

- [53] D. P. Schwendiman, C. Katal, J. Am. Chem. Soc. 99, 5677 (1977).
 [54] P. A. Grutsch, C. Katal, J. Am. Chem. Soc. 99, 6460 (1977).
 [55] H. Hogeweijn, H. C. Volger, J. Am. Chem. Soc. 89, 2486 (1967).
 [56] H. C. Volger, H. Hogeweijn, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 1066 (1967).
 [57] J. Manassen, J. Catal. 18, 38 (1970).
 [58] H. Hogeweijn, B. J. Nusse, Tetrahedron Lett. 1973, 3667.
 [59] H. Hogeweijn, B. J. Nusse, Tetrahedron Lett. 1974, 159.
 [60] R. B. King, E. M. Sweet, J. Org. Chem. 44, 385 (1979).
 [61] K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (dort 467) (1976).
 [62] M. Frey, J. Chem. Soc. 1964, 365.
 [63] R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, J. Chem. Soc. C 1967, 1382.
 [64] Shell Development Company.
 [65] G. Bernhard, F. Korte, Angew. Chem. 77, 133 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 149 (1965).
 [66] F. Wilkinson, J. T. Dubois, J. Chem. Phys. 39, 377 (1963); A. Gupta, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 98, 1218 (1976).
 [67] B. C. Roquette, J. Am. Chem. Soc. 85, 3700 (1963).
 [68] K. Alder, F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).
 [69] G. O. Schenck, R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).
 [70] J. Blum, C. Zlotogorski, H. Schwarz, G. Höhne, Tetrahedron Lett. 1978, 3501.
 [71] D. Vorländer, J. v. Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52, 325 (1919).
 [72] G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 52, 102 (1930).
 [73] E. Müller, Pure Appl. Chem. 16, 153 (1968).
 [74] H. Gerischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1046 (1976); H. Tributsch, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 509 (1978).
 [75] H.-D. Scharf, R. Weitz, Tetrahedron, im Druck.
 [76] A. Eckert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 318 (1925); 60, 1691 (1927).
 [77] H.-D. Scharf, R. Weitz: 12th Jerusalem Symposium on Catalysis in Chemistry and Biochemistry, Jerusalem, Apr. 1979. Reidel/Elsevier, Dordrecht 1979.
 [78] W. F. Engel, M. I. Waale, S. Müller, Chem. Ind. (London) 1962, 76.
 [79] F. R. Minz, R. Schliebs, Chem. Unserer Zeit 12, 135 (1978).
 [80] O. P. Studzinskii, N. I. Rtishchev, A. V. El'tsov, A. V. Devetki, Zh. Org. Khim. 4, 774 (1972).
 [81] C. F. Wilcox, S. Winstein, W. G. MacMillan, J. Am. Chem. Soc. 82, 5450 (1960). UV-Spektrum in Ethanol.
 [82] Aus: Handbook of Chemistry and Physics. 56. Aufl. CRC-Press, Cleveland (Ohio) 1975/76.
 [83] Als λ_{gr} wurde die langwelligste Schulter des UV-Spektrums in CHCl_3 genommen.
 [84] Eigene Messung in CHCl_3 .
 [85] λ_{gr} bei $\epsilon = 0.01$.
 [86] G. Kaupp, H. Prinzbach, Justus Liebigs Ann. Chem. 725, 52 (1969).
 [87] G. Kaupp, H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 956 (1969).
 [88] λ_{gr} bei 10% ϵ_{max} .
 [89] Als λ_{gr} wurde das langwelligste Maximum des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums bei 77 K [75] genommen.
 [90] R. Govindjee, E. Ralivitch, Govindjee, Biochem. Biophys. Acta 162, 539 (1968); Govindjee, R. Govindjee in Govindjee: Bioenergetics of Photosynthesis. Academic Press, New York 1975.
 [91] [Norbornadien (1a)] = 0.02 mol/l; dieser Wert reicht für eine Energietransferausbeute >99%, aus [94], wenn man voraussetzt, daß die Triplettlebensdauer des Acetophenons ca. $6 \cdot 10^{-7}$ s beträgt [66] und die Energieübertragung diffusionskontrolliert verläuft. Zu Vergleichszwecken wird hier eine Schichtdicke $d = 5$ cm angenommen; das entspricht einem Volumen von 50 l/m^2 .
 [92] Hier wird unter der Annahme, daß CuCl zu >99% komplexiert wird [53], die stöchiometrische Menge an Norbornadien (1a) angesetzt.
 [93] Für die sensibilisierte Reaktion muß hier optimaler Energietransfer angenommen werden. Es muß gelten [94]: $K_{\text{E},\text{T}} \cdot [\text{A}] \gg 1/\tau_{\text{Sens}^*}$; $K_{\text{E},\text{T}}$ = Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung von Sens^* auf A, τ_{Sens^*} = Lebensdauer des Sensibilisators im angeregten Zustand.
 [94] H. D. Scharf, H. Leismann, H. W. Gaidetzka: Bimolekulare Photoreaktionen in Lösung, Aufklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe von Konzentrations- und wellenlängenabhängigen Produktquantenausbeuten. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2748, Westdeutscher Verlag, Opladen 1978.
 [95] O. Diels, K. Alder, Justus Liebigs Ann. Chem. 490, 236 (1932).

Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus anthropogener Emissionen in der Atmosphäre^{**}

Von Heinz Georg Wagner und Reinhard Zellner^{†*}

Anthropogene Emissionen, z. B. SO_2 , CO , NO_x und Kohlenwasserstoffe, sind eine Störung des natürlichen Gleichgewichts der Atmosphäre. Das Ausmaß dieser Störung wächst global aufgrund der direkten oder indirekten photochemischen „Selbstreinigung“ der Atmosphäre nicht wesentlich über das natürliche „Rauschen“ hinaus. Regional aber ergeben sich zum Teil deutlich überhöhte Konzentrationen dieser Spurenstoffe; sie werden durch Radikal-Reaktionen mit sehr unterschiedlicher, aber stoffspezifischer Geschwindigkeit abgebaut.

1. Einleitung

Die Zusammensetzung der natürlichen Atmosphäre ist bestimmt durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen ihren Komponenten und den Massenaustausch mit Hydro- und Biosphäre¹¹. Vom Menschen verursachte – „anthropogene“ – Emissionen sind eine Störung dieses Gleichgewichts. Menge und Art der emittierten Stoffe sind im allgemeinen örtlich und zeitlich sehr verschieden, so daß die Umwelt auch unterschiedlich beeinflußt wird. Während global bisher alle Emissionen (mit Ausnahme von CO_2 ^[2]) nicht

wesentlich über das natürliche „Rauschen“ hinauswachsen, sind lokal und regional zum Teil deutliche Überhöhungen zu erkennen.

Tabelle 1. Globale Emissionen und charakteristische Konzentrationen einiger atmosphärischer Spurengase. R = Überhöhung (Konzentrationsverhältnis).

	Emittierte Menge [10^6 t a^{-1}] natürlich anthropogen	Konzentration [ppm] reine Luft verunreinigte Luft	R		
CO_2	1000000	14000	320	400	1.3
CO	33	300	0.1	60	600
CH_4	1600	50	1.5	2.5	1.7
NO_x	1090	53	0.001	0.2	200
SO_2	5	70	0.0002	0.2	1000

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der globalen Emissionen einiger wichtiger Spurengase^[3-5], aufgeteilt in

[*] Prof. Dr. H. G. Wagner, Dr. R. Zellner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen

[**] Nach einem Plenarvortrag anlässlich der ACHEMA 79, am 18. Juni 1979 in Frankfurt/Main.

natürlichen und anthropogenen Anteil, sowie deren charakteristische Konzentrationen in reiner^[3] und verunreinigter^[6] Luft. Für CO, NO_x und SO₂ ergibt sich eine Überhöhung (R) ihrer Konzentrationen in Belastungsgebieten gegenüber derjenigen in Reinluft von 2-3 Größenordnungen. Das gilt nicht für CH₄ und CO₂, und dies macht bereits deutlich, wie komplex der Zusammenhang zwischen emittierter Stoffmenge und Störung des natürlichen Gleichgewichts ist. Das Ausmaß der Überhöhung hängt neben der relativen Stärke von anthropogener und natürlicher Quelle auch von deren Verteilung sowie von der absoluten Konzentration in Reinluft ab.

Niedrige Reinluftkonzentrationen (z. B. NO_x) werden auch bei relativ schwachen anthropogenen Anteilen leicht überhöht, während hohe Reinluftkonzentrationen (CO₂) auch bei starken anthropogenen Quellen kaum beeinflußt sind. Diese Betrachtungen spiegeln die Dynamik in der Atmosphäre wider, die mit Transportprozessen, die eine Ausbreitung und Verdünnung verursachen, sowie mit chemischen Reaktionen, die die Konzentrationsniveaus regulieren, zu tun hat.

Die Quellstärken anthropogener Emissionen sind bei allen Emittentengruppen (Industrie, Energiegewinnung, Verkehr) recht gut bekannt^[3,4,7]. Darüber hinaus wird die Immission seit vielen Jahren im lokalen und regionalen Maßstab regelmäßig überwacht. Solche Immissionsüberwachungen sind wichtig für die Einschätzung der Luftqualität (besonders im Bodennahbereich); sie besagen aber nichts über die Geschwindigkeit des Abbaus anthropogener Emissionen. Hierzu muß auf Laboratoriumsuntersuchungen von homogenen Gasreaktionen (Elementarreaktionen von Radikalen und reaktiven Spurenstoffen; Simulationsexperimente komplexer Gasreaktionen („Smog“-Kammer-Experimente)) und von heterogenen Reaktionen (Reaktionen an Aerosolen) sowie auf die Untersuchung photochemischer Primär- und Folgeprozesse zurückgegriffen werden. Diese Untersuchungen sind innerhalb der letzten fünf Jahre derart aktiviert worden, daß die wesentlichen Aspekte der Geschwindigkeit des Abbaus anthropogener Emissionen deutlich zu werden scheinen. Das gilt insbesondere für emittierte Stoffe mit relativ kurzer atmosphärischer Aufenthaltsdauer, für die sich die Senken eindeutig identifizieren lassen. Für langlebige emittierte Stoffe dagegen (mit relativen Abbaugeschwindigkeiten von nur wenigen Prozent pro Jahr) sind die Senken oft nicht ohne weiteres identifizierbar, so daß die Abbaugeschwindigkeiten noch nicht genau angegeben werden können. Ein Beispiel ist der troposphärische Abbau von Chlorfluorkohlenwasserstoffen wie CCl₃F (F-11) und CCl₂F₂ (F-12)^[8].

Geschwindigkeit und (wahrscheinliche) Mechanismen des reaktiven Abbaus charakteristischer anthropogener Emissionen sind Gegenstand dieses Aufsatzes. Wir werden uns vor allem mit dem Abbau durch homogene Gasreaktionen befassen, die neben physikalischen Prozessen wie Adsorption am Boden und Auswaschen im Niederschlag sowie neben heterogenen chemischen Reaktionen einen entscheidenden Anteil der Abbauprozesse repräsentieren. Hier soll nur die Chemie in der Troposphäre (0 bis ca. 10 km Höhe) berücksichtigt werden. Diese ist wegen des relativ langsamen Massenaustausches mit der Stratosphäre^[11] der weitaus wichtigste Bereich für den Abbau anthropogener Emissionen.

2. Charakterisierung der Emissionen

Anthropogene Emissionen sind nach Art und Vorkommen sehr unterschiedlich auf die Emittentengruppen verteilt. Darüber hinaus wird eine solche Verteilung durch die spezifischen industriellen Bedingungen eines Landes bestimmt. Als Beispiel soll in der Folge die Situation in der Bundesrepublik Deutschland näher beleuchtet werden. Abbildung 1 zeigt die jährliche Gesamtemission^[9] in der Bundesrepublik an SO₂, CO, NO_x, Kohlenwasserstoffen und Stäuben, aufgeteilt nach den Emittentengruppen Energie (einschließlich Hausbrand), chemische Industrie, Verkehr und Montan Industrie und zwar für 1974. Für diese und für vergleichbare Zusammenstellungen anderer Länder ist charakteristisch, daß einzelne Stoffe deutliche Schwerpunkte bei bestimmten Emittentengruppen haben. So werden SO₂, NO_x und Staub bevorzugt bei der Energiegewinnung und CO bevorzugt beim Automobilverkehr emittiert. Für Kohlenwasserstoffemissionen ergibt sich eine etwas gleichmäßige Verteilung über die Gruppen Energie, Chemie und Verkehr. Der Beitrag der chemischen Industrie zur Gesamtemission ist aber vergleichsweise gering.

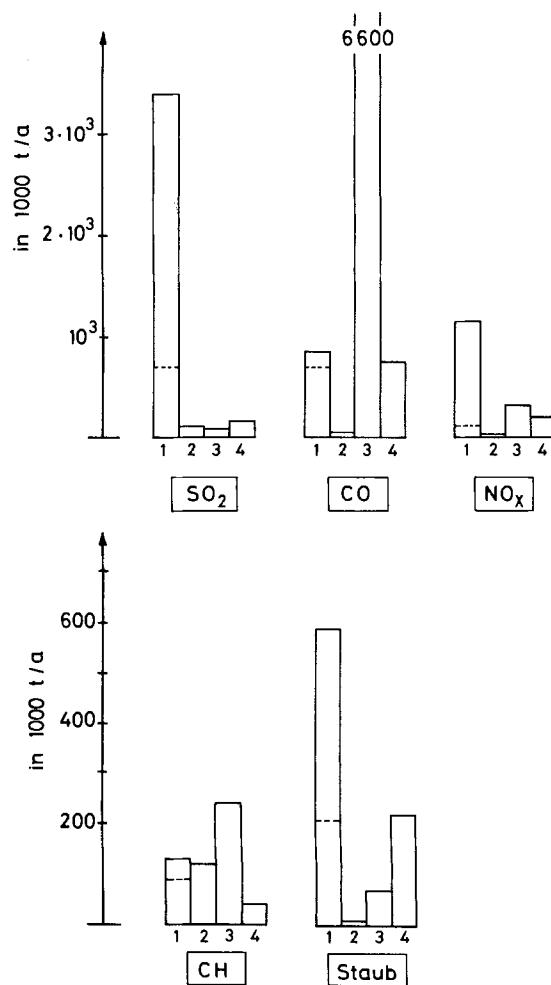


Abb. 1. Zusammenstellung der jährlichen Gesamtemission (1974) in der Bundesrepublik Deutschland für SO₂, CO, NO_x (=NO₂, NO), Kohlenwasserstoffe und Staub, aufgeteilt nach den Emittentengruppen Energie (einschließlich Hausbrand) (1), Chemie (2), Verkehr (3) und Montan-Industrie (4). t/a = Tonnen/Jahr. Die Unterteilung (---) bei (1) markiert den Anteil der Emissionen, der auf Hausbrand zurückzuführen ist [9].

Im folgenden sollen diese Zahlen relativiert werden. Bei der Energieerzeugung z. B. steht einer Emission von 3.3×10^6 t/a an SO₂ und 1×10^6 t/a an NO_x ein Gesamtverbrauch an

fossilen Primärenergieträgern (Steinkohle, Braunkohle, Rohöl) von 225×10^6 t/a gegenüber. Das entspricht im Jahr 3.7 t pro Einwohner der Bundesrepublik Deutschland. Demnach beträgt die Umweltbelastung durch Energieerzeugung 55 kg SO₂ und 15 kg NO_x pro Jahr und Kopf der Bevölkerung. Besonders wichtig ist der Hinweis, daß die emittierten Stoffe nur in der Größenordnung von 1% des Gewichts der verwendeten Primärenergieträger entstehen und weitere Verringerungen beträchtliche Kosten verursachen.

Es sollte erwähnt werden, daß politische und andere Entscheidungen die auf eine Umverteilung der Anteile der Primärenergieträger zielen (z. B. weniger Öl bei mehr Kohle), natürlich auch eine Umverteilung der anthropogenen Emissionen zur Folge haben werden. Dies wird aber im wesentlichen nur ein qualitativer Effekt bleiben, so lange nicht auch eine stärkere Einbeziehung nicht-fossiler Primärenergieträger (Kern- und Wasserkraft) erfolgt, die vom Standpunkt der genannten anthropogenen Emissionen sicherlich am günstigsten sind.

Bereits erwähnt wurde, daß industrielle Emissionen mengenmäßig als zweitrangig anzusehen sind. Sie tragen jedoch dazu bei, daß insgesamt eine Vielfalt an Stoffen emittiert wird. Abbildung 2 zeigt dies für organische Gase und Dämpfe und Abbildung 3 für anorganische Gase und Dämpfe in einem typischen Belastungsgebiet (Köln-Düsseldorf) mit chemischer Großindustrie.

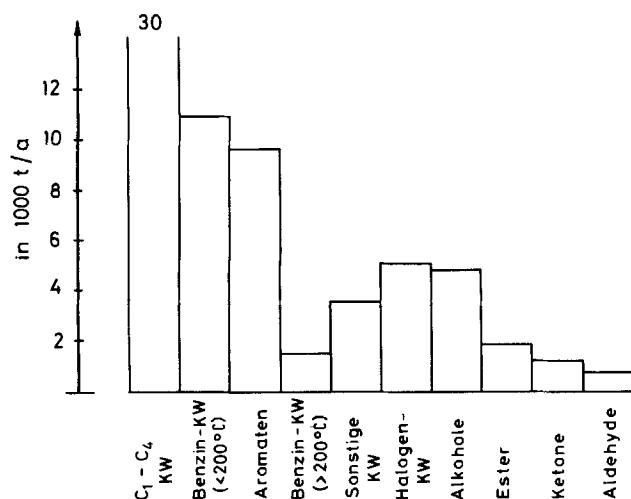


Abb. 2. Zusammenstellung der von der Emittentengruppe Industrie verursachten jährlichen Emissionen an organischen Gasen und Dämpfen in einem typischen Belastungsgebiet (Köln-Düsseldorf). KW = Kohlenwasserstoff.

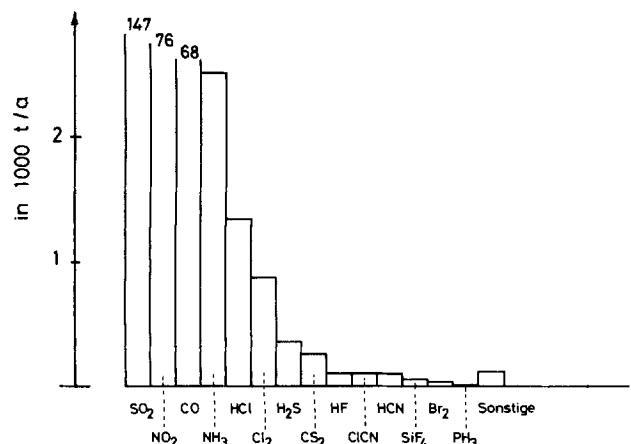


Abb. 3. Zusammenstellung der von der Emittentengruppe Industrie verursachten jährlichen Emissionen an anorganischen Gasen und Dämpfen in einem typischen Belastungsgebiet (Köln-Düsseldorf).

Die Stoffgruppen und Stoffe, die die Hauptmenge der gasförmigen Emissionen bilden (Kohlenwasserstoffe, SO₂, NO_x, CO), haben einen unmittelbaren Einfluß auf die lokale und regionale Luftqualität durch direkte toxische Wirkung auf den Menschen (SO₂, NO₂) und durch Korrosionswirkung auf Metalle und Gesteine (SO₂) sowie durch Beteiligung am photochemischen Smog (Olefine, NO_x, CO) und dessen Folgeerscheinungen (Bildung von Peroxyacetylinitrat und Ozon sowie Trübung der Sicht). Darüber hinaus beeinflussen übelriechende Stoffe wie Amine, H₂S und Thiole ebenfalls die Luftqualität, obwohl ihre Gesamtmenge nicht von Bedeutung ist. Unter den emittierten Feststoffen sind Stäube und Ruß aus Feuerungen wegen ihrer Metalleinlagerungen (Pb, Sb, Cd, Ni, Cr, Zn, V) und der damit verbundenen Katalyse von Heterogenreaktionen von Wichtigkeit. Die Metalle liegen in Rohölen in Chelatform vor, häufig mit Porphyrinliganden. Da der Metalleinschluß durch Kondensation an den sich bildenden Rußteilchen in der Abkühlzone erfolgt, enthalten kleine Teilchen (<3 µm) wesentlich höhere Gewichtsanteile an Metallen. Diese „Anreicherung“ an kleinen Teilchen ist insbesondere im Hinblick auf die toxische Wirkung von Schwebestoffen infolge Resorption im Atemsystem von Bedeutung.

3. Troposphärische Verlustprozesse anthropogener Emissionen

Gasförmige anthropogene Emissionen werden zum größten Teil über homogene Gasreaktionen abgebaut, insbesondere Stoffe mit kürzerer Lebensdauer ($\tau < 1$ Jahr) (siehe Abschnitt 4). Darüber hinaus existieren noch andere Abbauprozesse, die dazu beitragen, daß die Konzentrationen der anthropogenen Emissionen in der Troposphäre gesenkt wird und die hier kurz erwähnt werden sollen.

3.1. Physikalische Prozesse

3.1.1. Aufnahme bei Wolken- und Nebelbildung („rain out“) sowie Anlagerung an fallende Regentropfen („wash out“)

Dies sind Verlustprozesse für Aerosolteilchen und für Gase. Kleine Schwebestoffe mit Teilchenradien <0.1 µm („Aitken-Teilchen“) sind Kondensationskeime, die mit einer Lebensdauer von 3–30 Tagen ausgewaschen werden („wet removal“)^[10]. Die Aufnahme von gasförmigen Stoffen hängt vom Lösungsgleichgewicht im Zweiphasensystem Wasser/Luft ab. Der Verteilungsgrad (ε) eines gasförmigen Spurenstoffes in den beiden Phasen läßt sich bei bekannter Gleichgewichtskonstante nach dem Henryschen Gesetz berechnen^[11]:

$$\varepsilon = \frac{N_L}{N_0} = 1 / \left(1 + \frac{K \cdot M_{H_2O}}{RT \cdot L} \right)$$

Hierin bedeuten N_0 und N_L die Spurengaskonzentration vor bzw. nach der Kondensation in der flüssigen Phase; K ist die Gleichgewichtskonstante, M_{H_2O} ist das Molekulargewicht von Wasser und L der Flüssigwassergehalt der Luft (typisch: 1 g H₂O/m³ Wolkenluft).

Solche Lösungsgleichgewichte sind an sich keine effektiven Verlustprozesse. Allerdings kann die aufgenommene Gasmenge stark vergrößert werden, wenn sich das Lösungsgleichgewicht durch eine anschließende chemische Reaktion

in der flüssigen Phase stark verschiebt. Das ist offensichtlich für „saure“ Gase wie SO_2 , dessen Löslichkeit in H_2O mit zunehmendem pH-Wert stark zunimmt. Aber auch andere Gase sind an nachgeschalteten Gleichgewichten in der flüssigen Phase beteiligt. So wird z. B. die Löslichkeit von Formaldehyd durch Komplexbildung mit Hydrogensulfit stark erhöht^[11]:



Die Geschwindigkeit der Einstellung von Lösungsgleichgewichten hängt ab vom Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze flüssig/gasförmig. Bei „umgekehrten“ Gradienten kann es deshalb zu einer Anhäufung von Spurengasen in der Luft kommen, z. B. wenn ein damit gesättigter Regentropfen durch „saubere“ Luft fällt^[4].

3.1.2. Adsorption an Oberflächen und Vegetation

Schwebestoffe (Aerosole) und Gase werden an Oberflächen adsorbiert („dry deposition“). Die Adsorption von Gasen ist ein wichtiger Vorläufer von chemischen Reaktionen an Vegetationen (CO_2 -Photosynthese, O_3) und am Boden (mikrobiologische Aktivität).

3.1.3. Transport

Der Stofftransport in der Atmosphäre bewirkt allgemein eine Ausbreitung und Verdünnung von Emissionen. Er ist als Verlustprozeß im eigentlichen Sinne nur dann zu sehen,

mentation ist also für große Teilchen ein sehr effektiver Verlustprozeß.

3.2. Chemische Prozesse

3.2.1. Photolyse

Wegen der starken Absorption der kurzwelligen Strahlung durch stratosphärisches Ozon ist in der Troposphäre nur Strahlung mit Wellenlängen oberhalb 300 nm verfügbar. Entsprechend hat die Photolyse als troposphärischer Verlustprozeß nur für Verbindungen Bedeutung, die relativ langwellig absorbieren: 1. Ozon (relativ schwache Absorption im Bereich der Huggins- ($300 < \lambda < 360$ nm) und Chappuis-Banden ($450 < \lambda < 850$ nm); 2. NO_2 (sehr starke Absorption im gesamten sichtbaren Bereich, die aber nur bis $\lambda = 420$ nm zur Photodissociation führt); 3. HNO_2 (starke Absorption und Photodissociation bis zu 390 nm); 4. CH_2O (relativ schwache Absorption und Photolyse unterhalb 360 nm^[11]) sowie höhere Aldehyde, die kontinuierliche Absorptions bis zu etwa 340 nm zeigen^[12]; 5. SO_2 (schwache Absorption im Triplettsystem $340 < \lambda < 390$ nm; starke Absorption im Singulettssystem $\lambda \leq 320$ nm; aber keine Photodissociation). Die photochemischen Primärprozesse sowie die integrierten troposphärischen Photodissociations- oder -anregungsgeschwindigkeiten

$$J^{\text{TR}} = \int_{\lambda} \phi(\lambda) j(\lambda) d\lambda$$

sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Photochemische Primärprozesse und troposphärische Photodissociations- oder -anregungsgeschwindigkeiten für O_3 , NO_2 , HNO_2 , CH_2O und SO_2 . Alle Daten für J^{TR} gelten für 50° nördliche Breite und für maximalen Photonенfluß (Sommer, Mittagszeit).

	Primärprozeß	$J^{\text{TR}} [\text{s}^{-1}]$	Lit.
1. $\text{O}_3 + h\nu$	($\lambda \leq 313$) $\rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}(^1\text{D})$ ($313 < \lambda < 360$) $\rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}(^1\text{P})$ ($450 < \lambda < 850$) $\rightarrow \text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ + $\text{O}(^3\text{P})$	4.5×10^{-4}	[13]
2. $\text{NO}_2 + h\nu$	($300 < \lambda < 420$) $\rightarrow \text{NO}(x^2\pi) + \text{O}(^1\text{P})$	8×10^{-3}	[13]
3. $\text{HNO}_2 + h\nu$	($300 < \lambda < 390$) $\rightarrow \text{OH}(x^2\pi) + \text{NO}(x^2\pi)$	2.8×10^{-3}	[13]
4. $\text{CH}_2\text{O} + h\nu$	($\lambda < 360$) $\rightarrow \text{CHO(A')} + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ ($\lambda > 360$) $\rightarrow \text{CO}(^1\Sigma_g^+) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$	5.4×10^{-5}	[11]
5. $\text{SO}_2 + h\nu$	($\lambda < 320$) $\rightarrow \text{SO}_2(^1\text{B}_1)$ ($340 < \lambda < 390$) $\rightarrow \text{SO}_2(^3\text{B}_1)$	6.3×10^{-7} 4.5×10^{-7}	[14]

wenn Schadstoffe in großer Entfernung vom Ort der Emission abgebaut werden (z. B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe durch Photolyse in der Stratosphäre^[8]). Wegen des relativ langsamen (zwei Jahre^[11]) Stoffaustauschs zwischen Troposphäre und Stratosphäre (infolge einer starken Diskontinuität des Eddy-Diffusionskoeffizienten im Bereich der Tropopause^[8]; das ist die Grenze zwischen Troposphäre und Stratosphäre) ist der Transport als Verlustprozeß nur für langlebige Stoffe von Bedeutung.

3.1.4. Sedimentation

Die Sedimentation ist ein Spezialfall des Transports und eine typische großenabhängige Eigenschaft von Aerosolteilchen. Während die Dynamik von kleinen Teilchen ($< 0.1 \mu\text{m}$) ebenso wie für Gase durch Diffusion zu beschreiben ist, unterliegen „Riesenteilchen“ ($> 1 \mu\text{m}$) der Sedimentation. Teilchen mit einem Radius von $10^2 \mu\text{m} = 0.1 \text{ mm}$ „fallen“ innerhalb von 2 h durch die gesamte Troposphäre^[4]. Die Sedi-

3.2.2. Heterogene chemische Reaktionen (Reaktionen an Oberflächen von Aerosolen)

Es wurde bereits betont, daß Aerosole – insbesondere wegen der Einschlüsse von Metallspuren und der damit verbundenen Katalyse – Orte des heterogenen Abbaus von Emissionen sein können. Beispielsweise katalysieren MnSO_4 -Aerosole und Kraftwerksstäube in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit die Oxidation von SO_2 ^[15], so daß bereits in Rauchfahnen selbst mit üblichen Quellenstärken von $40\text{--}300 \text{ mg Staub/m}^3$ und $0.5\text{--}5 \text{ g SO}_2/\text{m}^3$ ein oxidativer SO_2 -Abbau bis zu 5% (bei hohen relativen Feuchten) erreicht wird.

3.2.3. Homogene chemische Reaktionen

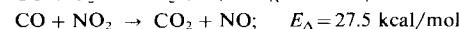
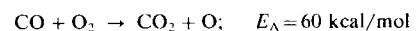
Der Abbau durch homogene Gasreaktionen (Reaktionen mit Radikalen und reaktiven Spurenstoffen) ist nahezu immer der dominierende Abbauprozess für kurzlebige gasförmige Emissionen. Deshalb sollen solche Prozesse im folgenden näher betrachtet werden.

4. Die Troposphäre als Reaktor für homogene Gasreaktionen

Ehe die einzelnen Reaktionen diskutiert werden, wollen wir die Bedingungen definieren, unter denen solche Reaktionen in der Troposphäre ablaufen.

4.1. Radikale und reaktive Spurenstoffe

Die Grundlage für die Chemie in der Troposphäre ist die direkte oder indirekte photochemische Aktivierung. Der Energiebedarf für Reaktionen zwischen typischen atmosphärischen Komponenten, z. B.



ist zu groß, um chemische Umsätze in realistischen Zeiträumen hervorzurufen. Die Chemie in der Atmosphäre hängt ab von reaktiven Spurenstoffen wie O_3 und $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ oder von Radikalen (H , O , $\text{O}(^1\text{D})$, OH , HO_2), die direkt oder indirekt

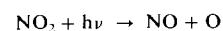
4.2. Ausbreitung von Emissionen

Industrielle Emissionen entstammen im allgemeinen punktförmigen Quellen (Schornsteine). Ihre *horizontale* Ausbreitung hängt ab von einer Strömung (Winde), überlagert von Eddy-Diffusion, die durch ein Gaußsches Diffusionsmodell beschrieben werden kann. Die *vertikale* Ausbreitung dagegen hängt von der lokalen Stabilität der Luftsichten ab, die durch das vertikale Temperaturprofil erzeugt wird. Abbildung 4 gibt hierfür einige Beispiele: Eine „neutrale“ Ausbreitung von Emissionen erfolgt immer dann, wenn das aktuelle Temperaturprofil der untersten Luftsichten durch das adiabatische Abkühlungsprofil („lapse rate“) bestimmt ist (Abb. 4, Fall 2). Der Temperaturgradient der Troposphäre beträgt im Mittel $6.5^\circ/\text{km}$ und unterscheidet sich wegen des Feuchtigkeitsgehaltes deutlich vom adiabatischen Temperaturgradienten für trockene Luft ($9.8^\circ/\text{km}$). Im allgemeinen stimmt aber das aktuelle Temperaturprofil durchaus nicht mit dem adiabatischen Profil überein. Aktuelle Temperaturprofile der unteren Luftsichten, die stärkeren (Fall 1) oder schwächeren (Fall 3) Abkühlungspro-

Tabelle 3. Bildungsprozesse und Konzentrationsbereich von Radikalen und reaktiven Spurenstoffen in der Troposphäre. Die maximale Konzentration bezieht sich auf die Bedingungen des photochemischen Smogs. Bei 0°C und 1 bar enthält 1 cm^3 Gas 2.7×10^{19} Moleküle.

Spezies	Bildungsprozess	Konzentration [Moleküle/cm ³]	
		max.	Jahresmittel
H	$\text{CH}_3\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$ $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$< 10^{-1}$	
O	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	10^5	$\ll 10^5$
$\text{O}(^1\text{D})$	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$		$< 10^{-1}$
OH	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	5×10^6	5×10^5
HO_2	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	5×10^8	10^8
O_3	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	5×10^{12}	10^{12}
$\text{O}_2(^1\Delta_g)$	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(^1\Delta_g)$ $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{NO}_2$		$< 10^7$

photochemisch entstanden sind. Tabelle 3 enthält eine Aufstellung der Bildungsprozesse und stationären Konzentrationen von Radikalen und reaktiven Spurenstoffen in der Troposphäre. Nur die Konzentrationen von O_3 und OH (noch mit einiger Unsicherheit!) wurden direkt gemessen. Alle anderen Konzentrationen sind abgeschätzt aus photostationären Beziehungen, z. B. für $\text{O}(^3\text{P})$:



$$\rightarrow d[\text{O}] / dt \approx 0 \Rightarrow J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] = k_1[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \text{ und}$$

$$[\text{O}]_{ss} = J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] / k_2[\text{O}_2][\text{M}] \approx 10^5 \text{ Moleküle/cm}^3 \text{ für } [\text{NO}_2] = 50 \text{ ppb}$$

oder durch Lösung der eindimensionalen photochemischen Kontinuitätsgleichung. ($\text{M} = \text{„inerte“ Stoßpartner: N}_2$ und O_2 , Index ss = quasistationär.)

Die Bildungsprozesse der Radikale sind miteinander gekoppelt. So ist z. B. die äußerst geringe stationäre H-Atomkonzentration auf die schnelle Umsetzung von H mit O_2 unter Bildung von HO_2 zurückzuführen. Die OH-Konzentration wird wesentlich mitbestimmt durch die schnelle Umwandlung von HO_2 in OH in Gegenwart von NO. Dieser Prozeß trägt zur Erhöhung der OH-Konzentration im NO_2 -katalysierten Photosmog bei.

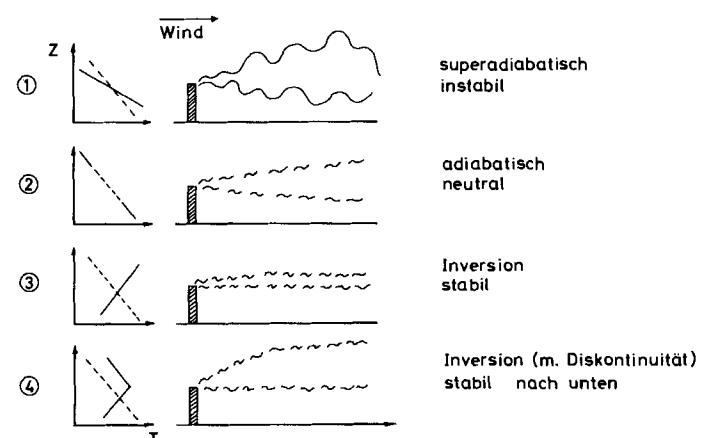


Abb. 4. Troposphärische Temperaturprofile und Stabilität niedriger Luftsichten. Links: Auftragung der Temperatur T (x-Achse) gegen die troposphärische Höhe z (y-Achse) für vier Fälle des aktuellen Temperaturprofils (ausgezogene Linien). Die gestrichelte Gerade repräsentiert den mittleren adiabatischen Temperaturgradienten der Troposphäre von $6.5^\circ/\text{km}$. Rechts: Aus den aktuellen Temperaturprofilen resultierende vertikale Ausbreitung punktförmiger (Schornstein-)Emissionen als Funktion des horizontalen Abstandes vom Ort der Emission. Der Ausbreitung soll ein Wind der bezeichneten Richtung überlagert sein. Eine starke vertikale Durchmischung wird nur bei instabiler Luftsichtung (Fall 1) beobachtet. In Fall 2 ist die Ausbreitung „neutral“. Stabile Luftsichten (Inversion, Fall 3) dagegen hemmen die vertikale Durchmischung. Bei Inversion der Luftsichtung mit Diskontinuität wird Stabilität entweder nach oben (nicht gezeichnet) oder nach unten (Fall 4) erzeugt.

filen als dem adiabatischen entsprechen, führen zu instabilen bzw. stabilen Situationen, die die Durchmischung fördern bzw. hemmen. Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang Inversionslagen, die die vertikale Durchmischung verhindern und zu einer lokalen Anreicherung von Emissionen in Bodennähe beitragen (Fall 4).

4.3. Definition und Bedeutung der Lebensdauer

Die Gesamtabbaugeschwindigkeit eines Stoffes A durch homogene Gasreaktionen kann unter der Annahme, daß alle Reaktionen nach pseudo-erster Ordnung verlaufen, durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$R_A = -\frac{d \ln [A]}{dt} = \sum_i k_i [X_i]$$

wobei X_i alle potentiellen Reaktanden (z. B. O, OH, HO_2 , O_3) repräsentiert. k_i sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Die Annahme der Zeitunabhängigkeit (Photostationarität) für X_i ermöglicht es, „partielle“ Lebensdauern zu definieren:

$$\tau_{Ai} = \{k_i [X_i]\}^{-1} \quad (\text{in Zeiteinheiten})$$

Die Gesamtlebensdauer des Stoffes A ist dann:

$$\tau_A = 1 / \sum_i \tau_{Ai}^{-1}$$

Eine alternative Formulierung, die ebenfalls häufig verwendet wird, ist die Abbaugeschwindigkeit R_i in %/Zeit. Sie ist verknüpft mit τ_i über

$$R_i = \tau_i^{-1} \cdot 63 \quad (\text{in \%/Zeiteinheit})$$

Diese Formulierung der Lebensdauer eines Stoffes A ist nur in erster Näherung korrekt. Sie setzt voraus, daß k_i und $[X_i]$ zeit- und ortsunabhängige Größen sind. Wegen der Unsicherheit, mit der die Angabe der Konzentration von X_i verknüpft ist, reicht es häufig aus, mit über Ort und Zeit gemittelten Größen zu rechnen. Auf diese Weise sind die in Tabelle 4-13 angegebenen Lebensdauern erhalten worden. Es soll jedoch hier betont werden, daß für genauere Betrachtungen (die sinnvoll sind, wenn $[X_i]$ genügend genau bekannt ist) weitere Effekte berücksichtigt werden müssen:

- Wegen der Kopplung an die Photochemie (d. h. den Sonnenstand) zeigen die Konzentrationen vieler Radikale (z. B. OH) sowohl tageszeitliche als auch jahreszeitliche Schwankungen^[16, 17].
- Die Konzentration der reaktiven Komponente X_i kann durch den abzubauenden Stoff A selbst mitbestimmt sein. Dann tritt A selbst auf in der Stationaritätsgleichung für X_i :

$$[X_i] = P_i / \sum_i k_i [M_i].$$

Hierin ist P_i ein allgemeiner Produktionsterm und $\sum_i k_i [M_i]$ ein Verbrauchsterm, mit A als Element der M_i . Das hat zur Folge, daß nach der Emission von A die Konzentration von X_i selbst absinkt mit einem Minimum am Ort (x_0) der Emis-

sion von A (Abb. 5). A wird dann erst in den Randzonen abgebaut, in denen es bereits so weit verdünnt ist, daß X_i nicht mehr beeinflußt wird. Die Lebensdauer von A erhöht sich (grob gesprochen) um die Transportzeit zum Erreichen der Randzone. Dieser Effekt wird bei kurzlebigen Stoffen A besonders groß sein, also solchen, die schnell mit X_i reagieren.

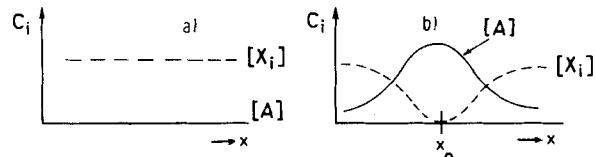


Abb. 5. Konzentrationsverlauf eines Radikals oder reaktiven Spurenstoffes X_i und eines emittierten Stoffes A bei Ausdehnung in horizontaler Richtung x . a) Vor der Emission von A hat $[X_i]$ einen konstanten ortsunabhängigen Wert, und $[A]$ ist gleich Null. b) Nach der Emission von A bildet sich für $[A]$ ein Diffusionsprofil um den Ort der Emission (x_0) aus. (Es soll kein Wind überlagert sein.) Falls die Konzentration von X_i durch A mitbestimmt ist, nimmt X_i ab mit einem Minimum bei x_0 . Die Folge ist, daß A dann erst in den Randzonen abgebaut wird, in denen es genügend verdünnt ist.

3. Wegen des relativ starken Temperaturgradienten in der Troposphäre muß für Reaktionen mit deutlicher Aktivierungsenergie (E_i) die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_i der bimolekularen Reaktionen berücksichtigt werden:

$$k_i(z) = k_i^0 \exp[-E_i/R(T_0 - lz)]$$

Hierin ist T_0 (290 K) die mittlere Temperatur am Boden; $k_i^0 = k_i$ bei 290 K; $l = 6.5^\circ/\text{km}$ der adiabatische Abkühlungsgradient und z die vertikale Ausdehnung in km.

Entsprechend ergibt sich dann für die „partiellen“ Lebensdauern^[18] in der Troposphäre:

$$\begin{aligned} \tau_i^{-1} &= ([X_i]/z_T) \int_0^{z_T} k_i(z) dz \\ &= (X/k_i^0) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_i}{R} \alpha z_T\right) \right] / \left(\frac{E_i}{R} \alpha z_T \right) \end{aligned}$$

mit $\alpha = l/T_0^2$ und z_T = mittlere Tropopausenhöhe (10 km)

Bei Rekombinationsreaktionen, z. B.

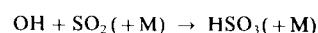


hängen die Geschwindigkeitskonstanten darüber hinaus noch vom Gesamtdruck ab („fall-off“-Verhalten). Das führt dazu, daß die Variation der Geschwindigkeitskonstanten mit der Höhe, $k_i(z)$, nicht wie bei der bimolekularen Reaktion eine einfache exponentielle Abhängigkeit von z zeigt, sondern durch „effektive“ fall-off-Kurven komplexer, stoffspezifischer Form beschrieben werden muß^[19].

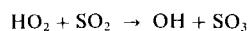
5. Geschwindigkeit und Mechanismus des Abbaus ausgewählter anthropogener Emissionen

5.1. Abbau von SO_2

Untersuchungen der homogenen Oxidation von Schwefeldioxid haben ergeben, daß die Reaktion mit OH-Radikalen



die wichtigste Oxidationsreaktion ist, die bei einer mittleren OH-Konzentration von 1×10^6 Molekülen/cm³ zu einer Lebensdauer des SO₂ von ≈ 11 Tagen führt (siehe Tabelle 4). Die Rekombination mit Sauerstoffatomen dagegen ist um mehr als zwei Größenordnungen langsamer und als Abbauprozess unbedeutend. Ebenso leistet die Reaktion mit HO₂-Radikalen



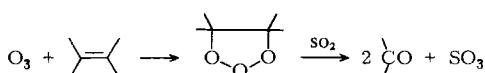
obwohl $[\text{HO}_2] > [\text{OH}]$, wegen der kleineren Geschwindigkeitskonstante keinen entscheidenden Beitrag zur SO₂-Oxidation. Über die Geschwindigkeit der Oxidation durch Alkoxy- (RO) und Alkylperoxy-Radikale (RO₂) ist wenig bekannt. Die in Tabelle 4 angegebene Lebensdauer ist geschätzt aus Annahmen der Geschwindigkeitskonstanten^[20].

Tabelle 4. Troposphärische Oxidation von SO₂ durch homogene Gasreaktionen: Primärreaktionen, Geschwindigkeitskonstanten und partielle Lebensdauern.

Reaktion	k [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ [Tage] [a]
$\text{OH} + \text{SO}_3(+\text{M}) \rightarrow \text{HSO}_3(+\text{M})$	$\sim 10^{-12}$	11.6
$\text{O} + \text{SO}_3(+\text{M}) \rightarrow \text{SO}_3(+\text{M})$	1.8×10^{-14}	$> 5 \times 10^3$
$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_3$	8×10^{-16}	140
$(\text{RO}_2, \text{RO}) + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_3 + (\text{RO}, \text{R})$		25
$\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_2(\tilde{\alpha}^3\text{B}_1) \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_4(?)$		360

[a] In dieser und in allen folgenden Tabellen sind die Lebensdauern τ für folgende Konzentrationen der reaktiven Komponenten berechnet: $[\text{OH}] = 1 \times 10^6$, $[\text{O}] = 1 \times 10^5$, $[\text{HO}_2] = 1 \times 10^3$, $[\text{O}_3] = 1 \times 10^{12}$, $[\text{RO}] = 5 \times 10^5$, $[\text{RO}_2] = 1 \times 10^8$ Moleküle/cm³.

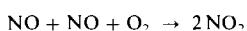
Bei zusätzlicher Berücksichtigung der heterogenen Oxidation ergibt sich eine Gesamtlebensdauer τ_{SO_2} von etwa einer Woche^[20]. Das ist etwas mehr als die Hälfte der durch die Oxidation durch OH allein erzeugten Lebensdauer. Nach neuen Untersuchungen reagiert SO₂ in homogener Phase nicht merklich mit NO₂, O₃ oder NH₃^[20]. In Gegenwart von Olefinen allerdings und unter Photosmog-Bedingungen wird SO₂ durch Zwischenprodukte der O₃/Olefins-Reaktion oxidiert^[21]:



Der vermutete Verlauf der wichtigen Oxidation von SO₂ unter atmosphärischen Bedingungen – eingeleitet durch OH – ist in Abbildung 6^[20] wiedergegeben. Das Auftreten von Nitrosyl-hydrogensulfat (NOHSO₄) ist durch kürzliche Untersuchungen der Photolyse von NO₂/SO₂-Gemischen gesichert^[23]. Die Endprodukte der SO₂-Oxidation sind Schwefelsäure-Aerosole.

5.2. Abbau von NO_x

NO wird in Reinluft (Abwesenheit von O₃, HO₂ und RO₂) durch die termolekulare Reaktion



nur sehr langsam in NO₂ umgewandelt. Bei 50 ppb NO beträgt die „Lebensdauer“ (berechnet für einen Umsatz auf

1/e) bei Oxidation durch O₂ ca. ein halbes Jahr. In Gegenwart von HO₂ sowie O₃ und RO₂ wird die Oxidation stark beschleunigt (siehe Tabelle 5). Diese Beschleunigung ist das Charakteristikum des photochemischen Smogs.

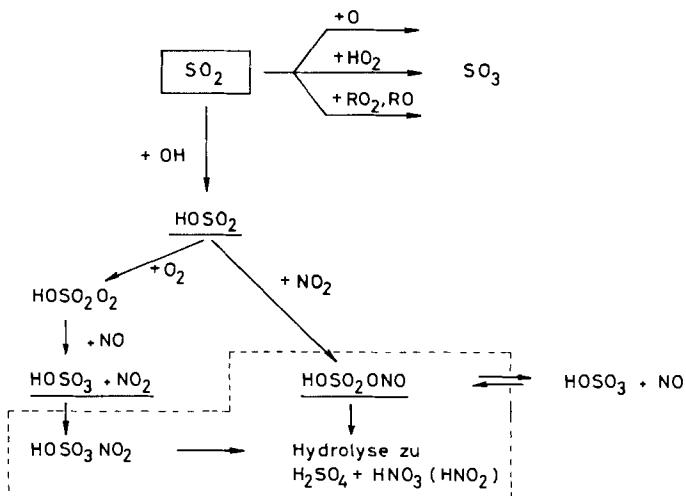


Abbildung 6. Troposphärische SO₂-Oxidation durch OH-Radikale. Der Primärschritt ist eine Rekombination unter Bildung des HOSO₂-Radikals [19] (thermochemische Daten von HOSO₂ siehe [22]). Die Endprodukte der SO₂-Oxidation sind Schwefelsäure-Aerosole (schraffierter Kasten). Die Lebensdauer von SO₂ bezüglich der OH-Oxidation beträgt ≈ 11 Tage; dies ist wesentlich weniger als bei den Oxidationen mit O, HO₂ oder RO/RO₂.

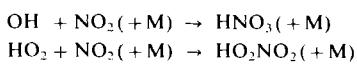
Alle Oxidationsreaktionen von NO, die zu NO₂ führen, sind keine echten Abbauprozesse: Wegen der photochemischen Instabilität von NO₂ wird NO mit einer Lebensdauer

Tabelle 5. Homogene NO-Oxidationsprozesse und NO-Lebensdauern in der Troposphäre.

Reaktion	k [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ
$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	2×10^{-38}	{ 182 Tage 50 ppb NO }
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.8×10^{-14}	1 min
$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	8×10^{-12}	20 min
$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	8×10^{-14}	290 Tage
$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	1.2×10^{-12}	2 h
$\text{NO} + \text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{HNO}_3 (+\text{M})$	1×10^{-11}	27 h

von nur 2 min zurückgebildet. NO und NO₂ sind immer über die Photostationaritätsbeziehung $J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] = k[\text{NO}][\text{O}_3]$, die für viele Photosmog-Simulationen experimentell bewiesen ist, gekoppelt.

Echte Abbauprozesse für NO_x sind nur die Rekombinationsreaktionen



deren Produkte heterogen ausgewaschen werden können, sowie die Bildung von Peroxyacetylinitrat (PAN), dessen Bildungsgeschwindigkeit einige Stunden betragen dürfte (Tabelle 6). In Abbildung 7 sind diese Befunde schematisch zusammengestellt.

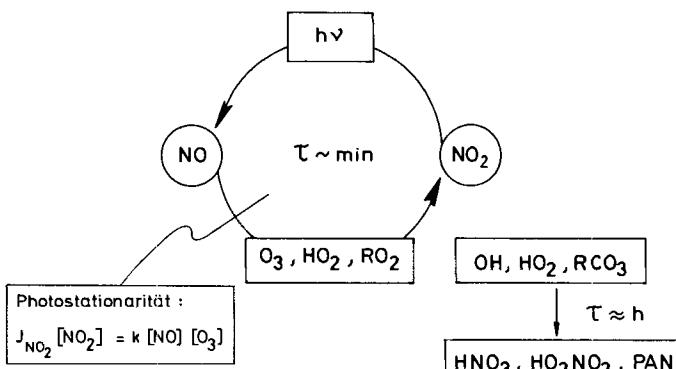


Abb. 7. NO/NO₂-Konversion und NO₂-Abbau in der Troposphäre. Die Chemie von NO_x ist gekennzeichnet durch eine relativ schnelle (einige Minuten) photo-stationäre Interkonversion und einen vergleichsweise langsamen Abbau von NO₂ durch Rekombinationsreaktionen mit OH, HO₂ und RCO₃.

Tabelle 6. Troposphärische Abbauprozesse und Lebensdauern von NO₂.

Reaktion	k [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ
NO ₂ + OH(+M) → HNO ₃ (+M)	1.5×10^{-11}	18 h
NO ₂ + HO ₂ (+M) → HO ₂ NO ₂ (+M)	2×10^{-12}	1.4 h
NO ₂ + CH ₃ O → CH ₃ ONO ₂	3×10^{-13}	80 Tage
CH ₃ CO(O ₂) + NO ₂ → CH ₃ CO(O ₂)NO ₂ (PAN)	--	einige h
NO ₂ + hv → NO + O	$J = 8 \times 10^{-3}$ s ⁻¹ [a]	2 min

[a] Dies ist die maximale Photodissociationsgeschwindigkeit (Sommer, Mittagszeit, 50° nördliche Breite) für NO₂. Da die Photolyselebensdauer von NO₂ ≈ 1 Tag ist, müssen für andere Tages- und Jahreszeiten entsprechend kleinere Photodissociationsgeschwindigkeiten verwendet werden.

5.3. Abbau von CO

Die einzige nennenswerte Abbaureaktion von Kohlenmonoxid ist die Oxidation durch OH-Radikale



die eine Lebensdauer von ca. 40 Tagen erzeugt. Andere Oxidationsreaktionen (CO + O + M, CO + HO₂) können nicht konkurrieren (Tabelle 7).

Tabelle 7. Troposphärische Oxidationsprozesse und Lebensdauern von CO.

Reaktion	k [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ
OH + CO → CO ₂ + H	1.5×10^{-13} (wenige Torr)	40 Tage
	2.8×10^{-13} (760 Torr) [a]	
CO + HO ₂ → CO ₂ + OH	10^{-19}	$> 10^1$ Jahre
CO + O + M → CO ₂ + M	5×10^{-17} (760 Torr)	6×10^1 Jahre

[a] Diese Unterscheidung soll andeuten, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion OH + CO, zumindest in Gegenwart von O₂, mit dem Gesamtdruck zunimmt [25].

Tabelle 8. Troposphärische Lebensdauern einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe bezüglich ihrer Oxidation durch O-Atome und OH-Radikale.

Kohlenwasserstoff	k_O [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ_O	τ_{OH}
Methan	6×10^{-18}	9×10^{-15}	5×10^4 Jahre	3.5 Jahre
Ethan	1×10^{-15}	3×10^{-13}	3×10^2 Jahre	38 Tage
n-Butan	2.2×10^{-14}	3×10^{-12}	6.3 Jahre	3.8 Tage
Isobutan	1×10^{-13}	2.5×10^{-12}	3.1 Jahre	4.6 Tage

Wegen der einzigartigen Situation, daß der Spurenstoff CO ausschließlich durch OH oxidiert wird, kann aus der stationären CO-Konzentration sowie der bekannten CO-Bil-

dungsgeschwindigkeit auf die stationäre OH-Konzentration zurückgeschlossen werden (siehe z. B. [24]).

5.4. Abbau aliphatischer Kohlenwasserstoffe

Der oxidative Abbau aliphatischer Kohlenwasserstoffe findet nahezu ausschließlich durch Reaktion mit OH-Radikalen statt. Die entsprechende Oxidation durch Sauerstoffatome ist wesentlich langsamer (siehe Tabelle 8)^[*]. Die errechneten Lebensdauern nehmen von Methan ($\tau \approx 3.5$ Jahre) mit wachsender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffes ab. Abbildung 8 zeigt den Verlauf des oxidativen Abbaus gesättigter Kohlenwasserstoffe unter atmosphärischen Bedingungen. Der Abbau ist gekennzeichnet durch eine Rekombination des primär gebildeten Alkyl-Radikals mit O₂ unter Bildung des Alkylperoxy-Radikals, eine anschließende Reduk-

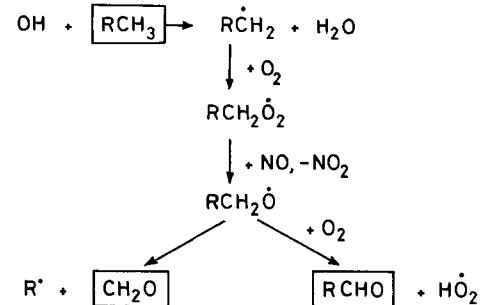


Abb. 8. Troposphärische Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Reaktion führt entweder zur Oxidation des endständigen C-Atoms (RCHO + HO₂) oder zu gleichzeitiger C-C-Spaltung (CH₂O + R). Der Teil des Reaktionsweges nach RCHO + HO₂ begründet eine Kettenreaktion (Rückbildung von OH über HO₂ + NO → OH + NO₂), durch die pro mol Kohlenwasserstoff 2 mol NO zu NO₂ oxidiert werden. Dieser Reaktionsverlauf ist eine der Ursachen des photo-chemischen Smogs.

[*] Obwohl angeregte Sauerstoffatome (O('D)) sehr schnell mit Kohlenwasserstoffen reagieren, ist ihre Konzentration zu klein, um die Abbaugeschwindigkeit merklich zu erhöhen.

tion mit NO und den unimolekularen Zerfall oder die Oxidation durch O₂ zu Formaldehyd bzw. einem höheren Aldehyd. Das entstehende HO₂-Radikal wird schnell von NO zu OH reduziert; dadurch kommt eine Kettenreaktion zustande, in der zwei Moleküle NO pro Molekül oxidiertes Alkan (genauer: pro C-Atom) zu NO₂ umgesetzt werden. Der Prozeß kann also als OH-katalysierte gleichzeitige Oxidation von Alkan und NO durch O₂ aufgefaßt werden.

Halogenierte Alkane (Fluorkohlenwasserstoffe) haben Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen von einigen Jahren^[18]. Lediglich die perhalogenierten Verbindungen wie CFCl₃(F-11) und CF₂Cl₂(F-12) reagieren praktisch nicht mit OH; ihre Lebensdauern betragen einige Jahrzehnte^[8].

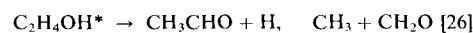
5.5. Abbau von Olefinen

Olefine sind wesentlich reaktiver als gesättigte Kohlenwasserstoffe und haben entsprechend kürzere Lebensdauern. Neben der Reaktion mit OH-Radikalen, die wiederum die höchsten Abbaugeschwindigkeiten erzeugt, sind aber auch Reaktionen mit Sauerstoffatomen und mit Ozon von Bedeutung (Tabelle 9).

Tabelle 9. Troposphärische Lebensdauern einiger ausgewählter Olefine bezüglich ihrer Oxidation durch O-Atome, OH-Radikale und Ozon.

Olefin	k_O	k_{OH} [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	k_{O_3}	τ_O	τ_{OH}	τ_{O_3}
Ethylen	8.1×10^{-13}	8×10^{-12}	1.7×10^{-18}	142 Tage	34 h	6.8 Tage
Propylen	3.6×10^{-12}	1.5×10^{-11}	1.3×10^{-17}	32 Tage	11 h	21 h
1-Buten	3.8×10^{-12}	3.5×10^{-11}	1.2×10^{-17}	30 Tage	8 h	23 h
2-Methyl-2-buten	6.3×10^{-11}	8.7×10^{-11}	—	1.8 Tage	3.2 h	—
1,3-Butadien	2×10^{-11}	6.8×10^{-11}	2.6×10^{-16}	5.7 Tage	4 h	1 h

Der Verlauf der OH/Olefin-Reaktion ist wegen der primären Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung und der vielen Möglichkeiten des anschließenden Zerfalls, z. B.



sehr komplex. Entsprechend hängt die Geschwindigkeitskonstante vom Druck ab; die Aktivierungsenergie ist negativ^[27]. Unter atmosphärischen Bedingungen allerdings kann

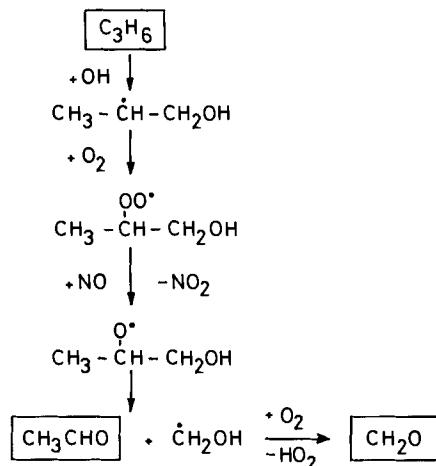
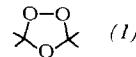


Abb. 9. Troposphärische Oxidation von Olefinen (Beispiel: Propylen), eingeleitet durch OH-Radikale. Dieser Reaktionsweg ist noch nicht vollständig gesichert, doch scheint es, als ob bevorzugt die Doppelbindung oxidiert wird. Nach C-C-Spaltung bilden sich aus den Bruchstücken Aldehyde.

angenommen werden, daß das OH-Olefin-Addukt stabilisiert wird und mit O₂ zu Aldehyden reagiert (Abb. 9).

Der äußerst komplexe Verlauf der O₃/Olefin-Reaktion war bisher nur in flüssiger Phase – Bildung des sekundären Ozonids vom Typ (1) – gut bekannt. Für die Gasphasenreaktion scheinen neuere Untersuchungen von Martinez et al.^[28]



zu zeigen, daß das Criegee-Zwischenprodukt Methylenperoxid (H₂COO) über ein Dioxiran zerfällt (Abb. 10). Es sollte weiter betont werden, daß die O₃/Olefin-Reaktion bei niedrigen Drücken auch von Chemilumineszenz aus dem Zerfall von Dioxetanen, z. B. (2), begleitet ist^[29].

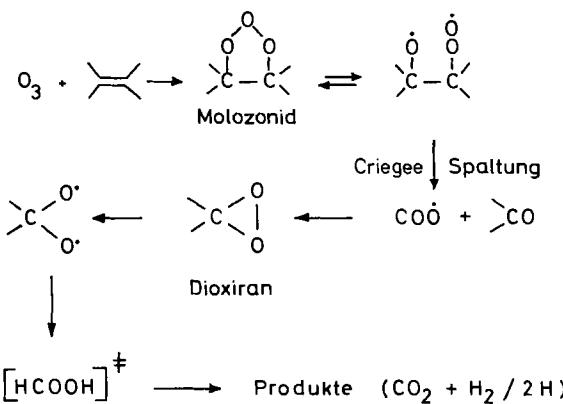
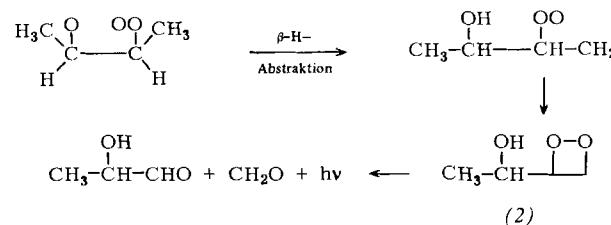


Abb. 10. Troposphärische Ozon-Olefin-Reaktion am Beispiel von Ethylen. Das Criegee-Zwischenprodukt (Methylenperoxid) wird vermutlich über ein Dioxiran [28] umgelagert und zerfällt (über ein hochangeregtes Ameisensäuremoleköl) in CO₂.

5.6. Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe

Für den Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls nur die Reaktion mit OH von Bedeutung. Die Lebensdauer für Benzol beträgt mehrere Tage; sie verringert sich deutlich bei Substitution durch Alkyl- oder OH-Gruppen (bis auf wenige Stunden, siehe Tabelle 10). Das OH-Radikal addiert sich bevorzugt an den Ring; dabei kommt es zur Oxidation der Ring-C-Atome und möglicherweise auch zur Ringöffnung. Die Oxidation von Alkylseitenketten wird zu geringerem Anteil beobachtet (siehe z. B. [27]).

Tabelle 10. Troposphärische Lebensdauern ausgewählter aromatischer Kohlenwasserstoffe bezüglich ihrer Oxidation durch OH-Radikale [27].

	k [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	τ_{OH}
Benzol	1.2×10^{-12}	9.6 Tage
Toluol	6.4×10^{-12}	1.8 Tage
Ethylbenzol	7.9×10^{-12}	34 h
<i>o</i> -Xylool	1.4×10^{-11}	20 h
<i>o</i> -Kresol	3.4×10^{-11}	8 h

5.7. Abbau von Aldehyden und Alkoholen

Der oxidative Abbau partiell oxidiertener Kohlenwasserstoffe ist von besonderem Interesse, da diese auch immer Zwischenstufen der Oxidation von Kohlenwasserstoffen sind. Wichtige Abbauprozesse sind wiederum die Reaktionen mit OH-Radikalen (Tabelle 11). Darüber hinaus sind die Aldehyde instabil gegenüber der Photolyse. Beim Formaldehyd z. B. ist der photolytische Abbau schneller als der reaktive Abbau durch OH. In beiden Fällen werden dieselben Endprodukte (CO und HO_2 ; aus $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$) gebildet. Wegen der UV-Verschiebung des Absorptionsspektrums kann bei höheren Aldehyden die Photolyse nicht mehr mit der OH-Reaktion konkurrieren.

Tabelle 11. Troposphärische Abbauprozesse und Lebensdauern einfacher Aldehyde und Alkohole.

Reaktion	k [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	τ
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	9×10^{-12}	1.2 Tage
$\text{CH}_2\text{O} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$J = 1.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ [a]	15 h
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	1.6×10^{-11}	17 h
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1×10^{-12}	11.6 Tage
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{Produkte}$	3×10^{-12}	3.8 Tage

[a] Dies ist die Photodissociationsgeschwindigkeit für 50° nördliche Breite und einen Jahresmittelphotonenfluß [11]. Für den maximalen Photonenfluß (Sommer, Mittagszeit) ist J etwa dreimal größer; entsprechend verringert sich die Photolyselebensdauer.

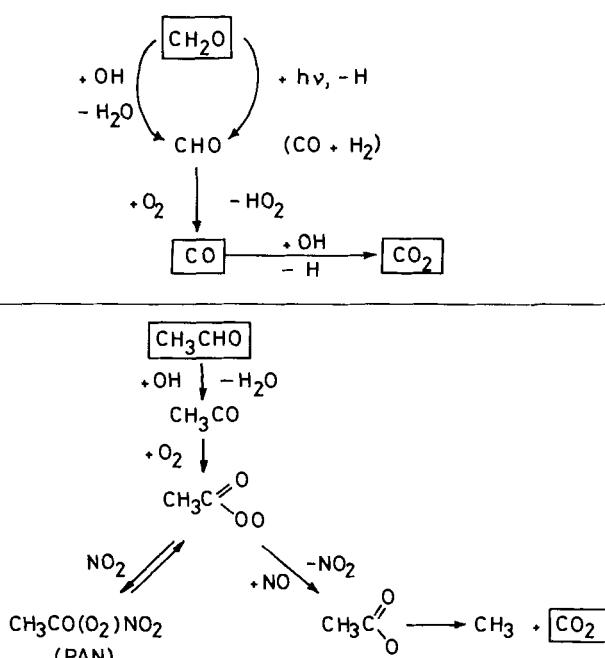


Abb. 11. Troposphärischer Abbau von Formaldehyd und von Acetaldehyd. Bei CH_2O sind sowohl die OH-Reaktion als auch die Photolyse einleitende Primärprozesse. Das entstehende CHO -Radikal wird durch O_2 zu CO oxidiert. Bei CH_3CHO kann die Photolyse nicht mit der OH-Reaktion konkurrieren. Die primäre Oxidation durch OH erfolgt am Aldehyd-C-Atom. Endprodukte sind PAN und CO_2 . Eine gleichzeitige Oxidation der Methylgruppe wird nicht beobachtet.

Der Verlauf der Oxidation von CH_2O und CH_3CHO durch OH-Radikale ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Die bei der Oxidation von Acetaldehyd angenommene Bildung des Acetylradikals (CH_3CO) und dessen Weiterreaktion mit O_2 wird aus der Existenz der Endprodukte Peroxyacetylinitrat und CO_2 geschlossen. Anscheinend kann bei höheren Aldehyden (in Gegensatz zu CH_2O) die CO-Stufe übersprungen werden.

5.8. Abbau von Schwefel- und Stickstoffverbindungen

Emissionen von H_2S , Thiolen und aliphatischen Aminen sind wegen ihrer niedrigen physiologischen Ansprechschwelle als lästige Geruchsstoffe von Bedeutung. Ihr Abbau in der Troposphäre durch Reaktionen mit O-Atomen und OH-Radikalen sowie die Aufbereitung thiolhaltiger Luft durch UV-Bestrahlung^[30] sind deshalb eingehend untersucht worden.

5.8.1. H_2S und Thiole

Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktionen einiger Schwefelverbindungen sowie die Lebensdauern dieser Verbindungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Sie be-

tragen einige Stunden bis Tage für die Reaktion mit OH-Radikalen und Monate für die Reaktion mit O-Atmen. Der primäre Angriff von O und OH führt bevorzugt zur Bildung von Alkylthio-Radikalen ($\text{RS}\cdot$), aus denen, wie Kirchner und Vettermann^[30] kürzlich gezeigt haben, unter atmosphärischen Bedingungen SO_2 und Aldehyde entstehen; es findet also eine oxidative Spaltung der C-S-Bindung mit begleitender Oxidation der C- und S-Bruchstücke statt (siehe Abb. 12).

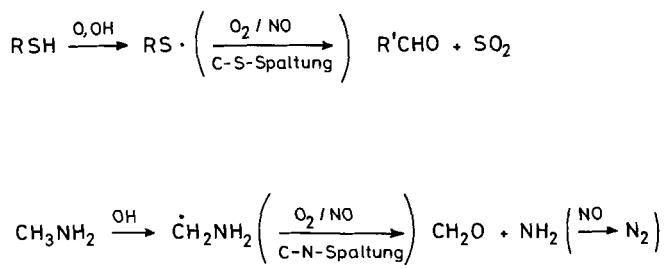


Abb. 12. Troposphärischer Abbau von Thiolen sowie primären und sekundären Aminen, schematisch. Beziiglich des unterschiedlichen Mechanismus bei primären und sekundären Aminen siehe Text.

Tabelle 12. Troposphärische Lebensdauern von H₂S, Alkanthiolen und (CH₃)₂S bezüglich ihrer Abbaureaktionen mit O-Atomen und OH-Radikalen.

	k_O [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ_O	τ_{OH}
H ₂ S	2.8×10^{-14}	3×10^{-12}	11 Jahre	3.8 Tage
CH ₃ SH	1.6×10^{-13}	3.4×10^{-11}	72 Tage	8 h
CH ₃ SCH ₃	—	1.0×10^{-11}	—	26 h
C ₂ H ₅ SH	2.5×10^{-12}	—	46 Tage	—
C ₃ H ₇ SH	2.6×10^{-12}	—	44 Tage	—

5.8.2. NH₃ und Amine

Tabelle 13 enthält Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von NH₃ und einigen aliphatischen Aminen mit O und OH und die entsprechenden Lebensdauern.

Tabelle 13. Troposphärische Lebensdauern von NH₃ und Aminen bezüglich ihrer Abbaureaktionen mit O-Atomen und OH-Radikalen.

	k_O [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	k_{OH} [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	τ_O	τ_{OH}
NH ₃	1×10^{-16}	1.6×10^{-13}	> 10^3 Jahre	72 Tage
CH ₃ NH ₂	3.4×10^{-13}	2.2×10^{-11}	1 Jahr	12 h
C ₂ H ₅ NH ₂	1.1×10^{-12}	2.7×10^{-11}	100 Tage	10 h
(CH ₃) ₂ NH	5.3×10^{-12}	6.5×10^{-11}	22 Tage	4 h
(CH ₃) ₂ N	1.5×10^{-11}	6.0×10^{-11}	8 Tage	4.6 h
(C ₂ H ₅) ₂ NOH (DEHA)	6.6×10^{-12}	—	17 Tage	—

Der Verlauf des troposphärischen Aminabbaus ist noch weitgehend ungeklärt. Ein Vergleich der Bindungsenergien in primären und sekundären Aminen [H-CH₂NH₂: 94.6 kcal/mol, CH₃NH-H: 103 ± 2 kcal/mol, (CH₃)₂N-H: 95 kcal/mol] legt jedoch nahe, daß in primären Aminen bevorzugt ein C_α-H-Atom abstrahiert wird; dagegen ist in sekundären Aminen eine N-H-Abstraktion zu erwarten. Diese Reaktionen führen zu unterschiedlichen Endprodukten (siehe Abb. 12): Primäre Amine werden unter C-N-Spaltung zu Aldehyd und N₂ oxidiert, in sekundären Aminen bleibt die C-N-Bindung erhalten, und es kommt vermutlich durch NO- bzw. NO₂-Addition zur Bildung von Nitrosaminen^[27] bzw. Nitraminen.

Es sei abschließend bemerkt, daß die Reaktionen von O und OH mit Diethylhydroxylamin (DEHA) in Hinblick auf seine potentielle Inhibitorwirkung gegenüber photochemischem Smog^[31, 32] von Bedeutung sind. Eine solche Inhibitorwirkung besteht im Absangen von O und OH, den Kettenträgern der NO/NO₂-Konversion in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 5.4 und Abb. 8).

Wie Filby und Güsten^[31] gezeigt haben, ist die Reaktion von Diethylhydroxylamin mit O-Atomen aber zu langsam, um mit der O/Kohlenwasserstoff-Reaktion zu konkurrieren, wenn nicht bedenklich hohe Konzentrationen des Inhibitors (oberhalb der Geruchsschwelle) in die Atmosphäre versprüht würden. Darüber hinaus sind generelle Bedenken gegen die mögliche Verhinderung von Folgen anthropogener Emissionen (Photosmog) durch zusätzliche Emission von Inhibitoren vorgebracht worden^[33].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Anthropogene Emissionen belasten die Umwelt. Diese Emissionen werden global genügend schnell abgebaut, so

dß mit einem Langzeiteffekt kaum zu rechnen ist. Dies können wir als „Selbstreinigungsvermögen“ der Atmosphäre bezeichnen. Es bleibt jedoch die Frage, wo die Grenzen der Selbstreinigungskapazität der Atmosphäre für einzelne Stoffgruppen liegen. Für CO₂ z. B. ist ein zwar langsames, aber deutlich nachweisbares Ansteigen seiner Konzentration bewiesen. Bei Chlorfluorkohlenwasserstoffen, deren Diskussion wir hier bewußt ausgeklammert haben, ist nach dem gegenwärtigen Stand der sehr vielseitigen und gründlichen Untersuchungen auf lange Sicht nicht auszuschließen, daß diese Stoffe eine geringe Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre verursachen.

Diese möglichen globalen Langzeiteffekte sind sicherlich die Ausnahme und nicht die Regel. Im lokalen und regionalen Bereich existiert jedoch eine deutliche Emissionsbelastung. Was kann dagegen getan werden?

Eine generelle Forderung, die sich sicherlich aber nicht überall realisieren läßt, ist eine Verringerung der emittierten Mengen. Außerdem sind weitere Untersuchungen zum Abbauverhalten und zur ökotoxikologischen Wirkung auch von hier nicht besprochenen anthropogenen Emissionen erforderlich.

Bei den mengenmäßig dominierenden Stoffen und Stoffgruppen der Emissionen ist eine Betrachtung der zeitlichen Entwicklung in den letzten 15 Jahren sehr informativ (Abb. 13). Als Beispiel sind wieder die Verhältnisse in der Bundesrepublik gewählt. Bei NO_x ergibt sich ein deutlicher Anstieg,

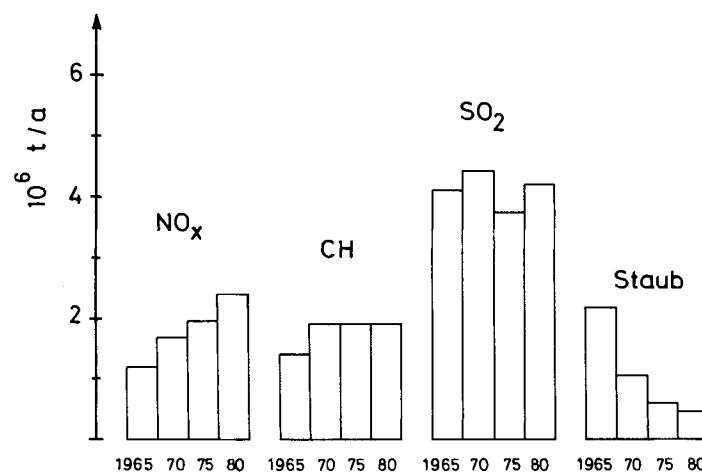


Abb. 13. Entwicklung der Jahresemissionen für NO_x, Kohlenwasserstoffe, SO₂ und Staub in der Bundesrepublik seit 1965: Werte für 1980 geschätzt.

der zurückzuführen ist auf a) die Zunahme der Energieproduktion in konventionellen Kraftwerken und b) die Zunahme des Automobilverkehrs. SO₂ bleibt trotz zunehmender Energieproduktion etwa konstant (bessere Entschwefelung der Brennstoffe und Abgase (Abgaswäsche)). Ebenso bleibt die Kohlenwasserstoff-Emission etwa konstant. Eine deutliche Abnahme ist allein bei den Feststoffemissionen zu verzeichnen; sie geht auf die Verbesserung der elektrostatischen Staubabscheidung in Kohlekraftwerken zurück, aus denen die Hauptmenge der Feststoffemission stammt. Die kritischen Emissionen sind also NO_x und SO₂.

Es sei an dieser Stelle nochmals daran erinnert, daß diese Emissionen vor allem bei der Verbrennung der fossilen Primärenergieträger entstehen, und zwar in Gewichtsmengen um 1%, und daß die weitere Verringerung nicht ohne erheblichen Kostenaufwand erreichbar sein wird. Daß sie tech-

nisch möglich ist, ist unbestritten. In Hinblick auf die Herabsetzung der NO-Emission aus Kraftwerken sei auf die Wirbelschicht- oder Fließbett-Verbrennung^[34] verwiesen, die wegen der weitaus besseren Wärmeübertragung bei niedrigeren Temperaturen arbeiten kann und damit zu wesentlich geringerer NO-Bildung führt. Die Grundlagen dieses Verfahrens wurden vor mehr als 50 Jahren bei der BASF entwickelt; das Verfahren hat aber, abgesehen von seiner technischen Ausarbeitung in Pilotanlagen, noch keinen Eingang in konventionelle Kraftwerke gefunden. Ein weiteres, erst kürzlich von der EXXON patentiertes Verfahren zur Verringerung der NO-Emission in Verbrennungsanlagen ist der Zusatz von NH₃/O₂-Gemischen^[35]. Hierbei beruht die NO-Verminderung auf der schnellen homogenen Gasreaktion



Eine Pilotanlage zur technischen Erprobung dieses Verfahrens existiert seit kurzer Zeit in Japan.

Eingegangen am 28. Juni 1979 [A 287]

- [1] C. E. Junge, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1128 (1978).
- [2] Siehe z. B. G. M. Woodwell, Sci. Am. 238 (1), 34 (1978); Spektrum der Wissenschaft, Erstdition 1978, S. 10, zit. Lit.
- [3] E. R. Robinson, R. C. Robbins in W. Strauss: Air Pollution Control, Part II, Wiley, New York 1972.
- [4] A. C. Stern: Air Pollution, Vol. I, 3. Aufl. Academic Press, New York 1976.
- [5] H. W. Georgii, VDI-Ber. 314, 57 (1978).
- [6] R. D. Cadle, E. R. Allen, Science 167, 243 (1970).
- [7] Umweltgutachten 1978, Unterrichtung durch die Bundesregierung, Drucksache 8/1938, 1978.
- [8] Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone, National Academy of Sciences, Washington 1976; siehe auch J. P. Jesson, Angew. Chem. 89, 507 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 513 (1977).
- [9] Umweltfreundliche Technik, Forschungsbericht T 76-73, Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1976.
- [10] R. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1198 (1978).
- [11] P. Warneck, W. Kippel, G. Moortgat, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1136 (1978).
- [12] J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr.: Photochemistry, Wiley, New York 1966.
- [13] I. M. Campbell: Energy and the Atmosphere, Wiley, London 1977.
- [14] R. D. Penzhorn, W. G. Filby, H. Güsten, Z. Naturforsch. A 29, 1449 (1974).
- [15] S. Jordan, VDI-Ber. 314, 53 (1978).
- [16] P. Fabian, J. A. Pyle, R. J. Wells, Vortrag anlässlich der Bunsentagung 1978, Konstanz.
- [17] J. W. Bottenheim, O. Strausz, IXth Int. Conference on Photochemistry, Cambridge 1978; J. Chang, D. J. Wuebbles, D. D. Davis, J. Geophys. Res., im Druck.
- [18] V. Handwerk, R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1161 (1978).
- [19] R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1172 (1978).
- [20] U. Schurath, H. Seitz, J. Löbel, VDI-Ber. 314, 33 (1978).
- [21] R. A. Cox, S. A. Penkett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68, 1735 (1972).
- [22] S. W. Benson, Chem. Rev. 78, 23 (1978).
- [23] W. H. Schroeder, P. Urone, Environ. Sci. Technol. 12, 545 (1978); R. D. Penzhorn, VDI-Ber. 314, 27 (1978).
- [24] D. H. Ehhalt, A. Volz, A. Khedim, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1136 (1978).
- [25] Siehe z. B. H. W. Biermann, C. Zetsch, F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 633 (1978).
- [26] K. H. Hoyermann, R. Siwert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [27] R. Atkinson, K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer, J. N. Pitts, Adv. Photochem., im Druck.
- [28] R. I. Martinez, R. E. Huie, J. T. Herron, Chem. Phys. Lett. 51, 457 (1977).
- [29] Siehe z. B. J. Heicklen: Atmospheric Chemistry, Academic Press, New York 1976.
- [30] K. Kirchner, R. Vettermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1223 (1978).
- [31] W. G. Filby, H. Güsten, Atmos. Environ. 12, 1563 (1978).
- [32] R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis, J. Heicklen, Atmos. Environ. 8, 1283 (1974).
- [33] T. H. Haugh II, Science 193, 871 (1976); J. Tinker, New Sci. 9, 530 (1976).
- [34] Siehe z. B. W. Jost: Globale Umweltprobleme, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1974; M. Gehring, Dissertation, Universität Göttingen 1971; M. Gehring, K. Hoyermann, M. Schacke, J. Wolfrum, 14th Symposium on Combustion 1972.
- [35] R. K. Lyon, Int. J. Chem. Kinet. 8, 315 (1976); R. K. Lyon, J. P. Longwell, 4th Int. Clean Air Congress, Tokyo 1977; R. K. Lyon, D. Benn, Proceedings of the 17th Symp. (Int.) on Combustion, Leeds 1978.

David Keilins Konzept der Atmungskette und dessen chemiosmotische Konsequenzen (Nobel-Vortrag)^[**]

Von Peter Mitchell^[*]

0. Einleitung

Es war selbstverständlich meine Hoffnung, daß die chemiosmotische Betrachtungsweise des vektoriellen Metabolismus und des biologischen Energietransfers eines Tages allgemein anerkannt würde, und ich habe seit mehr als zwanzig Jahren mein Möglichstes getan, in diesem Sinne zu argumentieren. Aber es wäre vermessnen gewesen zu erwarten, daß es dazu kommt. Natürlich hätte ich auch unrecht haben können. Doch wie auch immer, hat nicht der große Max Planck^[11] gesagt, daß eine neue wissenschaftliche Idee sich weniger durch Überzeugung der Gegner durchsetzt, als vielmehr durch deren schließliches Aussterben? Die Tatsache,

dass das, was als chemiosmotische Hypothese begann, nun als chemiosmotische Theorie anerkannt ist – auf physiologischer, wenn nicht gar biochemischer Ebene – hat mich daher in gleichem Maße mit Überraschung und Freude erfüllt. Diese Gefühle sind um so tiefer, als die fähigsten meiner ehemaligen Gegner noch in der Blüte ihres wissenschaftlichen Lebens stehen.

Ich werde sogleich auf den Unterschied zwischen physiologischer und biochemischer Ebene eingehen, auf denen die chemiosmotische Theorie beim Entwurf sinnvoller Experimente eine große Hilfe war. Zunächst lassen Sie mich jedoch die reiche Frucht der schöpferischen Arbeit und des Wohlwollens von David Keilin würdigen, der einer der größten Biochemiker und – wenigstens in meinen Augen – der gütigste aller Menschen war, und dessen bewundernswert einfache Untersuchungen des Cytochromsystems von Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen^[2] zur grundlegenden Idee des aeroben Energiemetabolismus führten: zum Konzept der

[*] Dr. P. Mitchell
Glynn Research Institute
Bodmin, Cornwall (England)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1979. .. Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.