</sup>, und die Reaktion mit Chlorfluoralkanen, die den Weg aus der Troposphäre hier herauf gefunden haben, könnte sich als wesentlich erweisen<sup>[100, 101]</sup>. Dies gilt besonders dann, wenn bei der primären  $O(^1D)$ -Einwirkung  $Cl_2$  oder  $Cl$  freigesetzt wird, oder wenn  $COFCl$  (aus  $CFCl_3$ ) unter Bildung von  $Cl$  photolysiert wird, was nicht unwahrscheinlich ist. Nach Molina und Rowland könnten die aus der Photodissoziation von Chlorfluoralkanen mit kurzweiliger Sonnenstrahlung in der Stratosphäre<sup>[103]</sup> hervorgehenden Chloratome das stratosphärische  $O_3$  in einer Kettenreaktion abbauen<sup>[103, 104]</sup>, ähnlich wie sie für Stickstoffoxid angenommen wird.

Um zu beurteilen, ob nun einer der beiden Mechanismen für den Abbau von Chlorfluoralkanen – direkte Photodissoziation oder  $O(^1D)$ -Einwirkung – tatsächlich ein Problem darstellt, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein: a) Die Mechanismen müssen sich unter simulierten stratosphärischen Bedingungen verifizieren lassen; b) die gegenwärtigen und in Zukunft erwarteten Chlorfluoralkankonzentrationen in der Stratosphäre müssen ermittelt werden; c) die Bedeutung dieser Verbindungen als Quelle für Chloratome relativ zu anderen Cl-Vorläufern in der Stratosphäre muß festgestellt werden. Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet sind offenbar dringend vonnöten.

## 6. Singulett-Sauerstoff, $O_2(^1\Delta_g)$

Elektronisch angeregte Zustände von  $O_2$  als potentielle atmosphärische Oxidantien wurden erstmals von Leighton<sup>[3]</sup> in Betracht gezogen, der aber zu dem Schluß kam, daß deren Bildung durch Direktabsorption von Sonnenlicht praktisch ohne Bedeutung ist. Berücksichtigt man jedoch bei den  $O_2$ -Absorptionskoeffizienten eine kollisionsbedingte Linienverbreiterung, dann kann, wie Bayes<sup>[105]</sup> gezeigt hat, der angeregte Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Delta_g)$  in solchen Konzentrationen auftreten und so langlebig sein, daß er mit einfachen Olefinen in der Atmosphäre reagieren kann, zum Beispiel nach (36)<sup>[106, 107]</sup>.





Außerdem wird erwogen<sup>[108, 109]</sup>, daß durch Energieübertragung von triplettangeregten organischen Fremdstoffen auf Grundzustand-Sauerstoff erhebliche Konzentrationen an  $O_2(^1\Delta_g)$  resultieren könnten. Weitere Quellen für  $O_2(^1\Delta_g)$  in belasteten städtischen Atmosphären<sup>[110, 111]</sup> sind die Energieübertragung von  $NO_2$  auf  $O_2$ <sup>[31-34]</sup> (s. Abschnitt 2), die Photolyse von  $O_3$ <sup>[112-114]</sup>, sauerstoff-liefernde exotherme chemische Reaktionen<sup>[115]</sup>, sauerstoff-verstärkte Absorption durch organische Stoffe<sup>[116]</sup> sowie die Hydrolyse von Peracetylnitrat<sup>[164]</sup>.

Quantitative Aussagen über die  $O_2(^1\Delta_g)$ -Ausbeute jeder dieser Reaktionen sind schwierig. Eine neuere Abschätzung<sup>[131]</sup> über die aus direkter Absorption, Energieübertragung von  $NO_2$  und  $O_3$ -Photolyse summierte  $O_2(^1\Delta_g)$ -Konzentration ergibt größenordnungsmäßig  $10^{-5}$  ppm.

Man hat angenommen<sup>[108-111]</sup>, daß der zu schnelle Olefinabbau (Abb. 2) und die Konversion von  $NO$  zu  $NO_2$  zum Teil auf  $O_2(^1\Delta_g)$  zurückgehen könnten, vorausgesetzt, die – damals noch nicht bekannten – Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Olefinen sind ausreichend hoch. Diese Konstanten stellten sich in der Folge jedoch als vergleichbar mit denen der Ozon-Olefin-Reaktionen heraus, d. h. um rund fünf Größenordnungen niedriger als die der entsprechenden  $O(^3P)$ -Reaktionen<sup>[111, 117-119]</sup>. Da die  $O(^3P)$ -Konzentration zu  $\approx 10^{-8}$  ppm geschätzt wird<sup>[3]</sup> und die  $O_2(^1\Delta_g)$ -Konzentration  $\approx 10^{-5}$  ppm beträgt<sup>[131]</sup>, kann die Olefinoxidation durch Singulett-Sauerstoff nicht wesentlich zum Abbau der Olefine in schadstoffbelasteten Stadtatmosphären beitragen<sup>[111, 120, 121]</sup> (vgl. Tabelle 5).

Nach neueren Berechnungen von *Firestone* und *Calvert*<sup>[122]</sup> sollten wir uns allerdings möglicher gesundheitsgefährdender Wirkungen des  $O_2(^1\Delta_g)$  bewußt sein. Die Halbwertszeit für das Löschen von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch  $O_2$  ist nach diesen Rechnungen so lang ( $9.0 \times 10^{-4}$  min), daß etwas Singulett-Sauerstoff tatsächlich die Lungen erreichen kann; das Einatmen dauert etwa  $3.5 \times 10^{-2}$  min. Je nach Beschaffenheit der Stoffe, die bei der Einwirkung von  $O_2(^1\Delta_g)$  auf das Lungengewebe entstehen mögen, sind Gesundheitsgefahren nicht auszuschließen.

Das Auftreten von  $O_2(^1\Delta_g)$  in schadstoffbelasteten Atmosphären ist also aus mehreren Gründen bedenklich: 1. Die errechnete Lebensdauer reicht aus, um merkliche Mengen  $O_2(^1\Delta_g)$  in die Lungen eindringen und dort zu toxischen Stoffen reagieren zu lassen; 2. es reagiert mit einer Vielzahl von Olefinen und Arenen<sup>[123-129]</sup>, wobei in normaler Umgebungsluft solche Gifte wie Hydroperoxide entstehen<sup>[85, 129-131]</sup>, die dann eingeatmet werden; 3. es kann sich in situ bei der Hydrolyse von Luftverunreinigungen wie Peracetylnitrat bilden<sup>[164]</sup>.

Weitere Untersuchungen sind angezeigt, um das Anreicherungs-niveau von  $O_2(^1\Delta_g)$  bei Umgebungsbedingungen festzulegen, seine Reaktionen mit organischen Substanzen in der Luft sowie mit biologischen Komponenten aufzuklären und die Einflüsse dieser Reaktionsprodukte auf den menschlichen Organismus kennenzulernen.

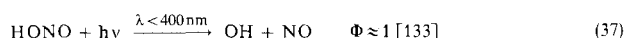
## 7. Das Hydroxylradikal (OH): Kinetik und Mechanismus

Die Vermutung, daß das OH-Radikal eine wichtige Rolle als Träger von Kettenreaktionen bei der photochemischen Smogbildung spiele<sup>[3, 15, 16]</sup>, hatte ein erhöhtes Interesse an

seiner Kinetik und den Reaktionsmechanismen zur Folge. Einen zusätzlichen Anstoß lieferte kürzlich der Nachweis von OH bei Tageslicht in der Umgebungsluft in einer Konzentration der Größenordnung  $10^8/cm^3$  mit Hilfe eines regelbaren UV-Lasers<sup>[132]</sup>.

### 7.1. Quellen des OH-Radikals

Wie in Abschnitt 5 ausgeführt, reagieren die bei der Ozonphotolyse entstehenden  $O(^1D)$ -Atome mit Wasser unter Bildung zweier OH-Radikale [Reaktion (35a)]. Auch die Reaktion von  $HO_2$  mit  $NO$  [Reaktion (8)] und die Photolyse von salpetriger Säure<sup>[133]</sup> sind Quellen für OH in der belasteten Troposphäre.



HONO bildet sich bei der Umkehrung von Reaktion (37) sowie durch Reaktion (38), die homogen, heterogen oder beides sein kann (vgl. Diskussionen in<sup>[21]</sup> und<sup>[138]</sup>),



möglicherweise auch durch Reaktion (39)<sup>[134]</sup>:



Bislang hat sich HONO in Luft bei Normalbedingungen noch nicht nachweisen lassen, doch ist es bei Smogkammerexperimenten mit Propylen- $NO_x$ -Gemischen in feuchter Luft durch Fourier-Transform-IR-Spektroskopie vorläufig identifiziert worden<sup>[135]</sup>. Allerdings waren die Ausgangskonzentrationen bei diesen Experimenten um einiges höher als normalerweise bei Umgebungsbedingungen (7.8 ppm  $C_3H_6$ ; 6.2 ppm  $NO$ ; 3.8 ppm  $NO_2$ ).

Die Photolyse von Wasserstoffperoxid liefert ebenfalls  $OH$ <sup>[3, 68, 114]</sup>:



Der erste analytische Nachweis von  $H_2O_2$  in Umgebungsluft auf naß-chemischem Weg wurde vor einigen Jahren mitgeteilt<sup>[136]</sup>, als während einer schweren Smogperiode in Riverside, Kalifornien, Konzentrationen bis zu 0.18 ppm gemessen wurden. Anschließend Untersuchungen an einem stark smogbelasteten Tag im Juli 1973 in Pasadena (etwa 65 km westlich in Windrichtung von Riverside gelegen) ließen aus dem Fourier-Transform-IR-Spektrum<sup>[137]</sup> keinen eindeutigen Schluß auf das Vorhandensein von  $H_2O_2$  zu. Weitere Messungen der  $H_2O_2$ -Konzentration und deren tageszeitlicher Schwankung sind daher wichtig.

Die relative Bedeutung der OH-liefernden Reaktionen verschiebt sich im Tagesablauf, wie *Demerjian*, *Kerr* und *Calvert* ausführlich diskutierten<sup>[138]</sup>.

### 7.2. Kinetik der Reaktionen des OH-Radikals

Aus kinetischen Untersuchungen der Reaktionen von OH mit sowohl organischen als auch anorganischen Stoffen geht hervor, daß die Umsetzungen sehr schnell sind (vgl. Tabelle

Tabelle 3. Typische Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für Reaktionen des OH-Radikals bei 300 °K.

Verb.	Reaktion	$k$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	Lit.
CO	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$9,8 \times 10^7$	[139]
$\text{O}_3$	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$(3,3 \pm 0,9) \times 10^7$	[140]
NO	$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{(M)}} \text{HONO}$	$(\approx 6 - 12) \times 10^9$	[141] [a]
$\text{NO}_2$	$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{(M)}} \text{HNO}_3$	$7,2 \times 10^9$	[141, 142] [a]
$\text{CH}_4$	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3^\bullet$	$6,2 \times 10^6$	[143]
HCHO	$\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^\bullet$	$(8,4 \pm 2,1) \times 10^9$	[22]
Äthylen	[c]	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^9$	[144]
Propylen	[c]	$(8,7 \pm 1,3) \times 10^9$	[144]
<i>trans</i> -2-Buten	[c]	$4,5 \times 10^{10}$ [b]	[145]
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	[c]	$9,9 \times 10^{10}$ [b]	[145]
Xylol [d]	[c]	$1,1 \times 10^{10}$ [b]	[145]

[a] Überwiegend Niederdruckmessungen; wahrscheinlichster, durch Extrapolieren in den Bereich zweiter Ordnung erhaltener Wert.

[b] Relativ zur Propylenreaktion, für die  $k = 1,0 \times 10^{10} \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  [146] gilt.

[c] Vgl. Text.

[d] Isomergemisch.

3) und in einigen Fällen, beispielsweise mit höheren Olefinen, praktisch diffusionskontrolliert verlaufen.

### 7.3. Mechanismus der Reaktionen von OH mit Alkanen und Aldehyden

Die Reaktion von OH mit Alkanen und Aldehyden besteht in der Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und der Bildung eines reaktiven Radikals wie  $\text{CH}_3^\bullet$  aus Methan oder  $\text{HCO}^\bullet$  aus Formaldehyd. Die Reaktion von OH mit Aldehyden ist ebenso schnell wie die mit niederen Olefinen<sup>[22, 144–146]</sup> und wird daher vermutlich in der Atmosphäre eine Rolle spielen. Bei den Folgereaktionen der Radikale wird wohl NO zu  $\text{NO}_2$  oxidiert:



Über die Produkte der wichtigen Reaktion zwischen NO und  $\text{CH}_3\text{O}_2$  hat es vor kurzem Meinungsverschiedenheiten gegeben, nachdem eine neuere Arbeit – im Gegensatz zur Schreibweise nach Gl. (42) – auf eine Addition von NO und  $\text{CH}_3\text{O}_2$  zu deuten schien<sup>[147]</sup>. In der Folge hat sich jedoch Reaktion (42) als der ausschließliche Reaktionsweg herausgestellt<sup>[148]</sup>. Die Absolutgeschwindigkeit dieser Reaktion ist noch nicht bestimmt worden, die der Reaktion (43)<sup>[149]</sup> bedarf noch näherer Definition.

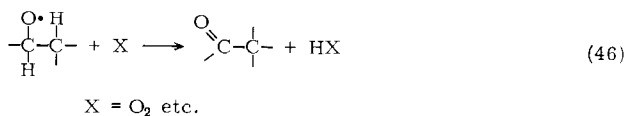
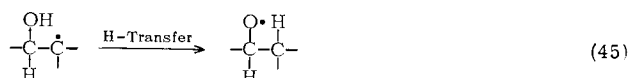
### 7.4. Mechanismus der Reaktion von OH mit Olefinen

Der Mechanismus der OH-Olefin-Reaktion ist unbekannt. Im Prinzip kann die Reaktion in der Abspaltung eines Wasserstoffatoms oder in der Anlagerung an die Doppelbindung bestehen. Da jedoch die Aktivierungsenergie für die Abstraktion im allgemeinen viel höher als für die Addition ist, steht zu vermuten, daß bei Raumtemperatur die Addition begünstigt ist, besonders auch im Hinblick auf die sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 3). Bestätigt wird dies durch die Abwesenheit eines Isotopieeffektes bei der Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{C}_3\text{D}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ <sup>[144, 145]</sup>. Bei den Reaktionen von Äthylen und Propylen bei Gesamtdrücken von 1–4 Torr

ist außerdem eine dem OH-Olefin-Addukt zuzuordnende Massenlinie beobachtet worden<sup>[146]</sup>. Die Intensität dieser Massenlinie nahm mit steigendem Druck zu<sup>[146]</sup>, das heißt, Zerfall und Kollisionsstabilisierung des angeregten Addukts konkurrieren unter diesen Bedingungen. Aus der Thermochemie der Additionsreaktion (44) folgt eine Überschußenergie für das Addukt von etwa 35 kcal/mol.



Als stabile Endprodukte der Reaktionen mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$  bilden sich hauptsächlich die Aldehyde  $\text{CH}_3\text{CHO}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ <sup>[146]</sup>. Aus Markierungsexperimenten geht hervor, daß das H-Atom des OH im entstandenen Aldehyd verbleibt<sup>[146]</sup>, was auf eine Reaktionsfolge der Art (45) und (46)



schließen läßt. – Diese Darlegungen sollen unterstreichen, wie wichtig weiterführende Untersuchungen dieser Reaktionen unter allen möglichen Bedingungen des Druckes, der Sauerstoffkonzentration usw. sind.

Über Kinetik und Mechanismus der Reaktionen von OH mit Arenen ist praktisch nichts bekannt, zum Teil wegen der experimentellen Schwierigkeit dieser Untersuchungen. Gerade dieses Gebiet aber ist von grundlegender Bedeutung für unsere Kenntnis über die verschlungenen Reaktionswege in der verschmutzten Luft der Städte.

## 8. Das Hydroperoxylradikal ( $\text{HO}_2$ )

### 8.1. Quellen des $\text{HO}_2$ -Radikals

Als Lieferanten für  $\text{HO}_2$  in photochemischem Smog erkannt<sup>[138]</sup> sind alle Quellen für H-Atome und  $\text{HCO}$ -Radikale,

wie die Photolyse von Aldehyden oder die Oxidation von Alkoxyradikalen [Reaktion (43)].

Über die Aldehydkonzentrationen und -arten in der Umgebungsluft liegen betrüblich wenig Analysendaten vor, jedoch scheint Formaldehyd einen erheblichen Anteil ( $\approx 40\%$ ) der insgesamt vorhandenen Aldehyde auszumachen<sup>[150]</sup>, mit Schwankungen je nach Lokalität und Beschaffenheit des photochemischen Smogs. Beispielsweise fanden *Hanst et al.*<sup>[137]</sup> am 25. Juli 1973 in Pasadena, Kalifornien, eine Spitzenkonzentration an  $O_3$  von 0.68 ppm, merkwürdigerweise kein Formaldehyd ( $\leq 0.01$  ppm), aber beträchtliche Mengen (0.05 ppm) Ameisensäure.

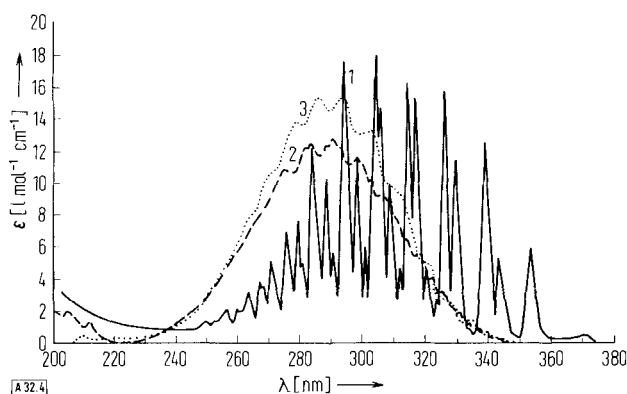


Abb. 4. Absorptionsspektren von (1) HCHO ( $\approx 75^\circ C$ ); (2) CH<sub>3</sub>CHO ( $25^\circ C$ ); (3) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO ( $25^\circ C$ ) (nach [68]).

Die Photochemie von HCHO ist besonders wichtig, weil es bis weit in den UV-Bereich des Aktinums absorbiert (Abb. 4), und weil der Primärprozess (I) [Reaktion (47a)]



für jedes absorbierte Photon zwei Vorläufer für HO<sub>2</sub>-Radikale nach den Reaktionen (7) und (10) liefert. Höhere Aldehyde sind ebenfalls bedeutsam, ergeben jedoch bei der primären Photodissoziation nach (I') [Reaktion (48)]



nur einen direkten HO<sub>2</sub>-Vorläufer und absorbieren auch nicht so weit in das aktinische Ultraviolett wie Formaldehyd (Abb. 4). Über eine komplizierte Reaktionsfolge können allerdings auch die Alkylradikale zu HO<sub>2</sub> führen [z. B. Reaktionen (41) bis (43)].

Die Bedeutung der Aldehydphotolyse in photochemischem Smog<sup>[3, 151, 152]</sup> ist neuerdings von *Calvert et al.*<sup>[153]</sup> präzisiert worden. Die Autoren schätzten die Bildungsgeschwindigkeit von HO<sub>2</sub> bei der HCHO-Photolyse als Funktion der Sonnenhöhe ab, ausgehend von der Wellenlängenabhängigkeit<sup>[154]</sup> der Quantenausbeute  $\Phi_I$  und  $\Phi_{II}$ . Prozeß II [Reaktion (47b)] ist dabei



Es bestehen allerdings noch einige Unstimmigkeiten über die absoluten und relativen Werte von  $\Phi_I$  und  $\Phi_{II}$ <sup>[155]</sup>, die verdeutlichen, wie dringend weitere quantitative photochemische Arbeiten an diesem System sind.

## 8.2. Kinetik der Reaktionen des HO<sub>2</sub>-Radikals

HO<sub>2</sub> reagiert mit den verschiedensten Verbindungen im allgemeinen um mehrere Größenordnungen langsamer als OH. Tabelle 4 enthält einige typische Werte, wie sie von *Lloyd*<sup>[156]</sup> angegeben werden. Die mitgeteilten Fehlergrenzen sind in vielen Fällen aus Mangel an zuverlässigen Daten recht groß.

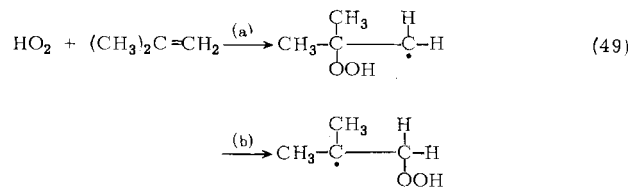
Tabelle 4. Empfohlene [156] Geschwindigkeitskonstanten  $k$  einiger Gasphasenreaktionen des HO<sub>2</sub>-Radikals bei 300°K.

Verb.	Reaktion	$k$ [ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
CO	HO <sub>2</sub> + CO → OH + CO <sub>2</sub>	$6 \pm 2$
O <sub>3</sub>	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2 O <sub>2</sub>	$(9 \pm 100\%) \times 10^5$
NO	HO <sub>2</sub> + NO → OH + NO <sub>2</sub>	$(2 \pm \text{Faktor } 3) \times 10^8$ [19]
SO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> → OH + SO <sub>3</sub>	$(5.2 \pm 1.1) \times 10^5$ [19]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$(0.08 \pm \text{Faktor } 10)$
HCHO	HO <sub>2</sub> + HCHO → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCO	$(1.7 \pm \text{Faktor } 10) \times 10^3$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → ? [a]	$\approx 10^4$
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	HO <sub>2</sub> + i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → ? [a]	$\approx 10^5$

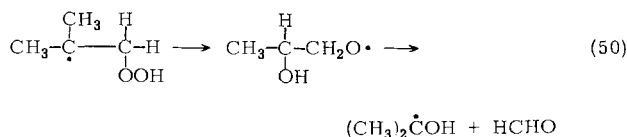
[a] Vgl. Text

## 8.3. Mechanismus der Reaktionen von HO<sub>2</sub> mit organischen Verbindungen

Wenn schon wenig über die Kinetik der HO<sub>2</sub>-Reaktionen bekannt ist, so weiß man noch weniger über die Reaktionsmechanismen, insbesondere diejenigen der Reaktionen mit Olefinen und Arenen. Aufgrund der Produktbilanz der Reaktionen von HO<sub>2</sub> mit Äthylen, Propylen und Isobuten, durchgeführt in einem Gasentladungssystem bei einem Gesamtdruck von  $\approx 60$  Torr, nehmen *Avramenko et al.* an<sup>[157]</sup>, daß der erste Schritt eine Anlagerung an die Doppelbindung ist [Reaktion (49)].



Diese Additionen sind erheblich weniger exotherm als die entsprechenden OH-Olefin-Reaktionen und hinterlassen im Addukt eine Überschußenergie von  $\approx 10$ –14 kcal/mol. Durch Isomerisierung und Zerfall des Addukts [Reaktion (50)], ge-



folgt von Reaktionen der Radikalfragmente, sollen dann die nachgewiesenen Hauptprodukte entstehen. Die Autoren beobachteten in ihrem Durchflußsystem aber auch O-Atome, für die sie die Wandreaktion



verantwortlich machten<sup>[157]</sup>. Nach Lloyd<sup>[156]</sup> kommt auch die Reaktion (52b) als Quelle in Frage:



In jedem Fall muß angenommen werden, daß auch OH gebildet wird. Da sowohl O(<sup>3</sup>P) als auch OH um 4 bis 5 Größenordnungen schneller als HO<sub>2</sub> mit Olefinen reagieren, können bereits sehr kleine Konzentrationen dieser Spezies die gefundenen Produkte und die Produktverteilung drastisch beeinflussen.

Das Gesamtgebiet von Kinetik und Mechanismus der HO<sub>2</sub>-Reaktionen bedarf offensichtlich einer gründlichen Bearbeitung. Die Experimente sind durch das Problem erschwert, HO<sub>2</sub> so zu erzeugen, daß die Einflußnahme anderer reaktiver Spezies wie etwa OH ausgeschaltet wird<sup>[156]</sup>. Auch Wandreaktionen spielen eine Rolle und lassen sich oft nur schwer eliminieren. Eine interessante Methode stammt von Hendry et al.<sup>[158]</sup>, die für kinetische Untersuchungen die radikalinitiierte Oxidation von 1,4-Cyclohexadien in der Gasphase bei ≈ 100°C als HO<sub>2</sub>-Quelle benutzen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist natürlich, daß weit oberhalb Raumtemperatur gemessen werden muß.

## 9. Smogsimulation mit dem Computer und in der Smogkammer

### 9.1. Mit dem Computer erhaltene kinetische Modelle

Trotz fehlender kritischer Daten sind mehreren Arbeitsgruppen beachtliche Fortschritte bei der Computersimulation so komplizierter Reaktionsfolgen, wie Abbildung 1 als typisches Beispiel zeigt, gelungen. Genaugenommen setzt dies eine eingehende Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der Geschwindigkeitskonstanten voraus. Für solche Elementarreaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten unbekannt sind, lassen sich die Werte nach Standardmethoden abschätzen<sup>[159]</sup> oder als variable Parameter an die Konzentrations-Zeit-Profile (Abb. 1) anpassen. Nach Calvert<sup>[160]</sup> ist der letzte Weg ein „sophisticated effort in curve fitting“, während der erste den strengen Test für die Gültigkeit des angenommenen Mechanismus bildet.

Man sollte allerdings im Auge behalten, daß eine gute Computervorgabe der experimentellen Daten auch auf der zufälligen Kompensation von Fehlern innerhalb des Gesamtgeschehens beruhen kann, oder auf der Unempfindlichkeit des Gesamtmechanismus gegenüber dem Beitrag einer einzelnen Elementarreaktion.

An einer von Calvert et al.<sup>[138]</sup> vorgelegten eingehenden Computersimulation können die Brauchbarkeit dieses Verfahrens und die dabei zu gewinnenden chemischen Erkenntnisse aufgezeigt werden. Als Beispiel sind in Tabelle 5 die errechneten Geschwindigkeiten (= Geschwindigkeitskonstante × Konzentration der reaktiven Spezies) des Angriffs mehrerer reaktiver Spezies auf *trans*-2-Buten in einer „typischen“ belasteten Stadtatmosphäre wiedergegeben. In Verbindung mit dem angenommenen Mechanismus geht aus diesen Daten hervor,

Tabelle 5. Durch Computersimulation vorausgesagte Geschwindigkeit des Angriffs (ppm min<sup>-1</sup>) × 10<sup>4</sup> einiger reaktiver Zwischenprodukte einer autoabgas-belasteten Atmosphäre unter Sonneneinstrahlung auf *trans*-2-Buten [138]. Ausgangsbedingungen: 0.075 ppm NO; 0.025 ppm NO<sub>2</sub>; 0.10 ppm *trans*-2-Buten; 10 ppm CO; 0.10 ppm CH<sub>2</sub>O; 0.06 ppm CH<sub>3</sub>CHO; 1.5 ppm CH<sub>4</sub>; relative Luftfeuchtigkeit 50 % bei 25°C; Sonnenhöhe (Elevationswinkel) 50° (konstant gehalten).

t [min]	O( <sup>3</sup> P)	O <sub>3</sub>	Reaktive Spezies HO <sub>2</sub>	HO	O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )
2	0.13	0.26	1.69	18.1	2.9 × 10 <sup>-5</sup>
30	0.17	1.58	1.49	5.9	2.0 × 10 <sup>-5</sup>
90	0.03	1.00	0.49	1.2	0.7 × 10 <sup>-5</sup>
120	0.01	0.65	0.28	0.7	0.4 × 10 <sup>-5</sup>

daß bei kurzen Reaktionszeiten die Geschwindigkeit des OH-Zugriffs diejenige aller übrigen Spezies zusammen bei weitem übertrifft und daß daher in erster Linie OH für den beschleunigten Olefinabbau in den frühen Phasen der Reaktion (Abb. 2) verantwortlich ist. Nach längeren Reaktionszeiten werden auch O<sub>3</sub> und HO<sub>2</sub> wichtig. Natürlich hängt die Gültigkeit dieser Aussagen von den zugrundegelegten Geschwindigkeitskonstanten und Annahmen über den Reaktionsmechanismus ab.

### 9.2. Belastungsmodelle

Die Erforschung der kinetischen und mechanistischen Einzelheiten des photochemischen Smogs hat nur akademischen Wert, solange die Ergebnisse nicht auch in eine Form übertragen werden, in der sie den mit der eigentlichen Luftüberwachung betrauten Stellen brauchbare Handhaben liefern. Glücklicherweise wird diese Aufgabe von den Umweltforschern, von denen viele in dieser Arbeit zitiert worden sind, ernst genommen: Sie betreiben nicht nur Grundlagenforschung, sondern sind auch an der Entwicklung zuverlässiger und nutzungsgerechter Belastungsmodelle beteiligt. Solche Modelle können zum Beispiel bei der Ausarbeitung möglichst kosteneffektiver Kontrollmaßnahmen oder zur rechtzeitigen Vorhersage von gesundheitsgefährdenden Smogereignissen verwendet werden.

Derartige totale Belastungsmodelle erfordern<sup>[161]</sup>: 1. eine genaue Bestandsaufnahme der Emission von ortsfesten und beweglichen Quellen; 2. eine Begutachtung der meteorologischen und topographischen Eigenheiten der Gegend sowie der dortigen Landnutzung; 3. eine zuverlässige Beschreibung der chemischen und physikalischen Prozesse, die in der belasteten Atmosphäre ablaufen. Wegen der Vielfalt des wirklichen Smogsystems kann man im allgemeinen nicht daran denken, unter 3 sämtliche möglichen Reaktionen zu berücksichtigen, wie es beim Verfahren des „spezifischen Reaktionsmechanismus“ geschieht<sup>[10, 138, 162]</sup>, für das die oben beschriebene Arbeit von Calvert et al.<sup>[138]</sup> ein Beispiel ist. In Belastungsmodellen wird vielmehr häufig eine Art „Sammelparameternäherung“<sup>[161, 162]</sup> angewendet, bei der die Reaktionen einer ganzen Verbindungsklasse, z. B. der Olefine, mit einer reaktiven Spezies, z. B. OH, durch eine Gleichung, eine Geschwindigkeitskonstante und stöchiometrische Koeffizienten für die Ausbeuten in jeder Stufe dargestellt werden. Einige Geschwindigkeitskonstanten und stöchiometrische Koeffizienten gehen in diese Sammelmechanismen als anpaßbare Parameter ein. Das Verfahren hat den bereits erwähnten Nachteil, daß nämlich bei genügend großer Parametermenge eine Kurvenanpassung an

jeden beliebigen Satz von Versuchsdaten möglich ist. Ein Modell, das einen bestimmten Datensatz genau wiedergibt, ist daher nicht ohne weiteres auf die Umgebungsluft übertragbar, oder auch nur auf eine andere Smogkammer.

### 9.3. Smogkammeruntersuchungen

Was die chemische Seite all dieser Computermodelle angeht, so liegt das Hauptproblem im Mangel an zuverlässigen Meßdaten, die das Verhalten der typischen Schadstoffe im Luftraum über einen weiten Bereich sorgfältig kontrollierter Versuchsbedingungen und bei Konzentrationen von ppm bis ppb beschreiben. Dieser Mangel ist angesichts der nicht unbedeutlichen technischen (und finanziellen) Schwierigkeiten der quantitativen Photochemie derartig komplizierter Systeme verständlich<sup>[10, 138, 161, 162]</sup>. Dazu gehören beispielsweise: a) die quantitative Isolierung und Analyse spezifischer Spurenschadstoffe aus komplizierten und oft heterogenen Gemischen in der Luft; b) die Aufklärung und korrekte Berücksichtigung der Einflüsse, die die Wandbeschaffenheit und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Untersuchungskammer ausüben; c) die Verfügbarkeit hochgereinigter Luft in großen Mengen (die Kammerinhalte erreichen einige Tausend Liter); d) sorgfältig kontrollierte Reaktionsbedingungen innerhalb eines weiten Bereichs der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit sowie Intensität und spektralen Verteilung des UV-Lichts, dem der synthetische Smog ausgesetzt wird.

Um mit einigen dieser Probleme fertig zu werden, wurde die in den Abbildungen 5 und 6 gezeigte Kammer konstruiert<sup>[166]</sup>, die folgende Besonderheiten aufweist: 1. Eine Teflonauskleidung, um die Wandreaktionen zu vermindern; 2. 20 mm starke Quarzfenster, die  $\approx 90\%$  der 240 nm-Strahlung passieren lassen; 3. die Kammer läßt sich mit einem kohlenwasserstofffreien Pumpensystem auf  $10^{-6}$  Torr evakuieren und 4. in einem Temperaturbereich von  $-35$  bis  $+100^\circ\text{C}$  einsetzen; 5. ist sie mit einem von einer 25 kW-Hochdruck-Xenonlampe gespeisten Sonnensimulator ausgerüstet, der die UV-Strahlung der Sonne nach absoluter Intensität und spektraler Verteilung wirklichkeitsgetreu reproduziert; 6. enthält sie ein optisches System, das einen kollimierten Lichtstrahl erzeugt, der die zylindrische Kammer ausfüllt, aber die Wand nicht berührt. Mit geeigneten Filtern kann der Sonnensimulator troposphärische oder stratosphärische Strahlungsbedin-

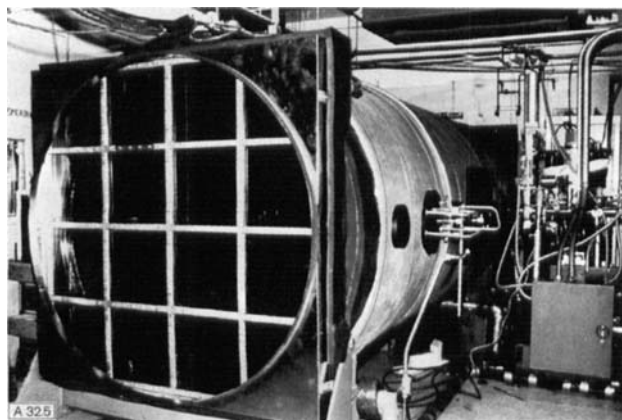


Abb. 5. Evakuierbare Smogkammer am Statewide Air Pollution Research Center, University of California, Riverside. Länge: 3,96 m. Durchmesser: 1,52 m, Volumen: ca. 5500 l.

gungen nachahmen. Besonders wichtig ist die Intensitätsanpassung im Bereich 295 bis 330 nm, in dem viele wichtige Prozesse stattfinden, so die Photolyse von Ozon, Aldehyden und Wasserstoffperoxid. Frühere „konventionelle“ Kammern waren gerade in diesem Bereich meistens „intensitätsschwach“, teils wegen der andersartigen Lichtquellen (fluoreszierende Schwarzstrahler mit hauptsächlich 366 nm Wellenlänge), teils wegen der Transmissionsgrenze der Kammerwandungen zu kürzeren Wellenlängen.

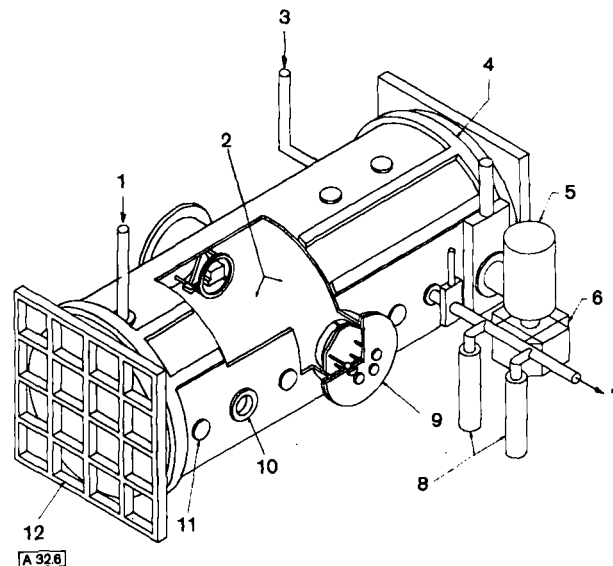


Abb. 6. Schematische Darstellung der evakuierbaren Smogkammer. 1: Einlaß der zu untersuchenden Luft, 2: Teflonbeschichtete Innenwände, 3: Einlaß für Reinsluft, 4: Teil der Temperaturkontrolle, 5: Sublimationspumpe, 6: Ionenpumpe, 7: Flüssigkeitspumpe, 8: Kühlfallen, 9: Vielfachreflexions-IR-Vorrichtung, 10: Öffnung für Lichtstreuungsexperimente, 11: Öffnungen zur Probenentnahme, 12: Quarzfenster.

Eine weitere Besonderheit der neuen Kammer ist ein optisches System, das mit Hilfe von Mehrfachdurchgängen die optische Weglänge auf bis zu 200 m bringt. In Verbindung mit einem ultrahochauflösenden ( $0,06\text{ cm}^{-1}$ ) und schnellen (2,5 bis 15  $\mu\text{s}$  in sechs Sekunden) Fourier-Multiplex-IR-Spektrometer lassen sich in-situ-Analysen hochreaktiver Schadstoffe bis unterhalb 10 ppb durchführen.

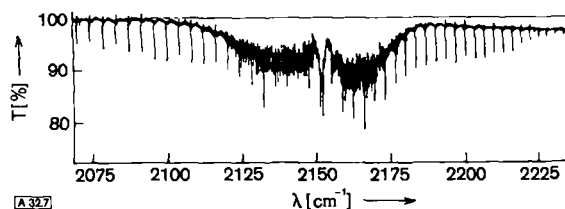


Abb. 7. IR-Spektrum von Keten aus der Reaktion von *cis*-2-Buten (50 ppm) mit  $\text{O}_3$  (10 ppm) bei 2 Torr Gesamtdruck. Fourier-interferometrisch aufgenommen bei einer optischen Weglänge von 50 m in der evakuierbaren Smogkammer der Abbildungen 5 und 6. Die gleichmäßig verteilten Linien gehören zur Rotationsbande des CO.

Als Beispiel ist in Abb. 7 das hochauflöste IR-Spektrum von Keten (erzeugt durch Reaktion von  $\text{O}_3$  mit *cis*-2-Buten<sup>[170]</sup>) gezeigt, das der Rotationsstruktur der  $4,7\text{ }\mu\text{m}$ -Bande des CO überlagert ist. Keten ist bis heute in der Umgebungsluft nicht nachgewiesen worden, vielleicht nur, weil bisher geeignete analytische Werkzeuge fehlten. Sollte es im Smog vorkommen,

könnte man ihm mit der hier beschriebenen Technik auf die Spur kommen.

## 10. Schlußbemerkungen

Wir hoffen, daß diese kurze und notwendigerweise unvollständige Diskussion dem Chemiker anderer Fachrichtungen ein Gefühl für die Probleme des über die Luftverschmutzung arbeitenden Chemikers vermittelt und zugleich auf einige Wissensgebiete hingewiesen hat, auf denen er selbst einen wesentlichen Beitrag leisten kann. Ob die Simulationsuntersuchungen der Luftverschmutzung brauchbare Ergebnisse liefern werden, hängt letztlich von der Genauigkeit der eingegebenen Daten ab, die andere Forscher bestimmt haben; auf lange Sicht wird für die Stichhaltigkeit der kinetischen Modelle sicherlich die Binsenwahrheit gelten, daß der Computer aus Steinen kein Brot machen kann. Wir als Wissenschaftler haben die Aufgabe, den Anteil an eingegebenen Steinen soweit wie möglich zu vermindern.

Die Autoren danken für die großzügige finanzielle Unterstützung durch die folgenden Institutionen: California Air Resources Board, Grant Nr. ARB-3-017 und Projekt Clean Air 122; U.S. Environmental Protection Agency, Grant Nr. R-800649; Manufacturing Chemists' Association, Grant Nr. 73/74-1; National Aeronautics and Space Administration, Ames Research Center, Grant Nr. NGR-05-008-029; National Science Foundation, Grant Nr. GP-34524 und GP-38053 X, NSF-RANN, Nr. GI-41051, und Office of Naval Research, Themis Contract Nr. N 00014-69-A-0200-5001. Der Inhalt dieses Beitrags spiegelt nicht notwendigerweise die Ansichten und Ziele der obengenannten Institutionen wider, noch ist die Erwähnung von Warenzeichen oder Handelsprodukten als Empfehlung aufzufassen. – Wir möchten der EOCOM Corporation und der Finnigan Corporation für die leihweise Überlassung eines Fourier-Multiplex-Spektrometers bzw. eines GC-MS-Geräts danken, die wir bei einem Teil der hier beschriebenen Arbeiten benutzten, und unseren Kollegen an der University of California, Riverside, Department of Chemistry, und am Statewide Air Pollution Research Center für hilfreiche Diskussionen.

Eingegangen am 9. Juli 1974 [A 32]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böldeker, Hamburg

- [1] Prof. Philip A. Leighton und Prof. Francis A. Blacet gewidmet, unseren akademischen Vorfahren, deren wissenschaftliche und intuitive Einsicht in die Grundlagen der Photochemie und ihrer Anwendung auf die Probleme der Luftverschmutzung der Katalysator war, der spätere Generationen von Wissenschaftlern, darunter auch uns, anspornte.
- [1a] J. T. Middleton et al., *Plant Dis. Rep.* **34**, 245 (1950).
- [2] Third Interim Report on the Smog Problem in Los Angeles County, Stanford Research Institute, 1950.
- [3] P. A. Leighton: *Photochemistry of Air Pollution*. Academic Press, New York 1961, und dort zit. Lit.
- [4] A. J. Haagen-Smit et al., *Plant Physiol.* **27**, 18 (1951).
- [5] A. J. Haagen-Smit, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1342 (1952).
- [6] A. J. Haagen-Smit et al., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2086 (1953).
- [7] A. J. Haagen-Smit et al., *J. Air Pollut. Contr. Ass.* **4**, 105 (1954).
- [8] A. P. Altshuller, S. L. Kopczynski, W. A. Lonneman, T. L. Becker u. R. Slater, *Environ. Sci. Technol.* **1**, 899 (1967).
- [9] A. P. Altshuller, persönliche Mitteilung an H. Niki, Juli 1969.
- [10] H. Niki, E. E. Daby u. W. Weinstock, *Advan. Chem. Ser.* **113**, 16 (1972), und dort zit. Lit.
- [11] F. E. Blacet, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1339 (1952).
- [12] R. E. Huie et al., *J. Phys. Chem.* **76**, 2653 (1972).
- [13] M. J. Ball u. F. S. Larkin, *Nature Phys. Sci.* **245**, 63 (1973), und dort zit. Lit.

- [14] H. Niki, *Can. J. Chem.* **52**, 1397 (1974), und dort zit. Lit.
- [15] J. Hecklen, K. Westberg u. N. Cohen, Center for Air Environmental Studies, Report No. 115–69 (1969).
- [16] D. H. Stedman, E. D. Norris, Jr., E. E. Daby, H. Niki u. B. Weinstock: The Role of OH Radicals in Photochemical Smog Reactions. 160th Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc., Chicago, IL, Sept. 1970.
- [17] D. D. Davis, *Can. J. Chem.* **52**, 1405 (1974).
- [18] W. Wong u. D. D. Davis, *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 401 (1974), und dort zit. Lit.
- [19] W. A. Payne, L. J. Stief u. D. D. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7614 (1973).
- [20] G. Dixon-Lewis, W. E. Wilson, Jr. u. A. A. Westenberg, *J. Chem. Phys.* **44**, 2877 (1966).
- [21] J. G. Calvert: Proceedings of the Conference on Health Effects of Air Pollutants. National Academy of Sciences, National Research Council, Okt. 1973, S. 19ff.
- [22] E. D. Morris, Jr. u. H. Niki, *J. Chem. Phys.* **55**, 1992 (1971).
- [23] N. Washida, R. I. Martinez u. K. D. Bayes, *Z. Naturforsch.* **29a**, 251 (1974).
- [24] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structures. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton 1967, S. 483.
- [25] H. W. Ford u. S. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **38**, 2935 (1963).
- [26] J. N. Pitts, Jr., J. H. Sharp u. S. I. Chan, *J. Chem. Phys.* **40**, 3655 (1964).
- [27] K. F. Preston u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* **44**, 2445 (1966).
- [28] I. T. N. Jones u. K. D. Bayes, *J. Chem. Phys.* **59**, 4836 (1973).
- [29] J. N. Pitts, Jr., J. H. Sharp u. S. I. Chan, *J. Chem. Phys.* **39**, 238 (1963).
- [30] I. T. N. Jones u. K. D. Bayes, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A335**, 547 (1973), und dort zit. Lit.
- [31] I. T. N. Jones u. K. D. Bayes, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 163 (1971).
- [32] I. T. N. Jones u. K. D. Bayes, *J. Chem. Phys.* **59**, 3119 (1973), und dort zit. Lit.
- [33] T. C. Frankiewicz u. R. S. Berry, *Environ. Sci. Technol.* **6**, 365 (1972).
- [34] T. C. Frankiewicz u. R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **58**, 1787 (1973).
- [35] E. K. C. Lee u. W. M. Usehnan, *Disc. Faraday Soc.* **53**, 125 (1972).
- [36] A. P. Altshuller u. J. J. Bufalini, *Photochem. Photobiol.* **4**, 97 (1965).
- [37] D. H. Stedman, C. H. Wu u. H. Niki, *J. Phys. Chem.* **77**, 2511 (1973).
- [38] H. Niki, persönliche Mitteilung, 1974.
- [39] D. H. Stedman u. H. Niki, *Environ. Lett.* **4**, 303 (1973).
- [40] J. A. Gormley, R. L. Ellsworth u. C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.* **77**, 1341 (1973).
- [41] Air Pollution in California. Annual Report 1973, California Air Resources Board, Jan. 1974.
- [42] J. N. Pitts, Jr., A. C. Lloyd u. J. L. Sprung: Chemical Reactions in Urban Atmospheres and their Application to Air Pollution Control Strategies. Proc. Int. Symp. on Environ. Measurements, Genf, Okt. 1973, und dort zit. Lit.
- [43] J. N. Pitts, Jr., A. C. Lloyd u. J. L. Sprung, *Chem. Brit.*, im Druck.
- [44] B. J. Finlayson, J. N. Pitts, Jr. u. R. Atkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5356 (1974), und dort zit. Lit.
- [45] R. A. Cox u. S. A. Penkett, *J. C. S. Faraday Trans. 1* **68**, 1735 (1972), und dort zit. Lit.
- [46] P. S. Bailey, *Chem. Rev.* **58**, 925 (1958).
- [47] R. W. Murray, *Accounts Chem. Res.* **1**, 313 (1968).
- [48] P. S. Bailey, Symposium on Ozone Reactions with Organic Compounds. 161st Meeting der Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Los Angeles, CA, März 1971; *Advan. Chem. Ser.* **112**, 1 (1972).
- [49] W. E. Scott, E. R. Stephens, P. L. Hanst u. R. C. Doerr, *Proc. Amer. Petrol. Instit.* **3**, 171 (1957).
- [50] P. L. Hanst, E. R. Stephens, W. E. Scott u. R. C. Doerr: Atmospheric Ozone-Olefin Reactions. The Franklin Institute, 1958.
- [51] T. Vrbaski u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* **38**, 1053, 1063 (1960).
- [52] Y. K. Wei u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* **41**, 913 (1963).
- [53] E. Briner u. P. Schnorf, *Helv. Chim. Acta* **12**, 154, 181 (1929).
- [54] E. Briner u. R. Meier, *Helv. Chim. Acta* **12**, 529 (1929).
- [55] J. J. Bufalini u. A. P. Altshuller, *Can. J. Chem.* **43**, 2243 (1965).
- [56] R. D. Cadle u. C. Schadt, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6002 (1952).
- [57] B. J. Finlayson, J. N. Pitts, Jr. u. H. Akimoto, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 495 (1972).
- [58] R. Atkinson, B. J. Finlayson u. J. N. Pitts, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7592 (1973).

- [59] D. A. Hansen u. J. N. Pitts, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [60] W. A. Kummer, J. N. Pitts, Jr. u. R. P. Steer, *Environ. Sci. Technol.* 5, 1045 (1971).
- [61] J. N. Pitts, Jr., B. J. Finlayson, H. Akimoto, W. A. Kummer u. R. P. Steer, *Proc. Inter. Symp. Ident. Measure. Environ. Pollutants*, Ottawa, Juni 1971, S. 32ff.
- [62] J. N. Pitts, Jr., W. A. Kummer, R. P. Steer u. B. J. Finlayson, *Advan. Chem. Ser.* 113, 246 (1972).
- [63] S. Toby, *J. Luminescence* 8, 94 (1973).
- [64] H. E. O'Neal u. C. Blumstein, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 397 (1973).
- [65] T. R. Darling u. C. S. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1625 (1974), und dort zit. Lit.
- [66] R. Hiatt in *D. Swern: Organic Peroxides*. Wiley Interscience, New York 1971, S. 1ff.
- [67] H. E. O'Neal, persönliche Mitteilung.
- [68] J. G. Calvert u. J. N. Pitts, Jr.: *Photochemistry*. Wiley, New York 1966, und dort zit. Lit.
- [69] P. G. Blake u. G. E. Jackson, *J. Chem. Soc. B* 1964, 94, und dort zit. Lit.
- [70] J. M. McAfee, A. M. Winer u. J. N. Pitts, Jr.: An Infrared Product Analysis of Ozone-Olefin Reactions by Fourier Interferometry. Vortrag beim CODATA Symposium on Chemical Kinetics Data for the Lower and Upper Atmosphere, Warrenton, VA (USA), Sept. 1974.
- [71] E. F. Darley, E. R. Stephens, J. T. Middleton u. P. L. Hanst, *Int. J. Air Pollut.* 1, 155 (1959).
- [72] W. N. Arnold, *Int. J. Air Pollut.* 2, 167 (1959).
- [73] E. A. Schuck, H. W. Ford u. E. R. Stephens: Air Pollution Effects of Irradiated Automobile Exhaust as Related to Fuel Composition. Rept. No. 26, Air Pollution Foundation, San Marino, CA (USA) 1958.
- [74] E. A. Schuck u. G. J. Doyle: Photooxidation of Hydrocarbons in Mixtures Containing Oxides of Nitrogen and Sulfur Dioxide. Rept. No. 29, Air Pollution Foundation, San Marino, CA (USA) 1959.
- [75] N. A. Renzetti u. G. J. Doyle, *J. Air Pollut. Control. Ass.* 8, 293 (1959).
- [76] R. J. Cvetanovic, *Advan. Photochem.* 1, 115 (1963), und dort zit. Lit.
- [77] R. Atkinson u. J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.*, 78, 1780 (1974).
- [78] R. E. Huie, J. T. Herron u. D. D. Davis, *J. Phys. Chem.* 76, 3311 (1972).
- [79] M. Luria, R. Simonaitis u. J. Hecklen, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 715 (1973).
- [80] I. T. N. Jones u. K. D. Bayes, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6869 (1972).
- [81] J. R. Kanofsky u. D. Gutman, *Chem. Phys. Lett.* 15, 236 (1973).
- [82] J. R. Kanofsky, D. Lucas u. D. Gutman, *Fourteenth Symp. (Intern.) on Combustion*. The Combustion Institute, 1973, S. 285.
- [83] F. J. Pruss, Jr., I. R. Slagle u. D. Gutman, *J. Phys. Chem.* 78, 663 (1974).
- [84] S. Sato u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 37, 953 (1959).
- [85] B. L. Van Duuren, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 163, 633 (1969).
- [86] G. Boocock u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 39, 2436 (1961).
- [87] G. R. H. Jones u. R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 39, 2444 (1961).
- [88] J. S. Gaffney u. J. N. Pitts, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse, 1974.
- [89] R. A. Bonanno, P. Kim, J. Lee u. R. B. Timmons, *J. Chem. Phys.* 57, 1377 (1972).
- [90] D. Schuetzle, D. R. Cronn, A. L. Crittenden u. R. J. Charlson: Molecular Composition of Secondary Aerosol and Its Origin. Vortrag beim 166th Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc., Chicago, IL, Aug. 1973.
- [91] R. J. O'Brien, J. R. Holmes u. A. H. Bockian, *Environ. Sci. Technol.*, im Druck.
- [92] E. Grovenstein, Jr. u. A. J. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3810 (1970).
- [93] K. Wei, J. C. Mani u. J. N. Pitts, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4275 (1967).
- [94] C. E. Moore: Atomic Energy Levels. Vol. I-III, Nat. Bur. Stand. Circular 467, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1958.
- [95] C.-L. Lin u. W. B. DeMore, *J. Photochem.* 2, 161 (1973/74), und dort zit. Lit.
- [96] R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 52, 1452 (1974).
- [97] R. F. Heidner III, D. Husain u. J. R. Wiesenfeld, *J. C. S. Faraday Trans. II* 69, 927 (1973).
- [98] R. Simonaitis u. J. Hecklen, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 231 (1973).
- [99] J. N. Pitts, Jr., R. Atkinson, J. S. Gaffney, S. Japar, C. T. Pate, H. L. Sandoval u. A. M. Winer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [100] H. L. Sandoval, R. Atkinson u. J. N. Pitts, Jr., *J. Photochem.*, im Druck.
- [101] J. N. Pitts, Jr., H. L. Sandoval u. R. Atkinson, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [102] M. B. McElroy, S. C. Wolfsy, J. E. Penner u. J. C. McConnell, *J. Atmos. Sci.* 31, 287 (1974), und dort zit. Lit.
- [103] M. J. Molina u. F. S. Rowland, *Nature*, 249, 810 (1974).
- [104] R. S. Stolarski u. R. J. Cicerone, *Can. J. Chem.* 52, 1610 (1974).
- [105] K. D. Bayes, Sixth Informal Photochemistry Conference, University of California, Davis, Juni 1964, Abstracts, S. 4.
- [106] A. M. Winter u. K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.* 70, 302 (1966).
- [107] C. S. Foote u. S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3879 (1964).
- [108] A. U. Khan, J. N. Pitts, Jr. u. E. B. Smith, *Environ. Sci. Technol.* 1, 656 (1967).
- [109] J. N. Pitts, Jr., A. U. Khan, E. B. Smith u. R. P. Wayne, *Environ. Sci. Technol.* 3, 241 (1969).
- [110] J. N. Pitts, Jr. in *C. S. Tuesday: Chemical Reactions in Urban Atmospheres*. American Elsevier, New York 1971, S. 3ff.
- [111] J. N. Pitts, Jr., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 171, 239 (1970).
- [112] R. H. Kummeler, M. H. Bortner u. T. Baurer, *Environ. Sci. Technol.* 3, 248 (1969).
- [113] R. P. Wayne, *Advan. Photochem.* 7, 311 (1969).
- [114] K. H. Welge, *Can. J. Chem.* 52, 1424 (1974), und dort zit. Lit.
- [115] R. W. Murray, J. Lin u. M. L. Kaplan, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 171, 121 (1970), und dort zit. Lit.
- [116] J. W. Coomber, D. M. Hebert, W. A. Kummer, D. G. Marsh u. J. N. Pitts, Jr., *Environ. Sci. Technol.* 4, 1141 (1970).
- [117] W. S. Gleason, A. D. Broadbent, E. Whittle u. J. N. Pitts, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2068 (1970).
- [118] R. A. Ackerman, J. N. Pitts, Jr. u. R. P. Steer, *J. Chem. Phys.* 52, 1603 (1970).
- [119] R. E. Huie u. J. T. Herron, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 197 (1973), und dort zit. Lit.
- [120] J. T. Herron u. R. E. Huie, *Environ. Sci. Technol.* 4, 685 (1970).
- [121] J. J. Bufalini, *Environ. Sci. Technol.* 6, 837 (1972).
- [122] R. F. Firestone u. J. G. Calvert, noch unveröffentlicht.
- [123] C. S. Foote, *Science* 162, 963 (1968).
- [124] C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.* 1, 104 (1968).
- [125] K. Gollnick, *Advan. Chem. Ser.* 77, 78 (1968).
- [126] K. Gollnick, *Advan. Photochem.* 6, 1 (1968).
- [127] D. R. Kearns, *Chem. Rev.* 71, 395 (1971).
- [128] I. R. Politzer, G. W. Griffin u. J. L. Laseter, *Chem. Biol. Interactions* 3, 73 (1971).
- [129] B. Dowty, J. L. Laseter, G. W. Griffin, I. R. Politzer u. C. H. Walkinshaw, *Science* 181, 659 (1973).
- [130] R. T. Holman u. S. I. Greenberg, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 35, 707 (1958).
- [131] R. Cortesi u. O. S. Privett, *Lipids* 7, 715 (1972).
- [132] C. C. Wang u. L. I. Davis, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 32, 349 (1974).
- [133] H. S. Johnston u. R. Graham, *Can. J. Chem.* 52, 1415 (1974), und dort zit. Lit.
- [134] R. Simonaitis u. J. Hecklen, *J. Phys. Chem.* 78, 653 (1974).
- [135] J. M. McAfee, J. N. Pitts, Jr. u. A. M. Winer: In-Situ Long Path Infrared Spectroscopy of Photochemical Air Pollutants in an Environmental Chamber. Vortrag bei der Pacific Conference on Chemistry and Spectroscopy, San Francisco, CA, Okt. 1974.
- [136] J. J. Bufalini, B. W. Gay, Jr. u. K. L. Brubaker, *Environ. Sci. Technol.* 6, 816 (1972).
- [137] P. L. Hanst, W. E. Wilson, Jr., R. K. Patterson, B. W. Gay u. L. W. Chaney: A Spectroscopic Study of Pasadena Smog. 167th Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc., Los Angeles, CA, März/April 1974.
- [138] K. L. Demerjian, J. A. Kerr u. J. G. Calvert, *Advan. Environ. Sci. Technol.* 4, 1 (1974), und dort zit. Lit.
- [139] D. D. Davis, R. Schiff u. S. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, zit. in [17].
- [140] J. G. Anderson u. F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* 19, 483 (1973).
- [141] J. G. Anderson, J. J. Margitan u. F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 60, 3310 (1974).
- [142] C. Morley u. I. W. M. Smith, *J. C. S. Faraday Trans. II* 68, 1016 (1972).
- [143] W. E. Wilson, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 535 (1972).
- [144] F. Stuhl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 674 (1973).
- [145] E. D. Morris, Jr. u. H. Niki, *J. Phys. Chem.* 75, 3640 (1971).
- [146] E. D. Morris, Jr., D. H. Stedman u. H. Niki, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3570 (1971).

- [147] C. W. Spicer, A. Villa, H. A. Wiebe u. J. Heicklen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 13 (1973).  
 [148] C. T. Pate, B. J. Finlayson u. J. N. Pitts, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 6554 (1974), und dort zit. Lit.  
 [149] J. Heicklen, Advan. Chem. Ser. 76, 23 (1968).  
 [150] A. P. Altshuller u. S. P. McPherson, J. Air Pollut. Contr. Ass. 13, 109 (1963).  
 [151] A. P. Altshuller, I. R. Cohen u. T. C. Purcell, Science 156, 937 (1967).  
 [152] J. N. Pitts, Jr., J. Air Pollut. Contr. Ass. 19, 658 (1969).  
 [153] J. G. Calvert, J. A. Kerr, K. L. Demerjian u. R. D. McQuigg, Science 175, 751 (1972).  
 [154] R. D. McQuigg u. J. G. Calvert, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1590 (1969).  
 [155] H. P. Sperling u. S. Toby, Can. J. Chem. 51, 471 (1973), und dort zit. Lit.  
 [156] A. C. Lloyd, Int. J. Chem. Kinet. 6, 169 (1974).  
 [157] L. I. Avramenko, L. M. Evtashkina u. R. V. Kolesnikova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Übers. von Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.) 1965, 1306.

- [158] D. G. Hendry u. W. R. Mabey: A New System for Determining Rate Constants for HO<sub>2</sub> Reactions. 167th Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc., Los Angeles, CA, März/April 1974.  
 [159] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968.  
 [160] J. G. Calvert, K. L. Demerjian u. J. A. Kerr, Proc. Int. Symp. Air Pollut., Tokyo, Okt. 1972, S. 465ff.  
 [161] A. Q. Eschenroeder u. J. R. Martinez, Advan. Chem. Ser. 113, 101 (1972).  
 [162] T. A. Hecht, J. H. Seinfeld u. M. C. Dodge, Environ. Sci. Technol. 8, 327 (1974), und dort zit. Lit.  
 [163] C. M. Shy u. J. F. Finklea, Environ. Sci. Technol. 7, 205 (1973).  
 [164] R. P. Steer, K. R. Darnall u. J. N. Pitts, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 3765.  
 [165] S. Furuyama, R. Atkinson, A. J. Colussi u. R. J. Cvetanovic, Int. J. Chem. Kinet., 6, 741 (1974).  
 [166] J. N. Pitts, Jr., P. G. Bekowies, G. J. Doyle, J. M. McAfee u. A. M. Winer, noch unveröffentlicht.

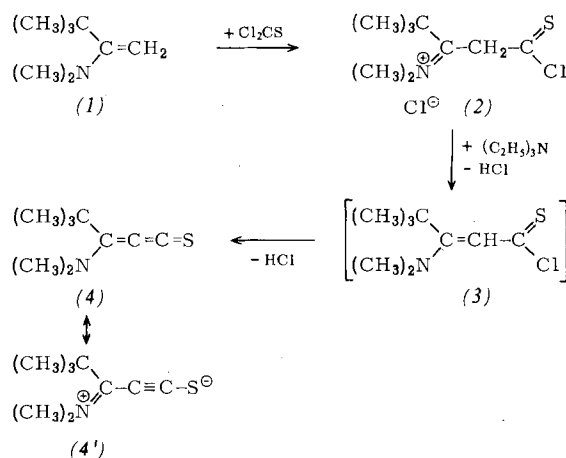
## ZUSCHRIFTEN

### Synthese eines stabilen, substituierten Thiacumulens. – Das Cumulogie-Prinzip

Von Michel Parmantier, Jean Galloy, Maurice Van Meerssche und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

Hetero-Triene und -Tetraene mit kumulierten Doppelbindungen sind seltene und sehr reaktionsfähige Verbindungen. Uns ist jetzt die Synthese von 3-Dimethylamino-4,4-dimethyl-1,2-pentadien-1-thion (4) gelungen.

Durch Umsetzung einer Lösung von 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1-buten (1) in Äther mit Thiophosgen bildet sich das Salz (2), aus dem sich mit Triäthylamin bereits bei –20°C HCl unter Bildung von (4) abgespalten läßt. Das als Zwischenprodukt vermutete vinyloge Thiocarbamoylchlorid (3) wurde nicht isoliert.

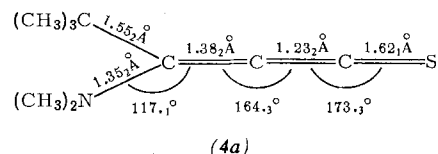


Die Verbindung (4) schmilzt bei 114°C. Weitere physikalische Daten sind: IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2980, 2035, 1530, 1405, 1370  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 380 nm;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.4 (6H, s), 1.4 ppm (9H, s); Massenspektrum:  $m/e$  = 169 ( $\text{M}^+$ ), 154 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 125 [ $\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 112 [ $\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 68

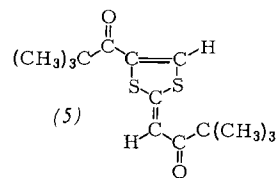
[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe und M. Parmantier  
 Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain  
 Lavoisier C3, Place L. Pasteur 1  
 B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)  
 Prof. Dr. M. Van Meerssche und J. Galloy  
 Laboratoire de Chimie Physique et Cristallographie de l'Université de Louvain

( $\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{C}^+$ ); relative Molekülmasse (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 171.

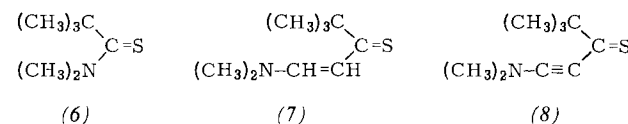
Während das IR-Spektrum die mesomere Grenzstruktur (4') nicht erkennen läßt, macht sie sich im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum [zwei N-Methyl-Signale bei 41.1 und 47.6 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; nur ein N-Methyl-Signal bei 45.8 ppm für (1)] ebenso bemerkbar wie bei der Röntgen-Strukturanalyse [angegeben sind in (4a) die Mittelwerte von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen].



Beim Versuch, (4) aus Hexan umzukristallisieren, hydrolysierte und dimerisierte die Verbindung zu (5), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde.



Wir betrachten die Verbindung (4) als Cumulog des Thioamids (6), ähnlich wie (7) als Vinyloges und (8) als Äthinyloges von (6) gelten.



Uns erscheint das Cumulogie-Prinzip als heuristisch wertvoll, um die Synthese neuer Substanzklassen anzuregen und ihre Reaktionsweisen vorauszusagen. So wäre die noch unbekannte Verbindung (9) das Cumulog des Tetramethylharnstoffs (10), das verhältnismäßig beständige Kohlenstoffsuboxid (11) kann als Cumulog des Kohlendioxids (12) gelten, und das kürzlich von uns beschriebene<sup>[1]</sup> Allentetraamin (13) ist ein