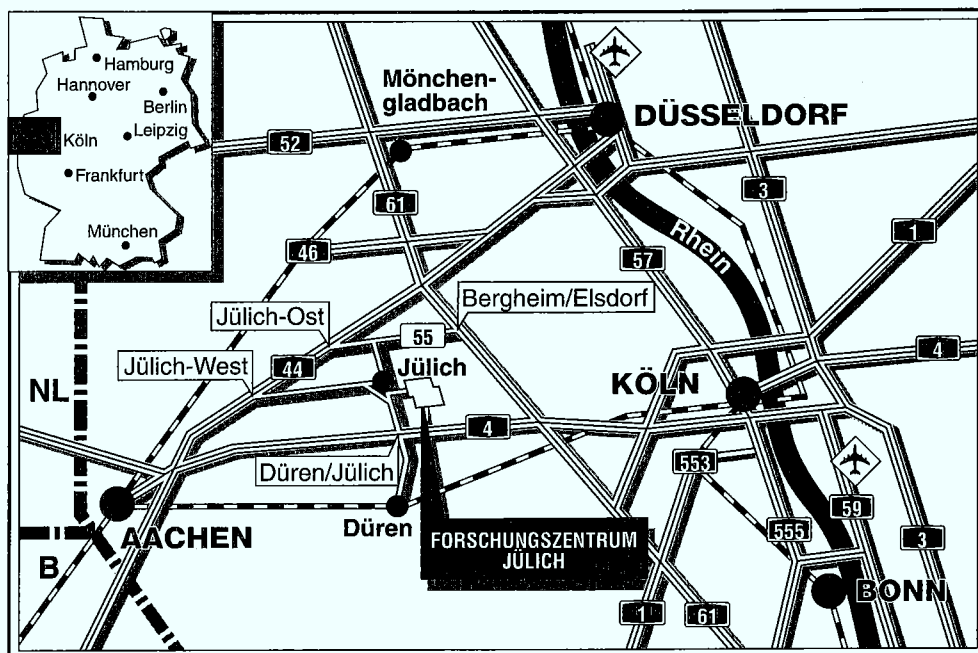


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:
Atmosphärische Chemie*

**Untersuchung der Bildung von salpetriger
Säure durch die heterogene Reaktion
von Stickstoffdioxid an Wasseroberflächen**

Dirk Becker



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3280

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3:

Atmosphärische Chemie Jül-3280

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

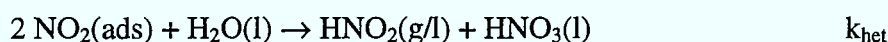
Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Untersuchung der Bildung von salpetriger
Säure durch die heterogene Reaktion
von Stickstoffdioxid an Wasseroberflächen**

Dirk Becker

Zusammenfassung

Die heterogene Aufnahme von gasförmigem Stickstoffdioxid (NO_2) und salpetriger Säure (HNO_2) an wäßrigen Oberflächen wird mit Hilfe einer Wasserstrahl-Technik untersucht. Die Gasphasenkonzentrationsänderung beider Substanzen durch Prozesse an der Wasserstrahloberfläche wird mittels Differentieller Optischer Absorptions-Spektroskopie (DOAS) im ultravioletten Spektralbereich bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse werden verglichen mit einem zweidimensionalen Transport- und Chemie-Simulationsmodell in Gas- und Flüssigphase. Da die Modellrechnungen, die nur homogene Reaktionen berücksichtigen, nicht in der Lage sind, die experimentellen Ergebnisse zu erklären, wird zusätzlich eine Oberflächenreaktion in Betracht gezogen:



Aus den Experimenten zu verschiedenen NO_2 -Konzentrationen läßt sich bezüglich des NO_2 -Aufnahmeprozesses eine Ordnung von 1.76 ± 0.07 in NO_2 bei einer Wasserstrahltemperatur von 278 K bestimmen. Mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors $\beta = [\text{NO}_{2,\text{ads}}] / [\text{NO}_{2,\text{gas}}]$ (in cm) kann in den Simulationsrechnungen eine Oberflächenreaktionsrate $R_{\text{het}} = k_{\text{het}} [\text{NO}_{2,\text{ads}}]^2 = k_{\text{het}} \beta^2 [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2$ (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) mit einer heterogenen Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{het}} \beta^2 = (4.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-16} \text{cm}^4 \text{s}^{-1}$ angepaßt werden, die zu guter Übereinstimmung von Experiment- und Modellergebnissen führt. Mögliche Reaktionsmechanismen werden vorgestellt und diskutiert. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß ein Anteil von $30 \pm 12 \%$ des auf der Oberfläche gebildeten HNO_2 in die Gasphase desorbiert.

Die Bedeutung der untersuchten Oberflächenreaktion für die Chemie der Atmosphäre wird mit Hilfe eines Box-Simulationsmodells abgeschätzt. Neben einer vereinfachten NO_x -Chemie berücksichtigt das Modell Tropfengrößenverteilungen verschiedener Wolkenformen, an deren Oberflächen NO_2 -Moleküle reagieren können. Die in Feldexperimenten beobachtete nächtliche Produktion gasförmiger salpetriger Säure kann mit Hilfe der vorgestellten heterogenen Reaktion unter bestimmten Bedingungen erklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Stickoxid-Chemie in der Troposphäre	1
1.1.1. Stickoxid-Tagchemie	1
1.1.2. Stickoxid-Nachtchemie	4
1.2. Einfluß der heterogenen Chemie	5
2. Experimenteller Aufbau	8
2.1. Der Wasserstrahl	9
2.2. Das Gasgemisch	10
2.3. Die Spektroskopieeinheit	12
2.3.1. Grundlagen der DOAS-Spektroskopie	12
2.3.2. Spektroskopischer Aufbau	14
2.3.3. Spektrenaufnahme und -auswertung	16
2.4. Ionenchromatographischer Nitrit- und Nitrat-Nachweis	18
3. Experimentdurchführung und Meßergebnisse	20
3.1. Experimentvorbereitung	20
3.2. Experimentablauf	21
3.3. Auswertung einer Meßreihe	22
3.4. Meßergebnisse	24
3.4.1. Variation der NO_2 -Gasphasenkonzentration	26
3.4.2. Variation der Temperatur und des pH-Werts des Strahlwassers	27
3.4.3. Variation der Strahllänge und -geschwindigkeit	29
3.4.4. Experimente unter Zugabe von NO	30
3.4.5. Meßergebnisse für HNO_2	31
3.4.6. Bestimmung der Massenbilanz	34
4. Auswertung der Meßergebnisse	35
4.1. Die numerische Simulation	35
4.1.1. Geometrie und Schrittweiten	35
4.1.2. Transportprozesse	36
4.1.2.1. Diffusion und Konvektion	36
4.1.2.2. Transport durch die heterogene Grenzschicht	39

4.1.3. Homogene chemische Reaktionen	41
4.1.4. Prozesse an der Wasseroberfläche	42
4.1.4.1. Adsorption, Desorption und Diffusion	42
4.1.4.2. Oberflächenreaktion	49
4.1.4.3. Simulation einer heterogenen Reaktion	50
4.2. Modell-Experiment-Vergleich.....	51
4.2.1. Vergleich für NO_2	51
4.2.2. Vergleich für HNO_2	54
5. Diskussion der Ergebnisse.....	57
5.1. Analyse bezüglich NO_2	57
5.1.1. Homogene Chemie	58
5.1.2. Heterogene Chemie	62
5.1.3. Einfluß von NO	68
5.2. Analyse bezüglich HNO_2	69
5.2.1. Produktion durch Wandreaktionen.....	69
5.2.2. Heterogene Produktion von HNO_2	70
5.2.3. Abschätzung des Akkommodationskoeffizienten.....	72
6. Atmosphärische Relevanz der heterogenen Reaktion.....	75
6.1. Beschreibung des Box-Simulationsmodells.....	75
6.1.1. Wolkenverteilungen.....	75
6.1.2. Chemie und Transportprozesse	77
6.1.3. Quellen und Konzentrationen.....	81
6.2. Ergebnisse des Box-Simulationsmodells	82
6.3. Diskussion und Literaturvergleich	87
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	90
Anhang	92
A) Die gezielte Befeuchtung des Gasgemisches.....	92
B) Simulationsrechnung zum Wasserstrahlexperiment	93
C) Box-Simulationsrechnung	105
Literaturverzeichnis.....	114

1. Einleitung

1.1. Stickoxid-Chemie in der Troposphäre

Die Stickoxide nehmen eine Schlüsselrolle in der atmosphärischen Chemie ein, weil sie einen bedeutenden Einfluß auf die Konzentrationen einiger wichtiger Spurenstoffe ausüben. So steuern Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), die zu NO_x zusammengefaßt werden, die troposphärische Produktion von Ozon (O₃), was - bestimmte Wetterlagen (z.B. Inversion in Verbindung mit intensiver Sonneneinstrahlung) vorausgesetzt - zu dem bekannten Phänomen Sommersmog führen kann. Außerdem kontrollieren Stickoxide die Konzentration des hochreaktiven Hydroxyl-Radikals (OH) und beeinflussen so die atmosphärische Oxidationskapazität, d.h. die Fähigkeit, Schadstoffe zu oxidieren und diese aus der Atmosphäre zu entfernen [Ehhalt et al. 1992]. Aufgrund der unterschiedlichen ablaufenden Prozesse kann die Chemie der Stickoxide in Tag- und Nachtchemie unterteilt werden.

1.1.1. Stickoxid-Tagchemie

In Abb. 1.1a ist die Tagchemie der Stickoxide schematisch dargestellt. NO_x gelangt in Form von NO in die Atmosphäre. Als bodengebundene NO-Quellen sind neben der Biomassenverbrennung und Emissionen aus dem Boden durch mikrobielle Prozesse vor allem die Verbrennung fossiler Brennstoffe in Kraftwerken und im Straßenverkehr von Bedeutung. In der freien Troposphäre entsteht NO durch die Produktion in Blitzen, den Flugverkehr, den Stratosphäreneintrag und die NH₃-Oxidation.

NO reagiert mit O₃ (R1) unter Bildung von NO₂.



Die Reaktionen von NO mit dem Wasserstoff-Peroxy-Radikal HO₂ (R2) bzw. organischen Peroxy-Radikalen (R3) tragen ebenfalls - besonders in verschmutzten Gebieten - signifikant zur Oxidation von NO bei [Ehhalt/Drummond 1982].



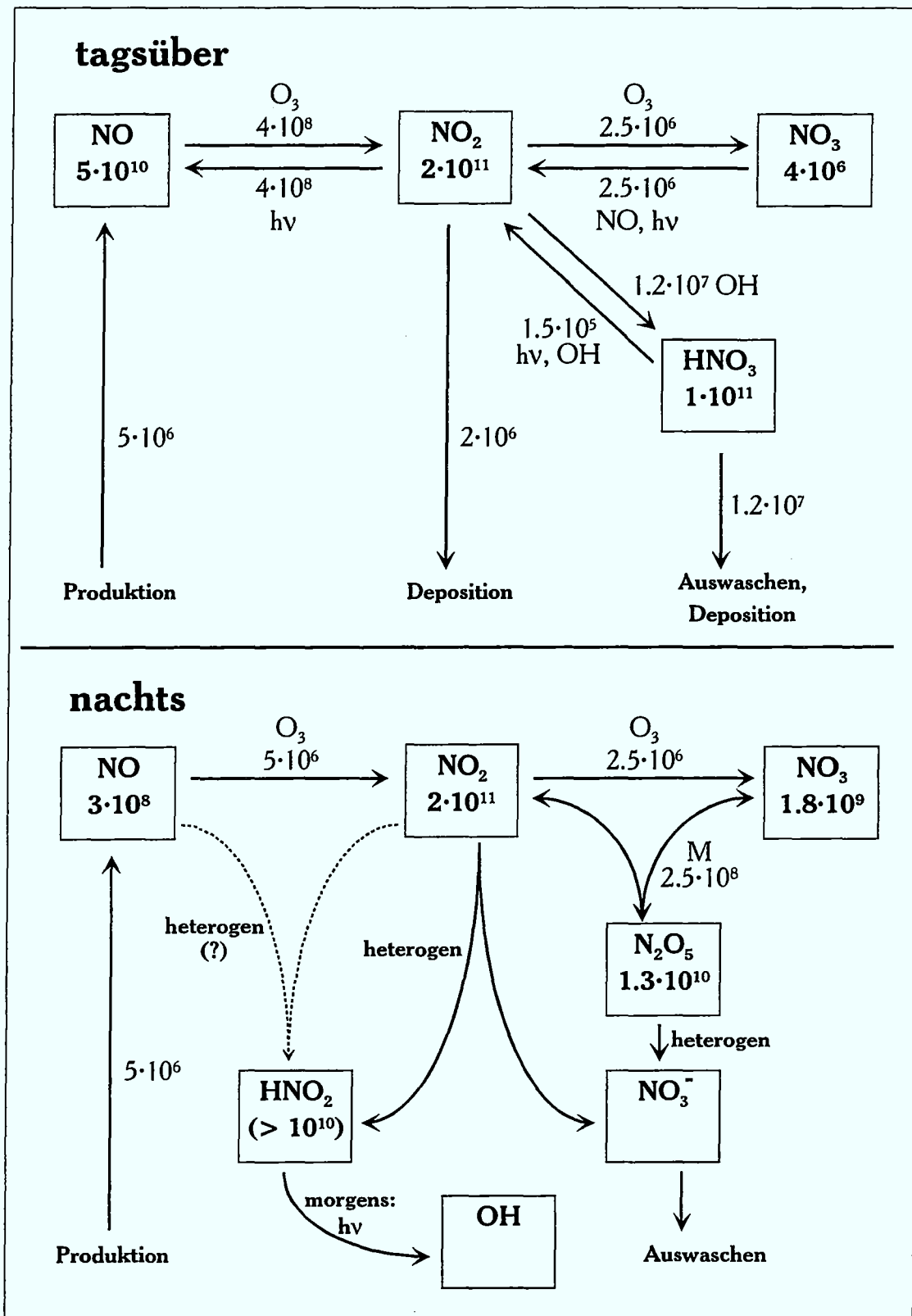


Abb. 1.1 Schematische Darstellung der NO_x-Tag- und -Nachtchemie. Die Konzentrationen sind in cm³, die Umsätze in cm³ s⁻¹ angegeben. Die Szenarien wurden für folgende Bedingungen aufgestellt: [O₃] = 20 ppb, [NO₂] = 8 ppb und [OH] = 10⁶ cm⁻³ (tagsüber). Die zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten sind Atkinson et al. [1992] entnommen. Während die Tagchemie von photochemischen Prozessen geprägt ist, gewinnen nachts insbesondere heterogene Prozesse an Bedeutung.



Durch (R2) und (R3) gebildetes NO_2 wird tagsüber durch Sonneneinstrahlung photolysiert (R4) und bildet auf diesem Weg NO zurück.



Innerhalb von 2 - 5 Minuten stellt sich in Abhängigkeit von der Sonneneinstrahlung ein photostationäres Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 ein [Ehhalt/Drummond 1982]. Dies ist der Grund dafür, daß beide Moleküle zu $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$ zusammengefaßt werden. Bei der NO_2 -Photolyse (R4) wird ein Sauerstoffatom produziert, das sofort mit O_2 unter der Bildung von O_3 rekombiniert:



Dieses Ozon-Molekül wird wieder verbraucht, wenn das gleichzeitig entstandene NO -Molekül über die Reaktion (R1) zu NO_2 oxidiert wird. Jedoch sorgen die mit (R1) konkurrierenden Reaktionen (R2) und (R3) dafür, daß die Anwesenheit von NO_x zu einer effektiven Netto-Ozonproduktion führen kann [Mégie 1991, Röth 1994].

Tagsüber ist die Oxidation von NO_2 (R6) zu Stickstofftrioxid (NO_3) von untergeordneter Bedeutung, da die Photolyse (R7/R8) von NO_3 innerhalb einiger Sekunden abläuft [Wayne 1991], so daß sich nur sehr geringe NO_3 -Konzentrationen aufbauen [Ehhalt 1987]. Reaktion (R9) von NO_3 mit NO trägt zur weiteren Verkürzung der NO_3 -Lebensdauer bei.



Während des Tages stellt die Reaktion von NO_2 mit OH (R10) den wichtigsten chemischen Abbaupfad von Stickoxiden dar:



Das OH -Radikal ist das bedeutendste atmosphärische Molekül für die Oxidation von Spurengasen wie Methan (CH_4) und Kohlenmonoxid (CO). Das dabei entstehende HO_2 wird in verschmutzten Gebieten durch die Reaktion (R2) mit NO wieder zu OH rezykliert. Hingegen

bewirkt die Reaktion (R10) die endgültige Entfernung des OH-Radikals aus diesem Zyklus und damit aus der Atmosphäre. In verschmutzter Luft stellt (R10) den wichtigsten atmosphärischen Abbaumechanismus für OH-Radikale dar [Ehhalt 1987]. Daran wird die wichtige Kontrollfunktion deutlich, die NO_x auf die OH-Konzentration ausübt.

Die trockene oder feuchte Deposition der bei der Reaktion (R10) entstehenden Salpetersäure (HNO_3) führt zur Entfernung der Stickstoffkomponenten aus der Atmosphäre. HNO_3 spielt als starke Säure eine wichtige Rolle als Mitverursacher des sauren Regens, da es aufgrund seiner sehr hohen physikalischen Löslichkeit in Wolkentropfen aufgenommen wird und nachfolgend dissoziiert (R11).



1.1.2. Stickoxid-Nachtchemie

Der wesentliche Unterschied zwischen der Tag- und der Nachtchemie besteht darin, daß nachts weder Photolyse noch photochemische Prozesse stattfinden, da die Initiierung durch Sonnenlicht ausbleibt. Spurenstoffe, die photolytisch produziert werden wie z.B. das OH-Radikal, weisen nachts vernachlässigbar niedrige Konzentrationen auf und sind daher für chemische Prozesse praktisch unbedeutend.

Abb. 1.1b zeigt schematisch die Stickoxid-Nachtchemie. NO wird nachts über Reaktion (R1) zu NO_2 oxidiert. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, daß NO_2 photolytisch NO zurückbildet. Daher stellt sich das Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 nicht ein und in Abwesenheit lokaler NO-Quellen findet sich nachts kein NO mehr in der Atmosphäre.

Das Ausbleiben der Photolyse von NO_3 sorgt nachts für das Auftreten meßbarer Konzentrationen von NO_3 , das über Reaktion (R6) aus NO_2 gebildet wird. NO_3 besitzt aufgrund seiner hohen Reaktivität während der Nacht besondere Bedeutung als wichtiges atmosphärisches Oxidationspotential. NO_2 und NO_3 stehen mit Distickstoffpentoxid (N_2O_5) in einem sich innerhalb von Sekunden [Ehhalt/Drummond 1982] einstellenden Gleichgewicht:



Das bei der Reaktion (R12) entstehende N_2O_5 setzt sich sehr effektiv an atmosphärischen Oberflächen zu HNO_3 um. Heterogene Umwandlungen wie diese sind Gegenstand des folgenden Abschnitts.

1.2. Einfluß der heterogenen Chemie

In der atmosphärischen Chemie bezeichnen heterogene Prozesse Wechselwirkungen zwischen Gasphasenmolekülen und festen oder flüssigen Oberflächen. Zu diesen Prozessen zählen sowohl die Aufnahme von Gasmolekülen in die flüssige Phase als auch die Reaktion von Gasen an festen oder flüssigen Oberflächen. Solche oberflächenkatalysierten Reaktionen sind gegenüber den reinen homogenen Reaktionen in Gas- oder Flüssigphase oftmals energetisch begünstigt, was z.B. von der Ausrichtung der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle abhängig sein kann. Relevante atmosphärische Oberflächen werden durch Wolkentropfen, Aerosole und Eispartikel zur Verfügung gestellt. Eine wichtige Rolle können heterogene Reaktionen nachts und im Polarwinter spielen, wenn die Konzentrationen reaktiver Radikale aufgrund fehlender Photolyse niedrig sind.

Der Einfluß heterogener Prozesse auf die stratosphärische Chemie wird seit einigen Jahren intensiv erforscht, da durch die Reaktion von Reservoirgasen (wie z.B. Chlornitrat ClONO_2) an den Oberflächen von Eispartikeln polarer Stratosphärenwolken hochreaktive Chlorverbindungen reaktiviert werden, die für die Entstehung des sogenannten Ozonlochs verantwortlich gemacht werden [Turco et al. 1993, Toon/Tolbert 1995].

Auch in der Troposphäre gibt es Hinweise auf das Auftreten heterogener Reaktionen: Während in Nächten mit geringer relativer Luftfeuchte (< 50%) die Konzentration von NO_3 bis zu seiner photolytischen Zerstörung am frühen Morgen stetig ansteigt, sorgt eine Zunahme der Luftfeuchte für den Abbau der NO_3 -Konzentration [Platt et al. 1981] innerhalb weniger Stunden. Die Autoren deuten dies damit, daß Ammoniumnitrat-Aerosole ab einer Luftfeuchte von etwa 60% als Kondensationskeime dienen und sich mit einem Flüssigkeitsfilm über-

ziehen. An den Oberflächen dieser Aerosole wird N_2O_5 zunächst adsorbiert, um dann heterogen zu HNO_3 zu reagieren (R13).



Diese Reaktion stellt den wichtigsten Abbaupfad für Stickoxide während der Nacht dar.

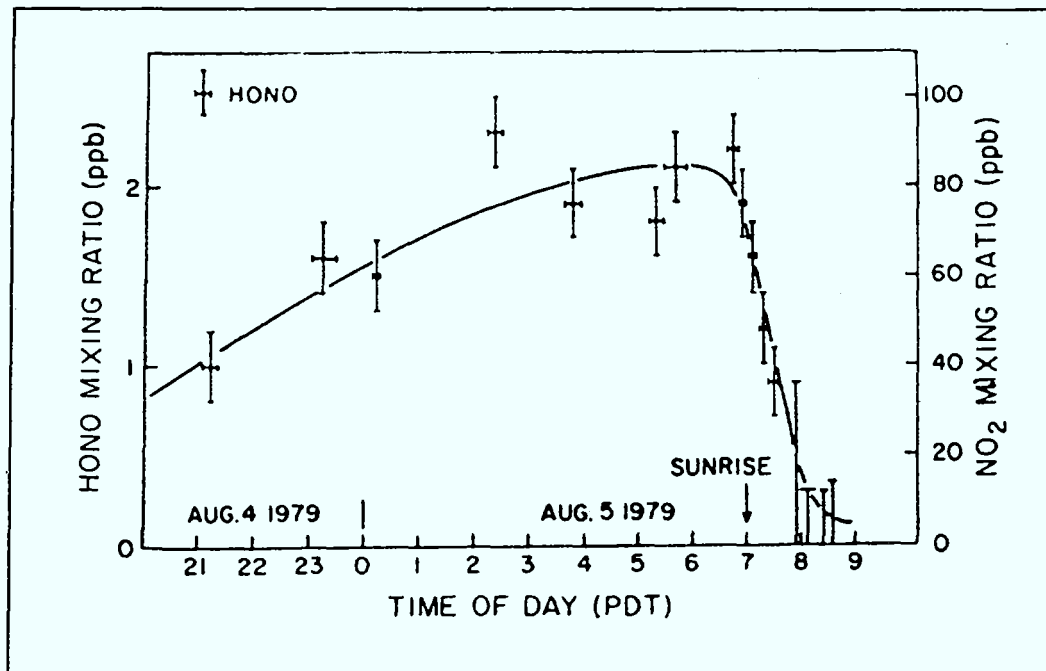
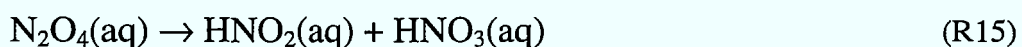


Abb. 1.2 Nächtliches HNO_2 -Konzentrationsprofil in Riverside/Kalifornien [Platt 1986]

Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein heterogener Reaktionen in der Troposphäre findet sich in dem nächtlichen Auftreten hoher Konzentrationen von salpetriger Säure (HNO_2) in Stadtnähe. In Feldexperimenten wurden nachts HNO_2 -Mischungsverhältnisse von typischerweise 1 bis 3 ppb gemessen (Platt et al. [1980] (Abb. 1.2), Harrison/Kitto [1994], Heikes/Thompson [1983]). Spitzenwerte von 8 ppb [Harris et al. 1982] oder 15 ppb [Appel et al. 1990] können in städtischen Gebieten auftreten. Die bekannten Gasphasenreaktionen sind jedoch viel zu langsam, um solch hohe Konzentrationen erklären zu können. Ebenso wenig kann die Umsetzung von NO oder NO_2 zu HNO_2 in der flüssigen Phase (in (R14/R15) am Beispiel des NO_2 skizziert) aufgrund der geringen physikalischen Löslichkeit von NO und NO_2 als Erklärung dienen [Platt 1986].



Gemäß der neueren Literatur (Calvert et al. [1994], Harrison/Kitto [1994], Notholt et al. [1992]) gilt es als gesichert, daß die heterogene Umwandlung von NO_2 und NO an der Oberfläche von Wolkentropfen oder Aerosolen (R16/17) als bedeutende nächtliche HNO_2 -Quelle dient. Jedoch ist bisher keine quantitative experimentelle Untersuchung dieser heterogenen Prozesse durchgeführt worden.

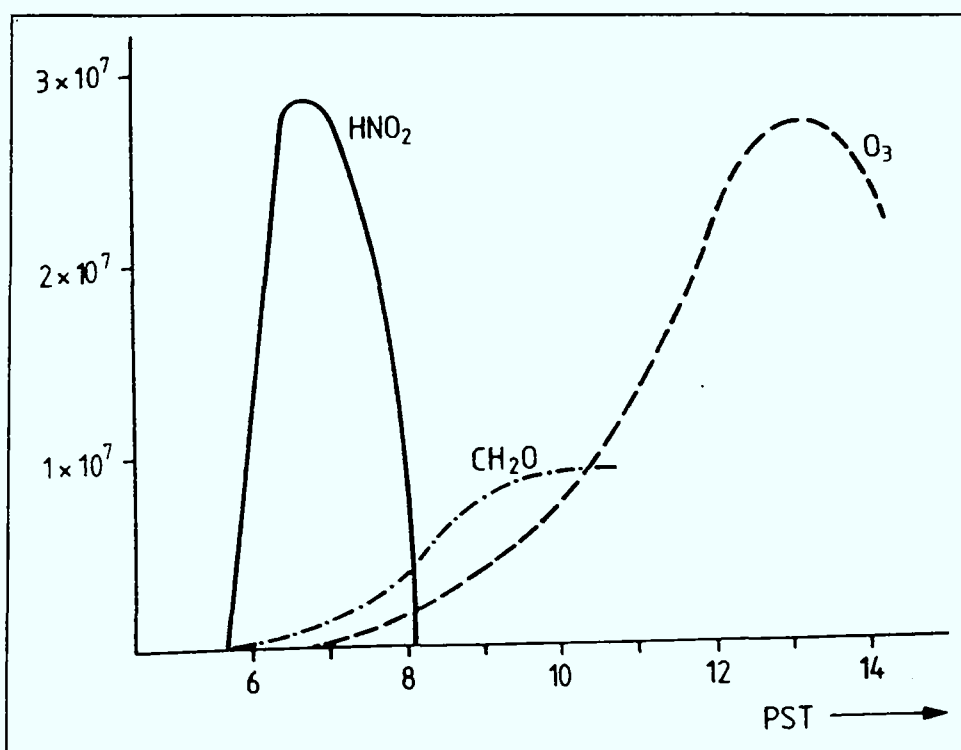
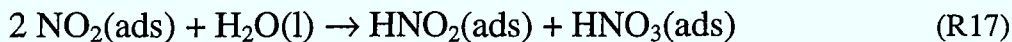
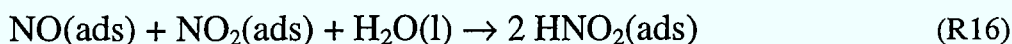


Abb. 1.3 Vergleich von berechneten OH-Bildungsraten in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ für HNO_2 , Formaldehyd (CH_2O) und Ozon (O_3). [Platt 1986]

Die besondere Bedeutung hoher HNO_2 -Konzentrationen am frühen Morgen besteht in einem effizienten Beitrag zur OH-Bildung mit Sonnenaufgang durch (R18), die in den frühen Morgenstunden die wichtigste OH-Quelle darstellen kann (Abb. 1.3).



Die vorliegende Arbeit richtet ihr Hauptaugenmerk auf die Untersuchung der heterogenen Reaktion (R17) und die quantitative Bestimmung der heterogenen Reaktionskonstante.

2. Experimenteller Aufbau

Um Prozesse an wäßrigen Oberflächen quantitativ zu untersuchen, wurde ein Wasserstrahl-experiment (Abb. 2.1.) entwickelt, das in Mertes [1992] ausführlich beschrieben ist und auf Kirchner et al. [1990] zurückgeht. Ziel dieses Experimentes ist es, die Wechselwirkungen eines NO_2 -haltigen Gasgemisches mit der Oberfläche eines Mikro-Wasserstrahls zu untersuchen. Der Kontakt zwischen Gas und Wasserstrahl wird in einem thermostatisierten Strömungsreaktor hergestellt. Die Analyse der Gasphasenkonzentrationsänderungen durch den Wasserstrahl wird mit Hilfe eines UV-Spektrographen vorgenommen, während Strahlwasserproben ionenchromatographisch ausgewertet werden. Eine Interpretation der kompletten Meßergebnisse ermöglicht es, Aussagen über die Vollständigkeit der Massenbilanz zu machen.

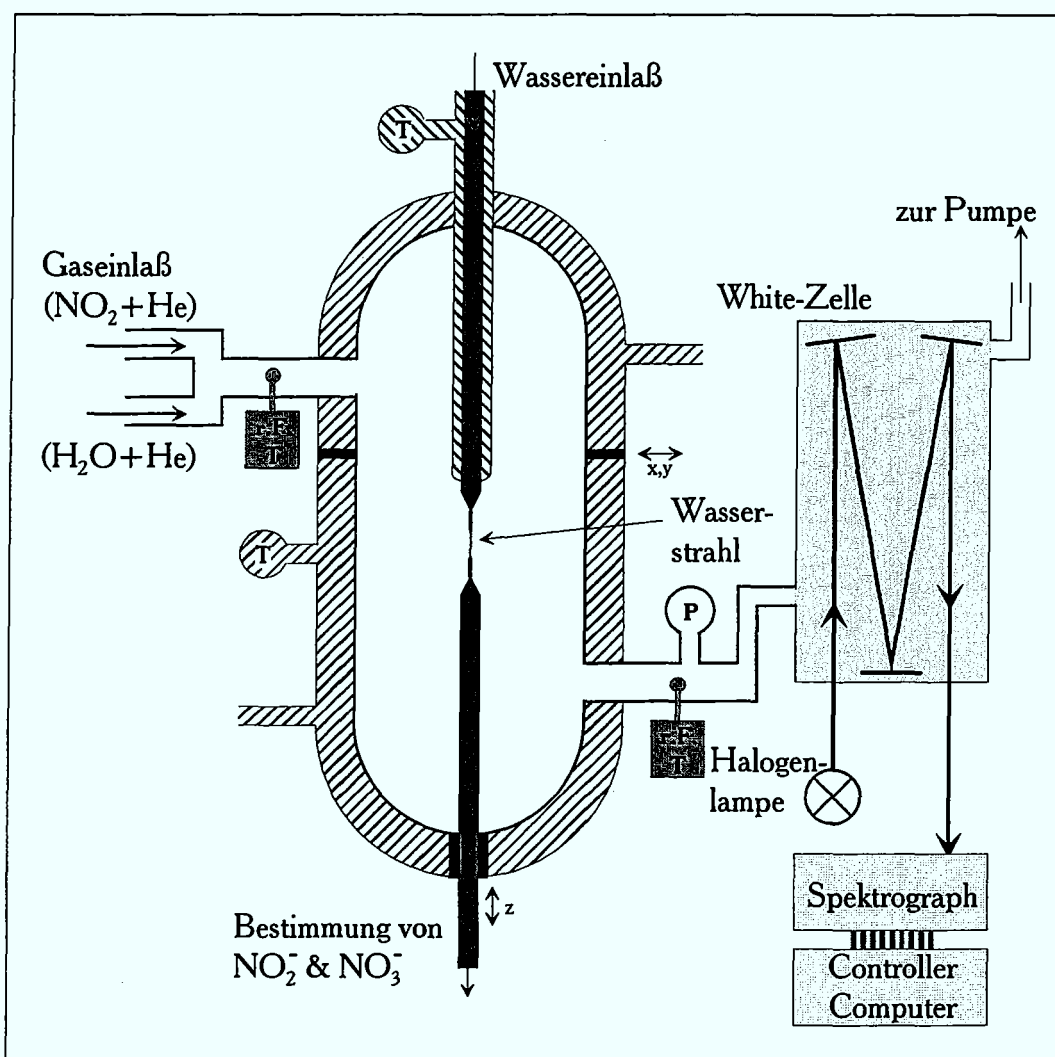


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Apparatur. Genauere Angaben finden sich im Text.

2.1. Der Wasserstrahl

Die Abbildung 2.2 verdeutlicht den Weg des Strahlwassers durch die Apparatur. Als

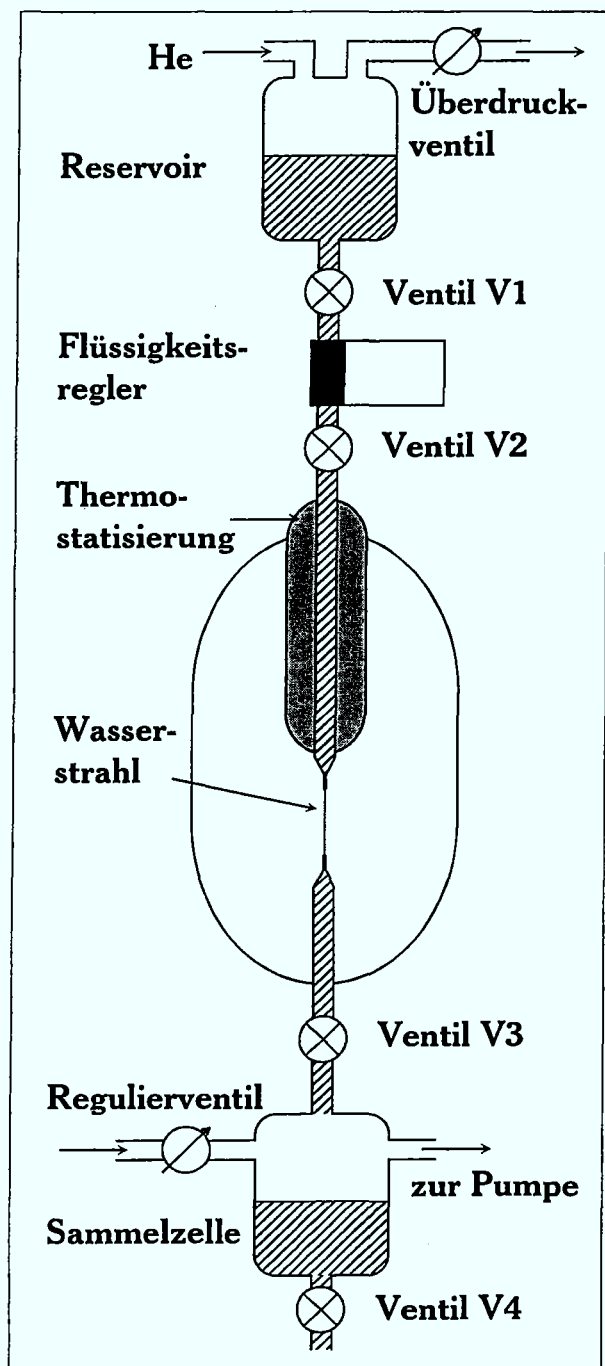


Abb. 2.2 Der Weg des Strahlwassers durch die Apparatur (Schematische Darstellung).

möglichst reines und entionisiertes Wasser wird milli-Q-Wasser verwendet, welches sich in einem 1.6 l fassenden Reservoirbehälter in einer Helium-Atmosphäre befindet. Zum Betrieb des an das Reservoir angeschlossenen Flüssigkeitsdurchflußreglers wird ein Überdruck von 1.5 bis 2 bar im Reservoirbehälter benötigt. Ein Überdruckventil verhindert ein Überschreiten des Maximaldrucks. Das Wasser im Reservoir wird zu Beginn jedes Meßtages entgast, um das Auftreten von Luftblasen in den Wasserleitungen zu vermeiden. Aus demselben Grund findet Helium zum Aufbau des Überdrucks Verwendung, dessen Löslichkeit mit einer Henry-Konstante von $H_{\text{He}} = 3.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ [Matheson 1980] deutlich geringer ist als die Löslichkeit des schon schwer löslichen Stickstoffs N_2 mit $H_{\text{N}_2} = 6.21 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ [Matheson 1980].

Mit Hilfe des Flüssigkeitsreglers kann ein Wasserfluß F_{jet} im Bereich bis zu 8 ml min^{-1} stufenlos mit einer Präzision von 0.02 ml min^{-1} eingestellt werden. Um eine konstante und definierte Strahltemperatur zu gewährleisten, passiert das Strahlwasser

eine doppelwandige Zuleitung, in der es thermostatisiert wird. Ein Temperaturfühler kontrolliert die Wassertemperatur auf 0.2°C genau. Am sich verjüngenden Ende dieser

Zuleitung ist innerhalb des Reaktors eine Glaskapillare eingeklebt, aus der der Wasserstrahl austritt. Aufgrund der geometrischen Eigenschaften dieser Kapillare (Innendurchmesser 100 μm und Länge 6 mm) ist der Wasserfluß für einen praktikablen Betrieb auf einen Bereich von 1.2 bis 4 ml min^{-1} begrenzt. Mit dem Strahlradius r_{jet} erhält man die mittlere Strahlgeschwindigkeit v_{jet} :

$$v_{\text{jet}} = \frac{F_{\text{jet}}}{\pi r_{\text{jet}}^2} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Mit Hilfe einer zweiten Glaskapillare (Innendurchmesser 150 μm und Länge 8 mm) wird das Strahlwasser aufgefangen und durch ein Glasrohr, in das die Kapillare eingeklebt ist, in eine Sammelzelle abgeführt. Damit das gesamte Strahlwasser von der Auffangkapillare aufgenommen wird, ist nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille aufgrund des geringen Kapillareninnendurchmessers eine Druckdifferenz zwischen Reaktor und Sammelzelle vonnöten:

$$\Delta p = \frac{8 \eta l_A F_{\text{jet}}}{\pi r_A^4} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

In (Gl. 2.2) bezeichnen l_A und r_A Länge und Radius der Auffangkapillare sowie η die Viskosität des Wassers. Die Untergrenze des Drucks in der Sammelzelle ist durch den Wasserdampfpartialdruck vorgegeben und kann durch Kühlung der Sammelzelle entsprechend verringert werden.

Zum Betrieb des Wasserstrahls ist es nötig, daß die beiden Kapillaren geometrisch exakt übereinander justiert sind. Hierzu ist der doppelwandige Reaktor mit einem Planschliff versehen. Die Reaktorkuppel, mit der die Austrittskapillare fest verbunden ist, kann mit Hilfe zweier Mikrometerschrauben horizontal verschoben werden. Die Strahllänge ist über einen Bereich von 2 bis 8 mm stufenlos verstellbar, da das Glasrohr, in das die Auffangkapillare eingeklebt ist, in einem Rundschliff im unteren Teil des Reaktors eingefast ist und mit Hilfe einer Mikrometerschraube vertikal verschoben werden kann. Durch ein Fernrohr wird die Strahllänge mit einer Genauigkeit von 0.1 mm bestimmt.

2.2. Das Gasgemisch

Das Gasgemisch setzt sich aus NO_2 und Helium als Trägergas zusammen. NO_2 stammt aus einer He- NO_2 -Mischgasflasche (Messer Griesheim) mit einem NO_2 -Anteil (Reinheit 1.8) von

1 %. Helium (Reinheit 4.6) findet als Trägergas Verwendung, da die Diffusion in He deutlich schneller ist als in anderen Inertgasen (Mertes [1992]). Gasflußregler dienen zur Dosierung der erforderlichen Flüsse.

Zur Vermeidung von Evaporation bzw. Kondensation am Wasserstrahl, was zu einer gerichteten Bewegung der Wassermoleküle vom Strahl weg oder zum Strahl hin führen würde, wird ein Teil des Trägergases in einem thermostatisierten Sättiger gezielt befeuchtet. Es wird ein Wasserdampfdruck im Reaktor benötigt, der dem Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei der Strahltemperatur T_{jet} entspricht. $p_{\text{H}_2\text{O}}$ läßt sich aus Tabellenwerken ablesen oder nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnen, wobei $p_0 = 611 \text{ Pa}$ den Wasserdampfpartialdruck bei $T_0 = 273.16 \text{ K}$ bezeichnet (Verdampfungswärme V und Gaskonstante R):

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_0 e^{\frac{V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\text{jet}}} \right)} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Der Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O},\text{S}}$, der sich im Sättiger einstellt, ergibt sich nach Gl. 2.3 aus der Temperatur T_{S} des Sättigers. p_{R} bezeichnet den Druck im Reaktor. Der Anteil x des Gasstromes, der zur Befeuchtung durch den Sättiger geleitet werden muß, damit sich im Reaktor der Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ einstellt, beträgt (s. Anhang A - Gl. A.5):

$$x = \frac{\frac{p_{\text{R}}}{p_{\text{H}_2\text{O},\text{S}}} - 1}{\frac{p_{\text{R}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} - 1} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Der befeuchtete Anteil des Gasstroms wird dem NO_2 -He-Gemisch erst kurz vor dem Eintritt in den Reaktor zugemischt, um möglichst wenig Wechselwirkungen zwischen NO_2 und dem Wasserdampf vor dem Kontakt mit dem Wasserstrahl in Kauf nehmen zu müssen. Die relative Feuchte (r.F.) des Gases wird vor und hinter dem Reaktor mit Hilfe von Feuchtesensoren (Vaisala) kontrolliert, um Evaporation oder Kondensation, die sich in einer Änderung der relativen Feuchte äußern, detektieren zu können. Außerdem befindet sich im Gasgemisch HNO_2 als heterogenes Folgeprodukt der Wechselwirkung von NO_2 und H_2O an den Reaktor- und Zuleitungswänden.

Um die Diffusionsgeschwindigkeit, die dem Druck umgekehrt proportional ist, zu erhöhen, wird im Reaktor unter reduziertem Druck gearbeitet. So ist es möglich, schnelle Prozesse, die unter Atmosphärendruck diffusionskontrolliert ablaufen, untersuchen zu können. Nach dem

Kontakt mit der Wasserstrahloberfläche wird das Gas in eine Vielfachreflexionszelle zur optischen Detektion geleitet.

2.3. Die Spektroskopieeinheit

Der Einfluß der Wasserstrahloberfläche auf die Gasphasenkonzentrationen von NO_2 und HNO_2 wird mittels differentieller optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) im ultravioletten Spektralbereich untersucht.

2.3.1. Grundlagen der DOAS-Spektroskopie

Absorptionsspektroskopie basiert auf dem Gesetz von Lambert-Beer, das die Intensitätsabnahme eines optischen Signals entlang eines Lichtwegs L durch ein absorbierendes Medium beschreibt:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sigma(\lambda)LC_g} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

($\sigma(\lambda)$: Absorptionsquerschnitt ; C_g : mittlere Konzentration des absorbierenden Gases entlang des Lichtwegs ; $I_0(\lambda)$: Intensität der Lichtquelle).

Als wichtige Größe läßt sich die optische Dichte D definieren (Gl. 2.6):

$$D = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sigma(\lambda)LC_g. \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Die Aufnahme eines I_0 -Spektrums ist nur zu Beginn und am Ende eines Meßtages möglich, was beim Auftreten von zeitlichen Schwankungen der Lampenintensität zu einer fehlerhaften Bestimmung der optischen Dichte führt. Um diesen Fehler zu minimieren und unempfindlich gegenüber Intensitätsschwankungen der Lampe zu sein, findet eine differentielle Meßmethode, deren Prinzip in Abb. 2.3. illustriert ist, Verwendung. In diesem Fall wird eine differentielle optische Dichte D' (Gl. 2.7) bestimmt, mit der man unter Zuhilfenahme eines der Literatur entnommenen differentiellen Absorptionsquerschnittes σ' die Konzentration des Spurengases berechnen kann. Dabei bezeichnen I_0' die auf die Linienmitte λ_1 bezogene Interpolations-

tion der beiden Intensitäten $I(\lambda_2)$ und $I(\lambda_3)$ im Randbereich der Absorptionslinie und σ_0' sowie D_0' die analoge Interpolation von $\sigma(\lambda_2)$ und $\sigma(\lambda_3)$ bzw. $D(\lambda_2)$ und $D(\lambda_3)$.

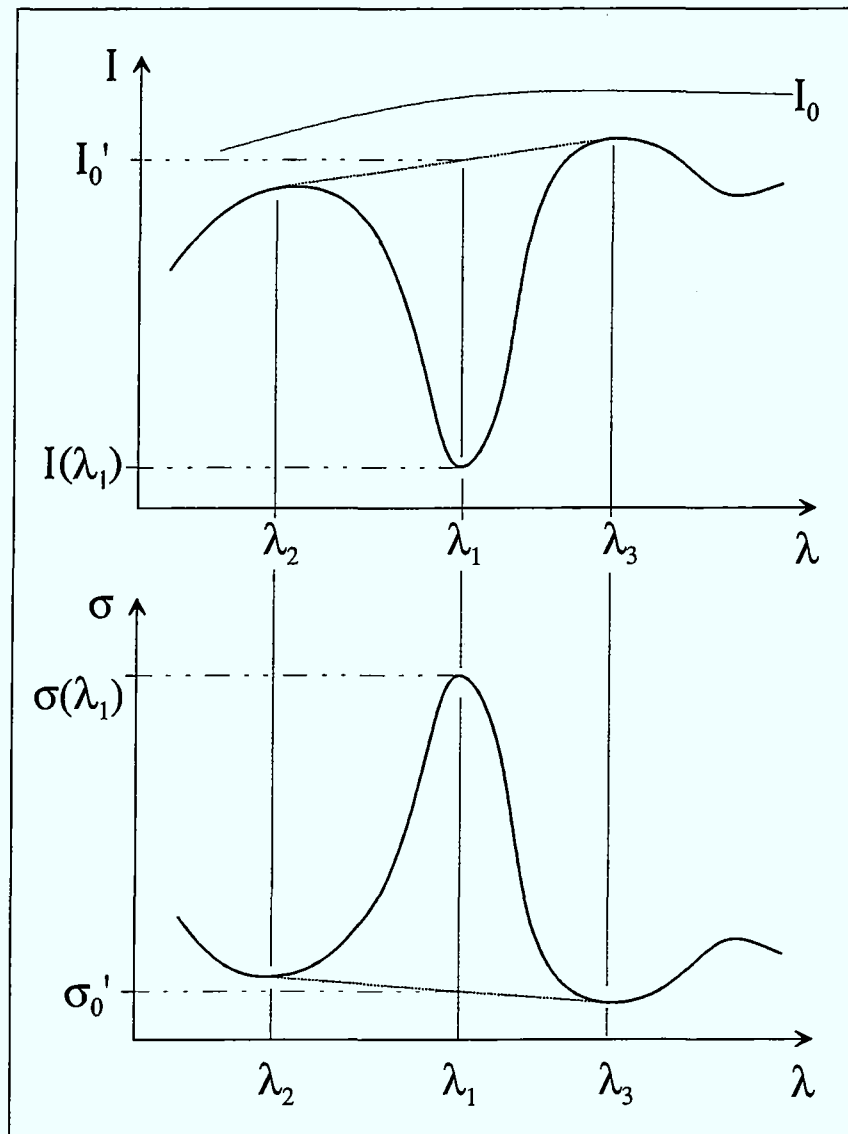


Abb. 2.3 Illustration der zur Herleitung der differentiellen optischen Dichte D' benötigten Größen. Oben: Intensitätsspektrum $I(\lambda)$ - unten: Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda)$.

$$D' = \sigma' LC_g = (\sigma(\lambda_1) - \sigma_0') LC_g = D(\lambda_1) - D_0'$$

(Gl. 2.7)

$$= \ln \frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} - \ln \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0'} = \ln \frac{I_0'}{I(\lambda_1)}$$

Die Unabhängigkeit der differentiellen optischen Dichte D' von der Lampenintensität wird anhand dieser Ableitung deutlich. Dies gilt, solange Intensitätsschwankungen sich auf das ganze Spektrum gleichartig auswirken. Unterschiedlich starke Intensitätschwankungen in verschiedenen Regionen des Spektrums können die Bestimmung von D' beeinflussen.

2.3.2. Spektroskopischer Aufbau

Der Aufbau des optischen Nachweissystems ist in Abb. 2.4. dargestellt. Alle verwendeten Linsen bestehen aus Suprasil und alle Spiegel sind aluminiumbeschichtet. Zur optischen Untersuchung wird das Gasgemisch durch eine Vielfachreflexionszelle nach White [1942] geleitet. Mit Hilfe einer Pumpe mit vorgeschaltete Kühlfalle und eines Dosierventils kann der Zellendruck nach Bedarf variiert werden. Zur Realisierung kurzer Gasaustauschzeiten wird der Zellendruck gering gehalten (30 bis 60 hPa). Zur Detektion geringerer Konzentration wird ein höherer Druck in der Spektroskopiezelle von etwa 300 hPa gewählt.

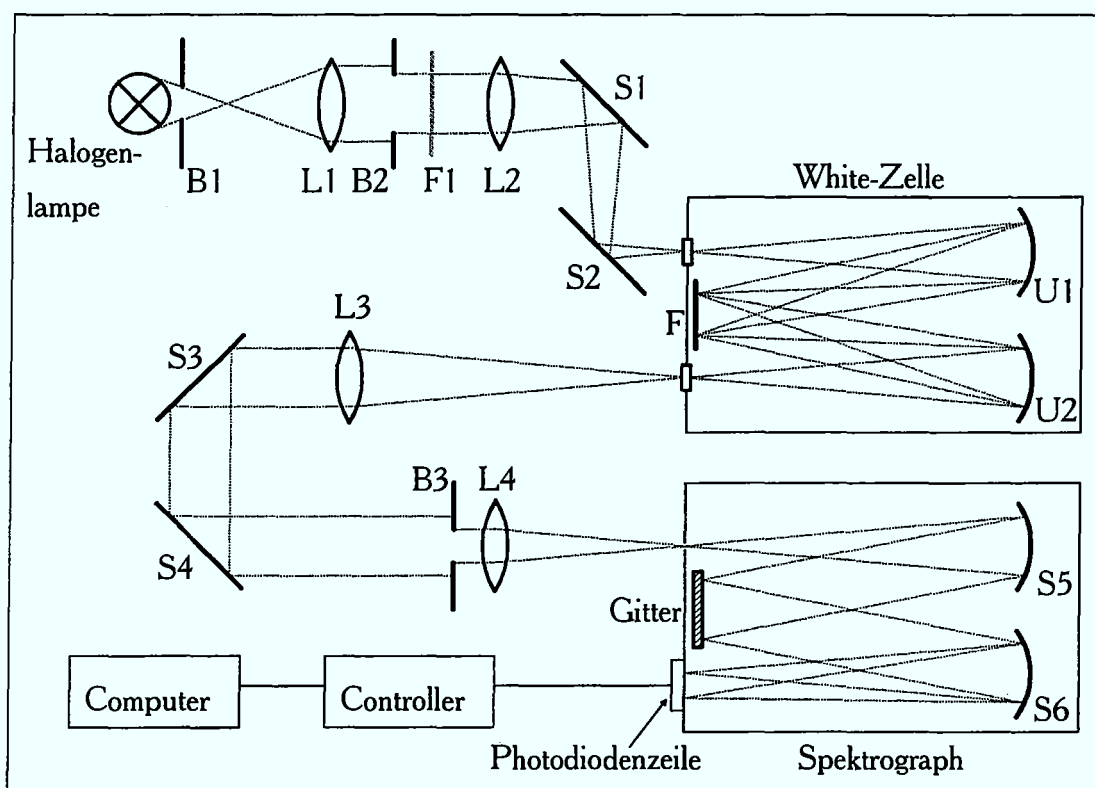


Abb. 2.4 Darstellung des spektroskopischen Aufbaus: L=Linse, B=Blende, S=Spiegel. In der White-Zelle bezeichnen U1 und U2 die beiden Umlenkspiegel und F den Feldspiegel.

Eine Quartz-Halogenlampe (Oriol, 150 W), die auch im ultravioletten Spektralbereich genügend Intensität besitzt, dient als breitbandige Lichtquelle. Alternativ fand in einigen Versuchen eine Xenon-Dampf-Lampe Verwendung. Deren Intensitätsschwankungen waren jedoch so groß, daß der Vorteil der größeren Intensität nicht zur Erzielung genauerer Ergebnisse genutzt werden konnte. Eine Linse ($L1$, $f = 50$ mm) parallelisiert das austretende Licht. Zwei Blenden vor und nach der Linse dienen zur Strahlbegrenzung. Eine plankonvexe Linse ($L2$, $f = 200$ mm) fokussiert das Licht auf das Eintrittsfenster der White-Zelle. Die beiden Spiegel $S1$ und $S2$ werden zur Einkopplung des Strahls benötigt. Da das Halogen-Lampenspektrum in dem hier verwendeten Spektralbereich von 330 nm bis 440 nm ein starkes Intensitätsgefälle aufweist, dient ein UG5-Filter ($F1$) zur Abflachung der spektralen Intensitätsverteilung, um eine möglichst gleichmäßige Intensitätsverteilung über den benutzten Spektralbereich zu erhalten.

Die White-Zelle besteht aus zwei Umlenkspiegeln ($U1$ und $U2$) sowie einem Feldspiegel (F) und besitzt eine Basislänge von 50 cm. Mit dieser Anordnung können 12 bis 32 Durchläufe realisiert werden, was Lichtwegen von 6 m bzw. 16 m entspricht. Die Obergrenze von 32 Durchläufen ist durch die geringe Reflektivität ($R = 0.84$) der Spiegel begrenzt. Die Transmission beträgt nach 32 Reflexionen nur noch $4.5 \cdot 10^{-3}$. Nach Austritt aus der White-Zelle wird der Strahl durch eine Linse $L3$ ($f = 300$ mm) parallelisiert und durch Linse $L4$ ($f = 100$ mm) auf den Eintrittsspalt des Spektrographen fokussiert. Blende $B3$ sorgt für eine optimale Ausleuchtung der Linse $L4$, so daß das Öffnungsverhältnis dem des Spektrographen ($f/\# = 6.3$) entspricht.

Der verwendete Spektrograph (SPEX 1825) in Czerny-Turner-Aufstellung wird in erster Ordnung betrieben. Er besteht aus Kollimator- und Fokussierspiegel ($S5$ und $S6$) mit Brennweiten von 750 mm bzw. 810 mm sowie einem Gitter (Größe: 110 x 110 mm, 300 Striche/mm) mit einer Blazewellenlänge von 250 nm. Es wurde eine Breite des Eintrittsspalts von 60 μm gewählt. Mertes [1992] bestimmte die Dispersion experimentell zu 4.2 nm mm^{-1} . Daraus und aus den oben aufgeführten Kenndaten läßt sich eine Wellenlängendifferenz von $\Delta\lambda = 0.27 \text{ nm}$ auflösen. Das Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ des Spektrometers beträgt im verwendeten Wellenlängenbereich (330 bis 440 nm) 1200 bis 1600.

In der Fokalebene des Spektrographen befindet sich ein Diodenzeilendetektor (DPDA 1024), der aus 1024 einzelnen Silizium-Dioden (EG&G Reticon, Breite 25 μm) besteht. Aufgrund der Breite der Diodenzeile von 25 mm sowie der Dispersion von 4.2 nm mm⁻¹ läßt sich ein Wellenlängenbereich von 110 nm simultan aufzeichnen. In den Experimenten wurde ein Bereich von 330 bis 440 nm gewählt, da NO₂ und HNO₂ in diesem Bereich starke Absorptionsbanden besitzen. Um das thermische Rauschen der Dioden zu verringern, wird die Diodenzeile mit Hilfe eines zweistufigen Peltier-Elementes, das auf 10 °C vorgekühlt wird, auf die minimal mögliche Temperatur von -54 °C temperiert. Ein Controller (Princeton ST-1000), der vom Computer aus gesteuert wird, betreibt die Diodenzeile. Das Detektorgehäuse wird mit Hilfe einer Kryoadsorptionspumpe ölfrei evakuiert und das Detektorfenster innerhalb des Spektrographen mit Stickstoff (N₂) gespült, um Kondensationen auf der Diodenzeile und dem Detektorfenster zu vermeiden.

2.3.3. Spektrenaufnahme und -auswertung

Die Spektrenaufnahme erfolgt automatisiert und rechnergesteuert mit einem Programm, das gleichzeitig zur Auswertung der Spektren herangezogen werden kann. Die Belichtungszeit eines Einzelspektrums wird zur Erzielung eines guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses möglichst groß gewählt. Eine weitere Maßnahme, das Rauschen zu unterdrücken, stellt die Akkumulation mehrerer Einzelspektren dar. Die Anzahl der Akkumulationen ist durch die sinnvolle experimentelle Zeitauflösung von zwei Minuten begrenzt. Tab. 2.1 zeigt typische Einstellungen der Datenerfassung in Abhängigkeit des Lichtwegs durch die White-Zelle.

Tab. 2. 1 Typische Einstellungen der Datenerfassung.

Lichtweg [m]	Belichtungszeit des Einzelspektrums [ms]	Anzahl der Akkumulationen
6	2000	50
10	8500	13

Ein Untergrundsignal, das vor Beginn der Messung bei abgedunkeltem Eintrittsspalt aufgenommen wird, wird von jedem Spektrum als additiver, detektorspezifischer Anteil abgezogen, bevor das gesamte Meßspektrum durch das I₀-Spektrum dividiert wird. Zur Unterdrückung von schmalbandigem Rauschen wird das Spektrum geglättet. Im Anschluß daran wird eine

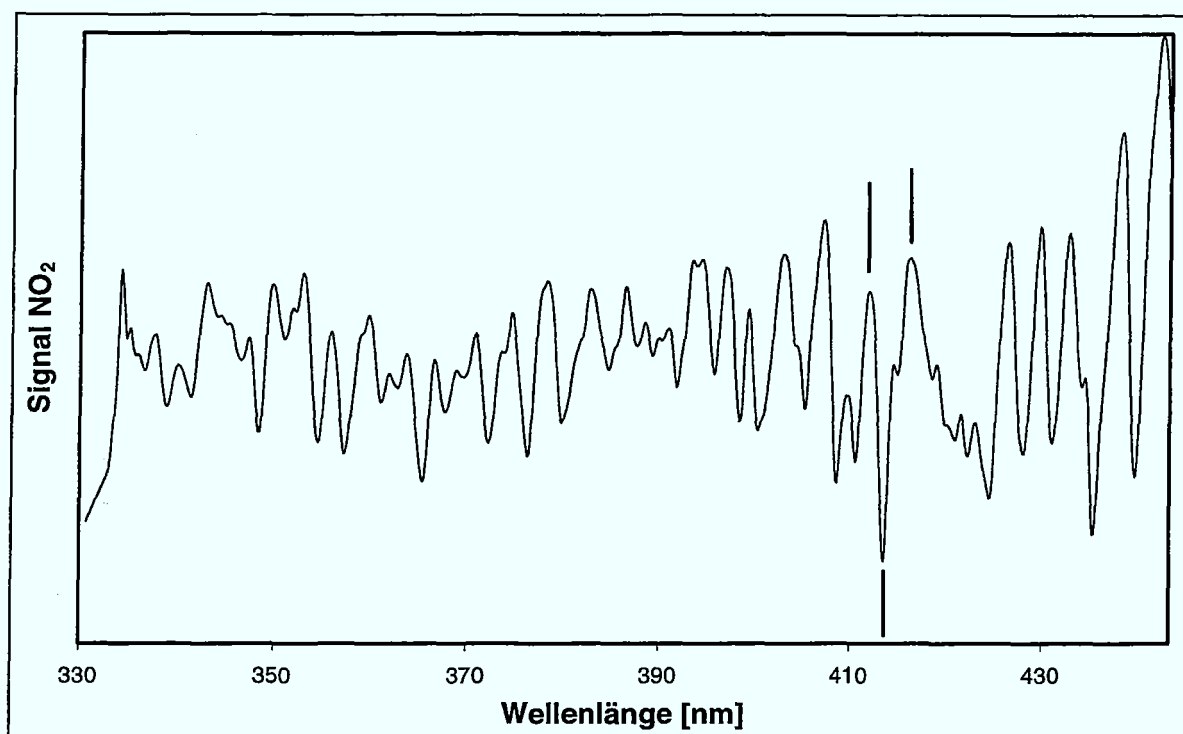


Abb. 2. 5 NO₂-Referenzspektrum. Zur Auswertung wird die markierte Linie bei 413.5 nm herangezogen.

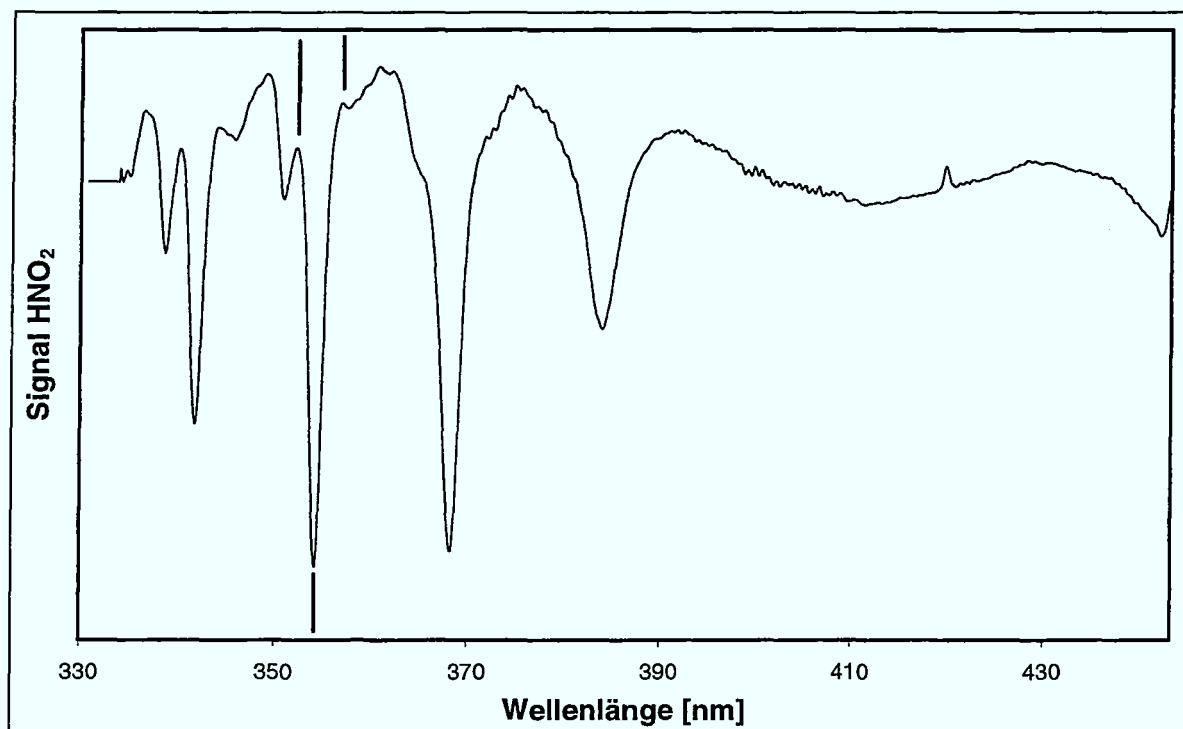


Abb. 2. 6 HNO₂-Referenzspektrum. Zur Auswertung wird die markierte Linie bei 354.2 nm herangezogen.

Regression neunter Ordnung durchgeführt, um das Spektrum von Krümmungen zu befreien. Nachfolgend wird das Meßspektrum mit der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“ [Taylor 1988] über einen möglichst großen Wellenlängenbereich simultan an die beiden Referenzspektren von NO_2 (Abb. 2.5) und HNO_2 (Abb. 2.6) angepaßt. Die Referenzspektren müssen auf dieselbe Weise (Untergrundkorrektur, Glättung usw.) behandelt worden sein wie auch die Meßspektren. Die gleichzeitige Anpassung ist notwendig, da die HNO_2 -Absorptionsstrukturen von denen des NO_2 überlagert sind und daher eine sukzessive Anpassung der Spektren falsche Anpassungskoeffizienten ergeben würde. Das lokale RMS (Root Mean Square) Rauschen der optischen Dichte wurde aus den Residuen mehrerer Spektren, die zu unterschiedlichen Meßreihen gehören, zu $1.3 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Die differentielle optische Dichte D' der in Abb. 2.5 und 2.6 markierten Absorptionslinien im Meßspektrum wird nach der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Methode bestimmt. In Tab. 2.2 sind die dazugehörigen differentiellen Absorptionsquerschnitte aufgetragen. Mit dem Verhältnis der zu jedem Zeitpunkt der Messung verfügbaren Drücke im Reaktor und in der Spektroskopiezelle lassen sich die Gasphasenkonzentrationen von NO_2 und HNO_2 bestimmen. Diese liegen für eine gesamte Meßreihe in Abständen von zwei Minuten vor. Die Nachweisgrenze des gesamten optischen Systems ergibt sich bei einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von Eins und einer maximalen Lichtweglänge von 16 m aus Gl. 2.6 zu $3.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ für NO_2 und $1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ für HNO_2 .

Tab. 2.2 Differentielle Absorptionsquerschnitte σ' für NO_2 und HNO_2 an den in Abb. 2.5 und 2.6 markierten Positionen λ_1 .

	λ_1	σ'
NO_2	413.5 nm	$2.17 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$
HNO_2	354.2 nm	$4.2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$

Die differentiellen Absorptionsquerschnitte wurden aus den absoluten berechnet, die Schneider et al. [1987] für NO_2 und Bongartz et al. [1991/1994] für HNO_2 entnommen sind.

2.4. Ionenchromatographischer Nitrit- und Nitrat-Nachweis

NO_2 - und HNO_2 -Gasphasenmoleküle, die im Wasserstrahl aufgenommen und gelöst werden, wandeln sich bei einem pH-Wert von 7 vollständig zu Nitrit (NO_2^-) und Nitrat (NO_3^-) um. Die meisten Experimente wurden bei diesem pH-Wert durchgeführt. Es wird erwartet, daß sich

der optisch nachgewiesene Verlust von Gasphasenmolekülen im Anstieg der Ionenkonzentration im Strahlwasser widerspiegelt. Eine Verifizierung der Massenbilanz wird ermöglicht, wenn zusätzlich zur spektroskopischen Auswertung das Strahlwasser auf den Gehalt von NO_2^- und NO_3^- untersucht wird.

Die Analyse der wässrigen Phase wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie durchgeführt. Bei dieser Methode beruht die Trennung von Nitrit und Nitrat auf verschiedenen starken Wechselwirkungen der nachzuweisenden Solut-Ionen mit den Austauscherguppen der stationären Phase, die zu unterschiedlichen Retentionszeiten (d.h. Aufenthaltsdauern in der Trennsäule) führen. Der prinzipielle Aufbau des verwendeten Ionenchromatographs ist in Benning [1994] erklärt. Zum zeitabhängigen Nachweis der Ionen stehen sowohl ein UV-Detektor als auch ein Leitfähigkeitsdetektor zur Verfügung. In dieser Arbeit wird das UV-Signal zur Auswertung herangezogen.

Der Nachweis von NO_3^- stellt besondere Anforderungen an die Vorbereitung und Handhabung der Proben, da Nitrat eine starke Affinität zu Glas besitzt. Kontaminationen der verwendeten Glasgefäße können die Reproduzierbarkeit des Nitratsnachweises empfindlich beeinträchtigen. Die Reproduzierbarkeit und damit die Unsicherheit der Nachweismethode wurde experimentell für Nitrat zu $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ und für Nitrit zu $0.15 \mu\text{mol l}^{-1}$ bestimmt.

3. Experimentdurchführung und Meßergebnisse

In den Experimenten soll die Aufnahme von NO_2 und HNO_2 am Wasserstrahl detektiert werden. Der zu erwartende Effekt ist klein und resultiert in Konzentrationsunterschieden von teilweise unter 1 %. Um die Auswertbarkeit der Daten sicherzustellen, muß die gesamte Meßapparatur vor jedem Versuch auf den Experimentbetrieb vorbereitet werden.

3.1. Experimentvorbereitung

Vor Beginn jeder Meßreihe werden die Gasleitungen und der Reaktor mit Helium gespült, um Gasverunreinigungen vorheriger Versuche zu beseitigen sowie alle Wandoberflächen zu reinigen und zu trocknen, was mit Hilfe der Feuchtesensoren vor und hinter dem Reaktor kontrolliert wird. Eine Anzeige von weniger als 2 % relativer Feuchte korrespondiert mit hinreichender Trocknung der Wandoberflächen. Zu den Experimentvorbereitungen gehören auch die Entgasung des Wasserreservoirs, das Zünden der Halogenlampe, die Evakuierung des Detektorgehäuses, die Spülung des Detektorfensters mit N_2 sowie die Einstellung der Temperaturen des Reaktors, der Wasserstrahlzuleitung, der Sammelzelle, des Sättigers und der Diodenzeile.

Nach der Messung des Untergrundsignals bei abgedunkeltem Eintrittsspalt des Spektrographen wird das I_0 -Spektrum aufgenommen, das von der Lampenintensität, dem Transmissionsverhalten des Filters sowie der Anzahl der Durchgänge durch die Spektroskopiezelle und des damit einhergehenden Intensitätsverlustes abhängig ist. Anschließend werden Flüsse und Drücke auf Experimentbedingungen eingestellt. Ein Teil des Helium-Gasstroms wird durch den temperierten Sättiger zur Einstellung des erforderlichen Wasserdampfpartialdrucks geleitet (vgl. Kapitel 2.2). Wenn sich im Reaktor und in der Spektroskopiezelle eine konstante NO_2 -Konzentration (mit Schwankungen kleiner 0.1 %) eingestellt hat und darüberhinaus die relativen Feuchten vor und hinter dem Reaktor konstant sind und nur noch um maximal 2 % voneinander abweichen, wird mit den Messungen begonnen. Tab. 3.1 zeigt neben den Apparaturkenndaten die experimentellen Bedingungen, die in den durchgeführten Versuchen realisiert wurden.

Tab. 3. 1 Apparaturkenndaten und Experimentbedingungen. Bei Variation einer experimentellen Größe werden für alle anderen Größen Standardbedingungen realisiert.

	Standard	Variation
Reaktordurchmesser	24 mm	-
Reaktordruck	366 hPa	-
Strahldurchmesser	100 μm	-
Strahllänge	5.0 mm	2.1 / 7.9 mm
pH-Wert des Strahlwassers	7	1 / 3 / 4.5
Reaktortemperatur	298 K	-
Gastemperatur	295 K	-
Strahltemperatur	278 K	283 K
Wasserdampfpartialdruck	7 hPa	10 hPa
Gasgeschwindigkeit	2.01 cm s^{-1}	-
Gasvolumenstrom	9.08 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	-
Strahlgeschwindigkeit	438 cm s^{-1}	261 / 883 cm s^{-1}
Strahlvolumenstrom	2.06 ml min^{-1}	1.23 / 4.15 ml min^{-1}

3.2. Experimentablauf

Um sicherzustellen, daß der kleine Effekt der Aufnahme von NO_2 und HNO_2 am Wasserstrahl getrennt von Wandreaktionen bestimmt wird, findet eine differentielle Meßmethode Verwendung, bei der - unter strikter Beibehaltung aller Experimentbedingungen - der Wasserstrahl periodisch ein- und ausgeschaltet wird. Da die zu erwartenden Konzentrationsunterschiede sehr klein sind, werden extrem genau reproduzierbare Experimentbedingungen benötigt. Nur dann kann die Differenz der Gasphasenkonzentration von NO_2 bzw. HNO_2 allein der Aufnahme am Wasserstrahl zugeschrieben werden.

Der Wasserstrahl wird durch gleichzeitiges Öffnen der beiden Ventile V2 und V3 (Abb. 2.2) erzeugt und durch gleichzeitiges Schließen dieser Ventile abgestellt. Beim Anschalten des Wasserstrahls können Tropfen auftreten, wenn beim Öffnen der Ventile das austretende Wasser nicht komplett von der zweiten Kapillare aufgefangen wird. Beim Schließen der Ventile bleibt oftmals ein Tropfen an der Austrittskapillare hängen. Diese Tropfen stellen zusätzliche Wasseroberflächen im Reaktor dar, wodurch die Voraussetzung gleicher Experimentbedin-

gungen nicht mehr gegeben ist. Das notwendige Abdampfen dieser Tropfen wird anhand der beiden Feuchtesensoren kontrolliert: Erst, wenn die relative Feuchte hinter dem Reaktor - mit einer Toleranz von 2 % - der unveränderten relativen Feuchte vor dem Reaktor entspricht, können die Messungen zur Auswertung herangezogen werden. Dies bedingt Periodendauern der Phasen mit an- oder ausgeschaltetem Wasserstrahl von 20 bis 60 Minuten. Im Verlauf einer Meßreihe, die sich über einen Versuchstag hinzieht, können 5 bis 20 solcher Phasen realisiert werden.

Strahlwasserproben zur ionenchromatographischen Untersuchung der wäßrigen Phase können der Sammelzelle in den „Strahl-aus-Phasen“ entnommen werden, während die spektroskopischen Messungen über die gesamte Dauer der Meßreihe in zweiminütigen Intervallen aufgezeichnet werden. Gleichzeitig werden wichtige Versuchsgrößen - wie Drücke, relative Feuchten und Temperaturen - permanent in 30-Sekunden-Intervallen von einem computer-gesteuerten Datenaufnahmesystem registriert.

3.3. Auswertung einer Meßreihe

Anhand von Abb. 3.1 ist der Verlauf einer Meßreihe am Beispiel der NO_2 -Gasphasenkonzentration dargestellt. Es lassen sich langfristige Schwankungen der NO_2 -Konzentration erkennen. Diese Schwankungen repräsentieren die limitierte Reproduzierbarkeit der Experimentbedingungen. So weist der Wasserdampfgehalt des Gasgemischs im Verlauf eines Meßtages Variationen auf, die durch Temperaturschwankungen des Gases oder das Auftreten von Tropfen hervorgerufen werden. Diese Tropfen beeinflussen die Belegung der Reaktorwände mit Wasser. Der Abgleich der relativen Feuchte vor und hinter dem Reaktor geschieht mit einer Toleranz von $\pm 2\%$. Diese Unwägbarkeiten bestimmen den Fehler der Einzelmessung, der bis zu 0.5 % des Absorptionssignals beträgt.

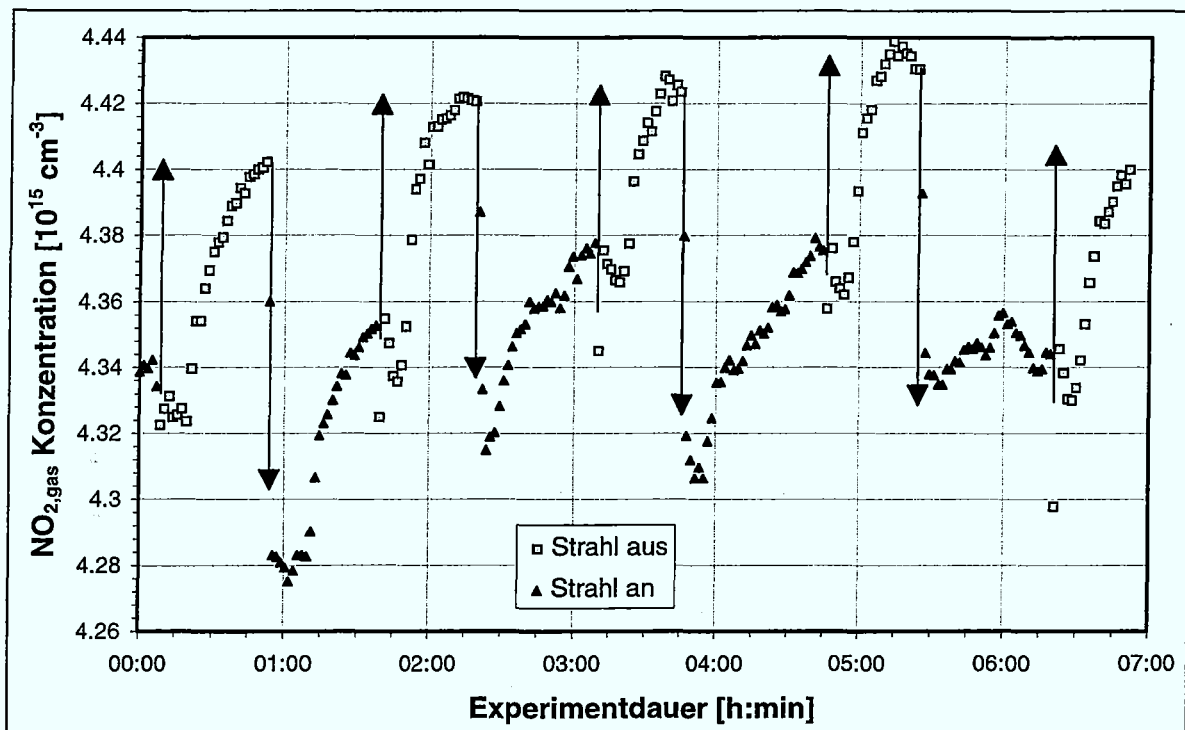


Abb. 3.1 NO_2 -Gasphasenkonzentration im Verlauf einer Meßreihe. Die Pfeile markieren das An- bzw. Ausschalten des Wasserstrahls.

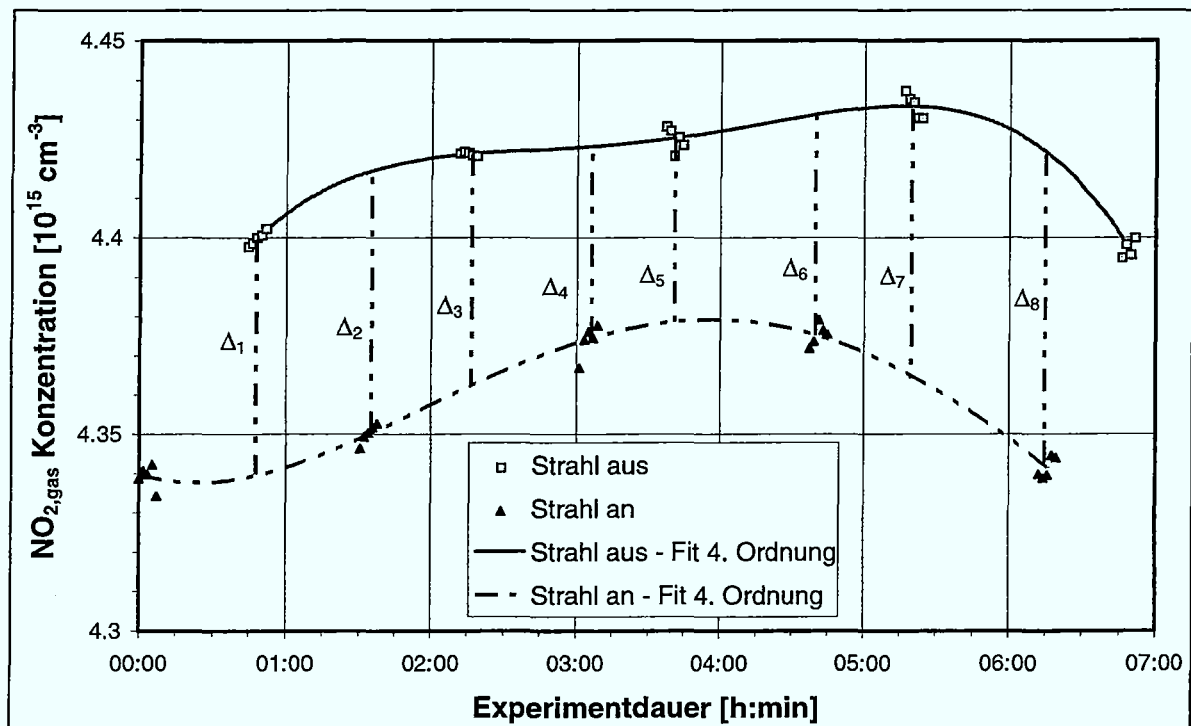


Abb. 3.2 Polynome höherer Ordnung werden für die Phasen mit und ohne Wasserstrahl an die auswertbaren Meßpunkte von Abb. 3.3 angepaßt. Zu jeder Messung wird die Differenz Δ_i der Polynome bestimmt.

Die in Abb. 3.1 dargestellten Meßpunkte verteilen sich auf die Perioden mit und ohne Wasserstrahl und weisen einen signifikanten Konzentrationsunterschied zwischen diesen beiden Phasen auf. Der Effekt der beim An- bzw. Ausschalten des Strahls auftretenden Tropfen ist deutlich an den Konzentrationseinbrüchen zu Beginn jeder Meßphase erkennbar. Um identische Experimentbedingungen für alle Messungen zu gewährleisten, ist das Abdampfen dieser Tropfen notwendig. In Abb. 3.2 sind daher nur noch die in diesem Sinne auswertbaren Messungen dargestellt. Zur quantitativen Analyse wird jeweils ein Polynom höherer (3. - 6.) Ordnung an die auswertbaren Meßwerte, die zu den Phasen mit bzw. ohne Strahl gehören, angepaßt. Zum Zeitpunkt jeder Einzelmessung wird die Differenz Δ_i dieser Polynome bestimmt. Der Mittelwert der Differenzen Δ_i liefert den Gasphasenkonzentrationsverlust und daher die Aufnahme von NO_2 bzw. HNO_2 am Wasserstrahl. Die Fehler ergeben sich aus dem mittleren Fehler des Mittelwertes, der entweder für eine Meßreihe oder - zur Verringerung des statistischen Fehlers - für alle Messungen, die zu gleichen Experimentbedingungen aufgenommen worden sind, bestimmt wird.

3.4. Meßergebnisse

Tab. 3.2 zeigt alle im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Meßreihen und deren Ergebnisse in bezug auf NO_2 . Um dem recht großen Fehler jeder einzelnen Messung Rechnung zu tragen, wurde Wert auf die Gewinnung einer großen Datenbasis gelegt, die es ermöglicht, fundierte Aussagen zu treffen. Es wurden insgesamt 448 Messungen in 51 Meßreihen aufgenommen. In 47 von 51 Meßreihen wurde eine signifikante Abnahme der NO_2 -Gasphasenkonzentration am Wasserstrahl registriert.

Die NO_2 - und HNO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl wurde in Abhängigkeit von der NO_2 -Gasphasenkonzentration und anderer Parameter wie Strahltemperatur, Strahllänge, Strahlgeschwindigkeit sowie pH-Wert des Strahlwassers untersucht. Bei Variation eines experimentellen Parameters werden für alle anderen Parameter Standardeinstellungen (vgl. Tab. 3.1) gewählt.

Tab. 3.2 Experimentelle Ergebnisse aller durchgeführten Meßreihen bezüglich NO₂.

Exp Nr.	Anz. Mess.	Temp. [K]	pH [-]	l_{jet} [mm]	v_{jet} [cm/s]	[NO ₂] [10 ¹⁵ cm ⁻³]	Δ [NO ₂] [%]	Δ [NO ₂] [10 ¹³ cm ⁻³]	$1\sigma(\Delta$ [NO ₂]) [10 ¹³ cm ⁻³]
1	4	278	7	5.0	438	1.355	0.31	0.419	0.147
2	9	278	7	5.0	438	1.68	0.38	0.638	0.360
3	5	278	7	5.0	438	1.69	0.14	0.242	0.277
4	5	278	7	5.0	438	1.71	0.12	0.212	0.293
5	8	278	7	5.0	438	1.73	0.15	0.255	0.197
6	9	278	7	5.0	438	1.8	0.39	0.901	0.440
7	11	278	7	5.0	438	5.28	1.04	5.48	1.29
8	13	278	7	5.0	438	5.75	0.47	2.73	1.61
9	19	278	7	5.0	438	5.85	0.78	4.54	2.69
10	19	278	7	5.0	438	5.9	0.94	5.54	2.45
11	21	278	7	5.0	438	6.05	1.02	6.18	0.47
12	13	278	7	5.0	438	6.05	0.70	4.27	3.98
13	7	278	7	5.0	438	10.1	1.61	16.3	4.7
14	7	278	7	5.0	438	12.2	1.37	16.4	11.5
15	7	278	7	5.0	438	36	2.96	106.6	13.5
16	7	283	7	5.0	438	1.52	0.06	0.098	0.708
17	9	283	7	5.0	438	1.59	0.18	0.286	1.242
18	8	283	7	5.0	438	5.05	1.44	7.29	3.59
19	5	283	7	5.0	438	11.6	0.89	10.3	4
20	6	283	7	5.0	438	31	3.14	95.7	25.9
21	10	278	7	2.1	438	4.3	0.47	1.92	1.11
22	6	278	7	2.1	438	4.46	0.47	2.10	0.62
23	8	278	7	2.1	438	4.7	0.71	3.33	1.60
24	10	278	7	2.1	438	4.95	0.48	2.40	1.08
25	7	278	7	2.1	438	5.15	0.34	1.74	0.49
26	7	278	7	2.1	438	5.2	0.35	1.82	1.92
27	7	278	7	5.0	438	4.05	0.88	3.60	0.73
28	13	278	7	5.0	438	4.32	0.73	3.16	0.45
29	3	278	7	7.9	438	4.22	1.11	4.70	0.50
30	10	278	7	7.9	438	4.41	1.38	6.08	1.01
31	11	278	7	7.9	438	4.43	0.96	4.27	1.10
32	9	278	7	7.9	438	4.48	1.06	4.75	1.65
33	6	278	7	7.9	438	4.51	1.17	5.27	0.29
34	9	278	7	5.0	261	4.41	0.67	2.95	0.40
35	5	278	7	5.0	261	4.41	0.74	3.28	0.17
36	3	278	7	5.0	261	4.475	0.83	3.71	0.98
37	14	278	7	5.0	883	4.30	0.72	3.10	0.57
38	14	278	7	5.0	883	4.44	0.86	3.84	0.76
39	8	278	1	5.0	438	4.10	1.00	4.12	2.15
40	9	278	1	5.0	438	4.12	0.72	2.96	0.50
41	8	278	3	5.0	438	4.00	0.82	3.28	0.28
42	11	278	3	5.0	438	4.01	0.85	3.40	0.66
43	9	278	3	5.0	438	4.11	0.39	1.60	0.93
44	4	278	3	5.0	438	4.17	0.52	2.16	0.82
45	11	278	3	5.0	438	4.21	0.42	1.78	0.66
46	13	278	4.5	5.0	438	4.10	0.77	3.14	0.34
47	6	278	7	5.0	438	4.03	0.84	3.37	0.12
48	7	278	7	5.0	438	4.04	0.76	3.08	0.12
49	5	278	7	5.0	438	4.21	0.90	3.77	0.79
Experimente mit NO (5·10 ¹⁵ cm ⁻³):									
50	8	278	7	5.0	438	4.62	0.61	2.80	0.61
51	5	278	7	5.0	438	4.47	0.64	2.87	0.82

3.4.1. Variation der NO_2 -Gasphasenkonzentration

Die Mehrzahl der durchgeführten Meßreihen (Nr. 1-20, 27 und 28) diente zur Bestimmung der Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl von der NO_2 -Gasphasenkonzentration. Diese Messungen, die zu Standardbedingungen ($T_{\text{jet}} = 278 \text{ K}$, $l_{\text{jet}} = 5 \text{ mm}$, $v_{\text{jet}} = 438 \text{ cm s}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{jet}} = 7$) aufgenommen wurden, sind in Abb. 3.3 zusammengetragen. Es ist zu erkennen, daß die NO_2 -Aufnahmerate am Strahl für steigende Konzentrationen zunimmt. Zur Verdeutlichung dieses Effekts werden im nächsten Diagramm (Abb. 3.4) die Meßreihen gleicher NO_2 -Konzentration zusammengefaßt. Die doppellogarithmischen Darstellung weist eine lineare Abhängigkeit des NO_2 -Aufnahmeflusses von der NO_2 -Gasphasenkonzentration auf. Die Steigung, die gleichzeitig die Ordnung des beobachteten Aufnahmeprozesses in NO_2 angibt, beträgt 1.76 ± 0.07 .

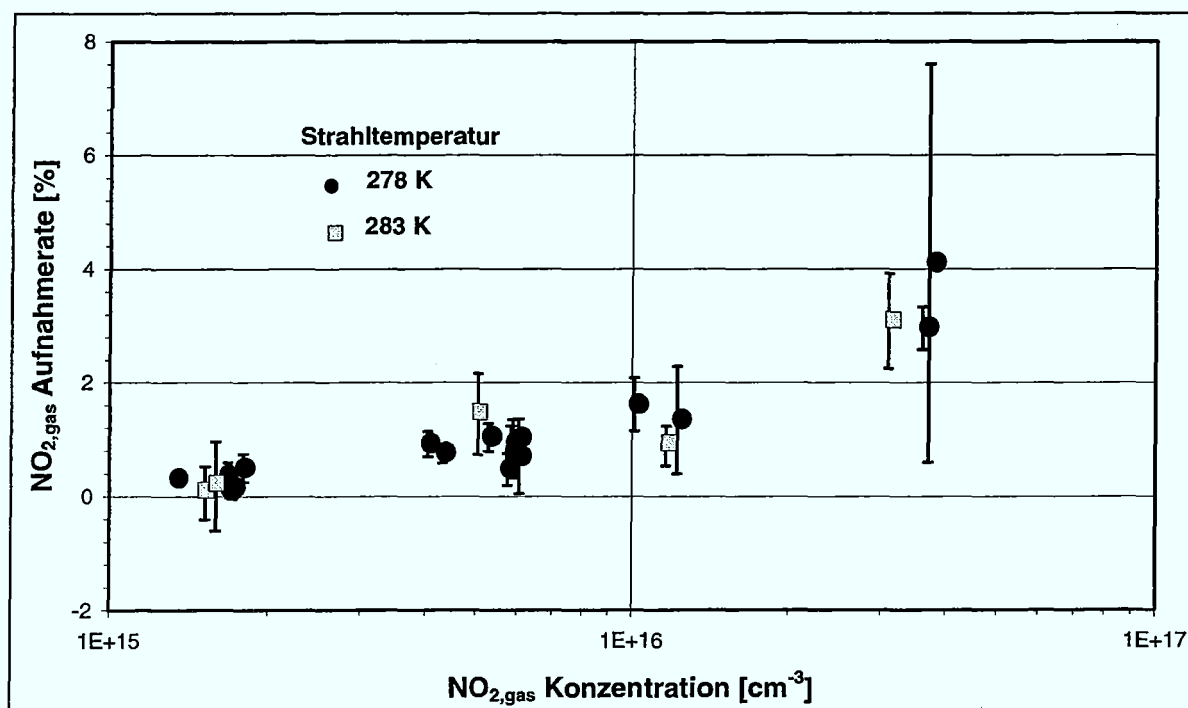


Abb. 3. 3 Aufnahmeraten von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit der NO_2 -Gasphasenkonzentration. Dargestellt sind alle Meßreihe zu Strahltemperaturen von 278 K und 283 K, die unter Standardbedingungen aufgenommen wurden.

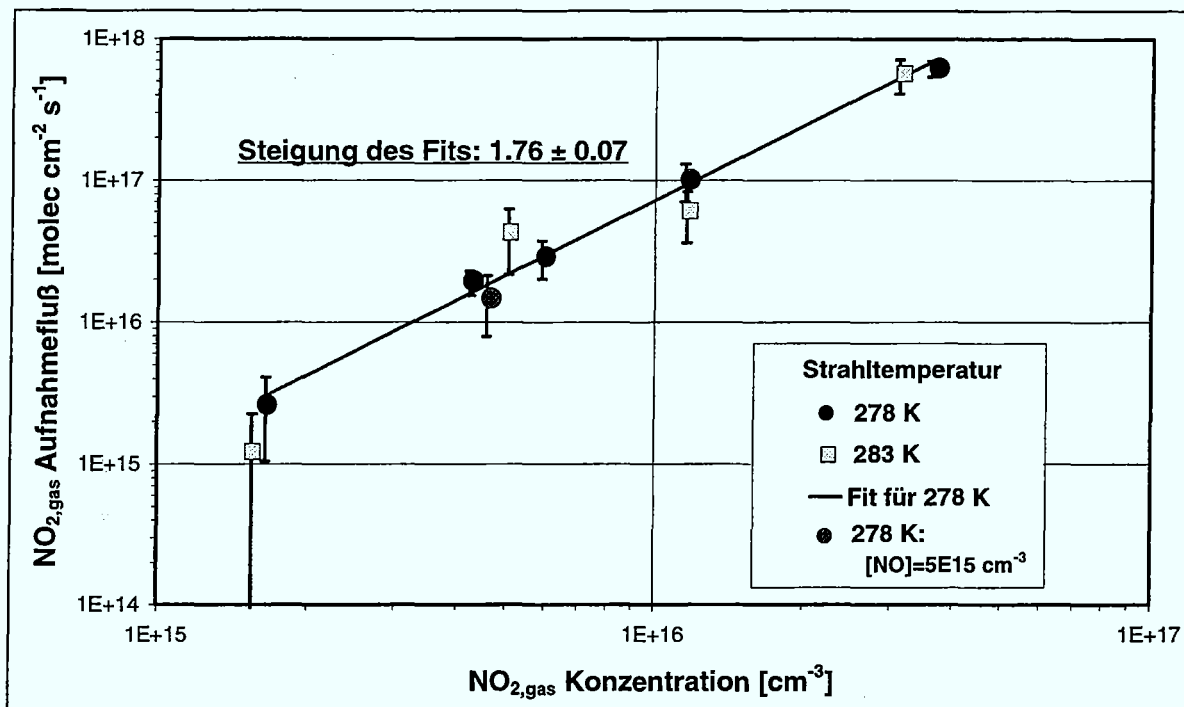


Abb. 3.4 Aufnahmefluß von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit der NO_2 -Gasphasenkonzentration. Genauere Angaben finden sich im Text.

3.4.2. Variation der Temperatur und des pH-Werts des Strahlwassers

Zur Untersuchung einer möglichen Temperaturabhängigkeit der NO_2 -Aufnahme wurden Meßreihen (Nr. 16-20) mit einer erhöhten Wasserstrahltemperatur von $T_{\text{jet}} = 283 \text{ K}$ durchgeführt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 3.3 und 3.4 aufgetragen. Ein Einfluß der Strahltemperatur auf die NO_2 -Aufnahme ist nicht zu erkennen. Die Experimente zu $T_{\text{jet}} = 283 \text{ K}$ gestalteten sich schwierig, da die erhöhte Strahltemperatur einen größeren Wasserdampfpartialdruck im Reaktor erforderlich machte. Das Erhöhen der relativen Feuchte führte zu vermehrten Kondensationen und zu längeren Trocknungszeiten der beim Ein- und Ausschalten des Strahls auftretenden Tropfen. Daher sind die Messungen zu einer Strahltemperatur von 283 K mit recht großen Fehlern und Schwankungen behaftet. Aus dem gleichen Grund waren Experimente mit noch höheren Strahltemperaturen (z.B. 288 K) nicht möglich.

In den Experimenten zu unterschiedlichen pH-Werten des Strahlwassers (Nr. 39-49) wurde dem Wasser im Reservoir eine bestimmte Menge Schwefelsäure (H_2SO_4) zugegeben. Der

daraus resultierende pH-Wert wurde mit einem pH-Papier kontrolliert und konnte so mit einer Genauigkeit von 0.5 bestimmt werden. Da Mertes [1992] bereits Experimente mit einem pH-Wert von 12 durchgeführt hat, wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen mit saurem Strahlwasser vorgenommen. Unterhalb eines pH-Wertes von 3 ergaben sich jedoch zunehmend Probleme: Die beim An- bzw. Ausschalten des Strahls entstehenden Tropfen verdampfen aufgrund des geringen Dampfdrucks und der starken Hygroskopizität von H_2SO_4 nicht mehr vollständig und stellen so zusätzliche Oberflächen für heterogene Aufnahme Prozesse zur Verfügung. Daher können keine identische Experimentbedingungen für alle Experimente gewährleistet werden. Daraus resultiert auch der verhältnismäßig große Fehler, mit dem die Experimentergebnisse zu pH-Werten von 1 und 3 behaftet sind (Abb. 3.5). Im Rahmen der Fehler läßt sich keine Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahme vom pH-Wert des Strahlwassers feststellen.

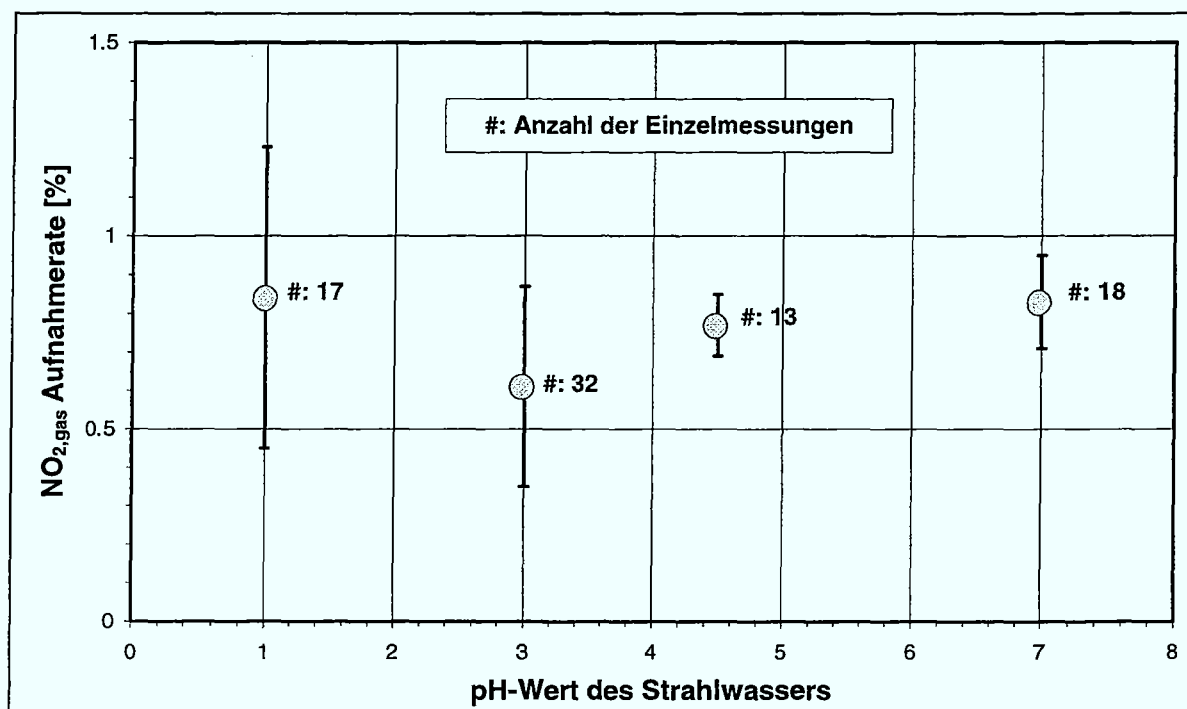


Abb. 3.5 Aufnahme rate von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit des pH-Wertes des Strahlwassers: gemittelte Messungen.

3.4.3. Variation der Strahllänge und -geschwindigkeit

Als wichtiger Parameter für den Aufnahme-prozeß wurde die Strahllänge in verschiedenen Experimenten (Nr. 21-33) variiert. Um das bei der maximalen Strahllänge von 7.9 mm häufige Auftreten von Tropfen zu vermeiden, wurde eine Auffangkapillare mit einem größeren Innendurchmesser von 250 μm statt bisher 150 μm verwendet. Testmessungen ergaben, daß der Kapillareninnendurchmesser der Auffangkapillare bei korrekter Einstellung der erforderlichen Druckdifferenz zwischen Reaktor und Sammelzelle (vgl. Kapitel 2.1) keinen Einfluß auf die experimentellen Ergebnisse besitzt. Die Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahmerate von der Strahllänge ist in Abb. 3.6 dargestellt. Um die beobachtete Abhängigkeit genauer zu untersuchen, werden für eine lineare Regression alle Einzelmessungen herangezogen. Die Steigung ist signifikant und belegt die lineare Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl von der Strahllänge. Es wird ein Achsenabschnitt von $(0.22 \pm 0.21) \%$ (3σ) beobachtet, dessen Größe innerhalb der statistischen Fehler einer Einzelmessung liegt.

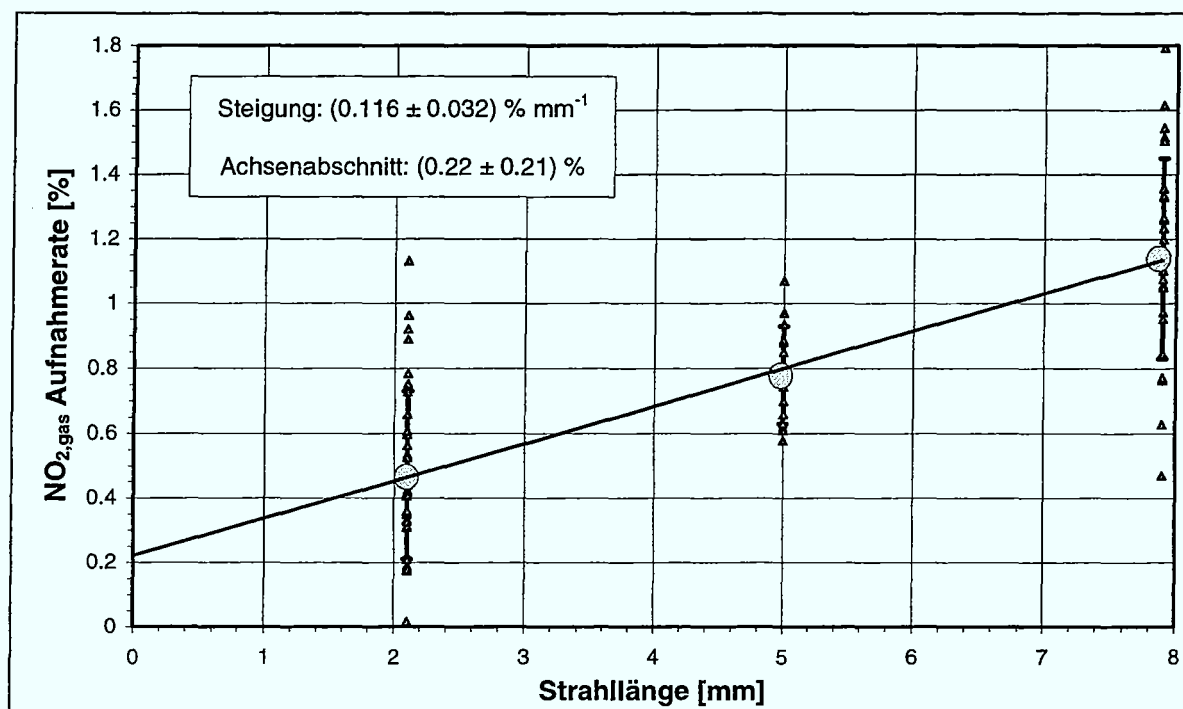


Abb. 3. 6 Aufnahme rate von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der Wasserstrahllänge: Einzelmessungen, gemittelte Messungen und lineare Regression der Einzelmessungen.

Die Ergebnisse der Experimente, die zur Variation der Strahlgeschwindigkeit durchgeführt wurden (Nr. 27, 28, 34-38), sind in Abb. 3.7 dargestellt. Eine lineare Regression der Einzelmessungen zeigt keine signifikante Steigung und somit keine Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl von der Strahlgeschwindigkeit.

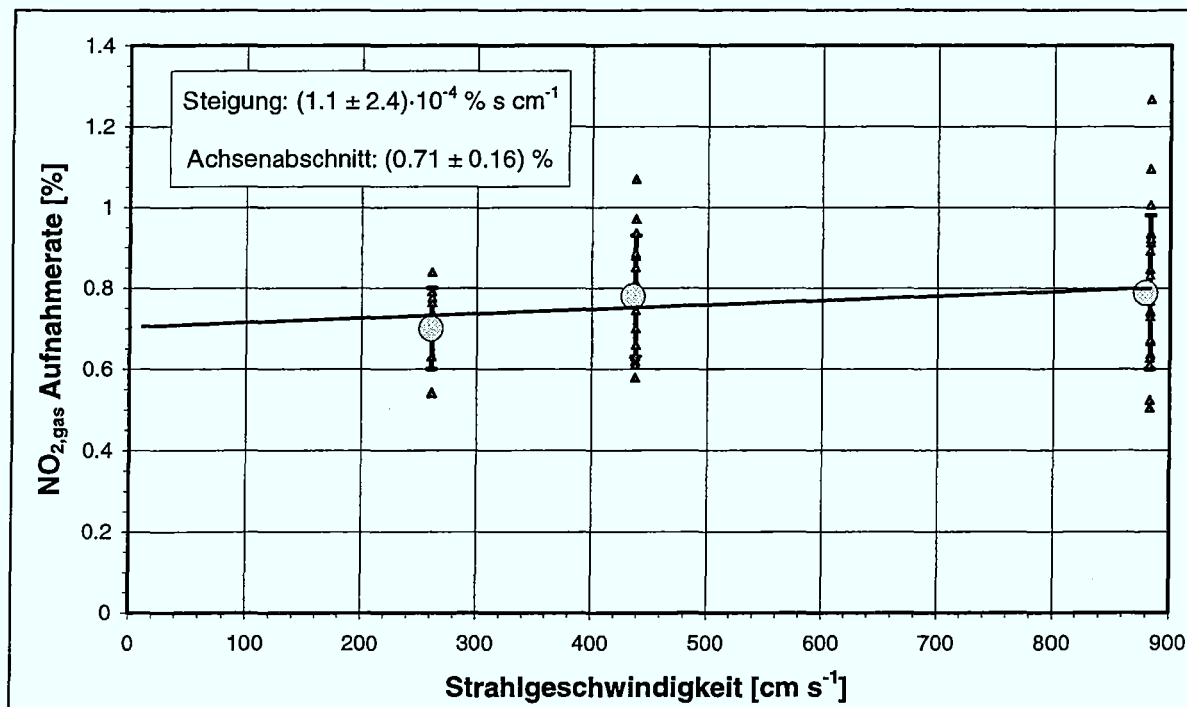


Abb. 3.7 Aufnahme rate von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der Wasserstrahlgeschwindigkeit: Einzelmessungen, gemittelte Messungen und lineare Regression der Einzelmessungen.

3.4.4. Experimente unter Zugabe von NO

In zwei weiteren Experimenten (Nr. 50 und 51) wurden Stickstoffmonoxid (NO) und NO_2 in gleichen Anteilen ($5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) dem Gasstrom zugemischt. Das verwendete NO (Reinheit 2.8) wird in Form eines 2 %-igen NO- N_2 -Gasgemisches (Messer-Griesheim) zur Verfügung gestellt. Stickstoff (N_2 , Reinheit 5.0) hat als Inertgas keine Auswirkungen auf die ablaufenden chemischen Prozesse. Die Einstellung des erforderlichen Flusses geschieht - wie beim NO_2 - über einen Gasflußregler. Da NO keine Absorptionsstrukturen im Wellenlängenbereich von 330 bis 440 nm besitzt, kann es mit der verwendeten Detektionsmethode nicht nachgewiesen werden. Daher kann nur der Effekt der NO-Zugabe auf die NO_2 - und HNO_2 -Gasphasenkonzentrationen untersucht werden. Aus den oben genannten Gründen besitzen diese Messungen

nur qualitativen Charakter. In Abb. 3.4 ist ein diese Experimente repräsentierender Datenpunkt dargestellt. Es läßt sich kein signifikanter Einfluß des NO auf die NO₂-Aufnahme am Wasserstrahl feststellen.

3.4.5. Meßergebnisse für HNO₂

Tab. 3. 3 Darstellung der experimentellen Ergebnisse (Standardbedingungen) für HNO₂: HNO₂-Konzentration, HNO₂-NO₂-Konzentrationsverhältnis im Gasstrom und HNO₂-Aufnahmerate am Wasserstrahl in Abhängigkeit der NO₂-Gasphasenkonzentration. Der Einfluß von NO auf HNO₂-Gasphasenkonzentration und die HNO₂-Aufnahme ist ebenfalls dargestellt.

$[\text{NO}_2] / 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{HNO}_2] / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{HNO}_2] / [\text{NO}_2] / \%$	$\Delta[\text{HNO}_2] / \%$
1.65	1	6.0	7.2 ± 2.0
4.4	1.4	3.2	3.4 ± 1.6
5.9	2	3.4	4 ± 3
11.5	3.5	3.0	2.5 ± 2.0
36	8	2.2	-1 ± 4
4.6 ($5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$)	2.9	6.4 (HNO ₂ /NO _x : 3.2)	2.7 ± 3.0
0.0 ($5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ NO}$)	0.2	---	(5.5 ± 3.0)

In den Experimenten stellt sich gasförmiges HNO₂ stets zu 2 - 6 % der NO₂-Gasphasenkonzentration ein (vgl. Tab. 3.3). Innerhalb einer Meßreihe variiert die HNO₂-Konzentration um bis zu 10 %, während sie zwischen aufeinanderfolgenden Meßtagen um bis zu 20 % schwanken kann. Diese hohen Schwankungen ergeben sich daraus, daß HNO₂ im Reaktor als Sekundärprodukt von NO₂ an den Wänden gebildet wird. Die sich einstellende HNO₂-Konzentration hängt von vielen Faktoren (relative Feuchte, Temperaturen sowie Beschaffenheit und Belegung der Reaktoroberflächen) ab, die nur in begrenztem Umfang reproduzierbar sind. Abb. 3.8 zeigt die HNO₂-Aufnahmerate am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der NO₂-Gasphasenkonzentration bei Standardbedingungen ($T_{\text{jet}} = 278 \text{ K}$, $l_{\text{jet}} = 5 \text{ mm}$, $v_{\text{jet}} = 438 \text{ cm s}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{jet}} = 7$). Diese Form der Auftragung wurde gewählt, um den Einfluß von NO₂ auf die HNO₂-Aufnahme genauer untersuchen zu können. Um auf eine größere Datenbasis zurückgreifen zu können, werden die Experimente zu den Strahltemperaturen von 278 K und 283 K zusammengefaßt. Dies ist zulässig, da innerhalb des relativ großen Fehlers, mit dem die HNO₂-Messungen behaftet sind, die Temperatur keinen erkennbaren Einfluß auf die HNO₂-

Aufnahme besitzt. Es zeigt sich, daß die HNO_2 -Aufnahmerate und die NO_2 -Gasphasenkonzentration miteinander antikorreliert sind.

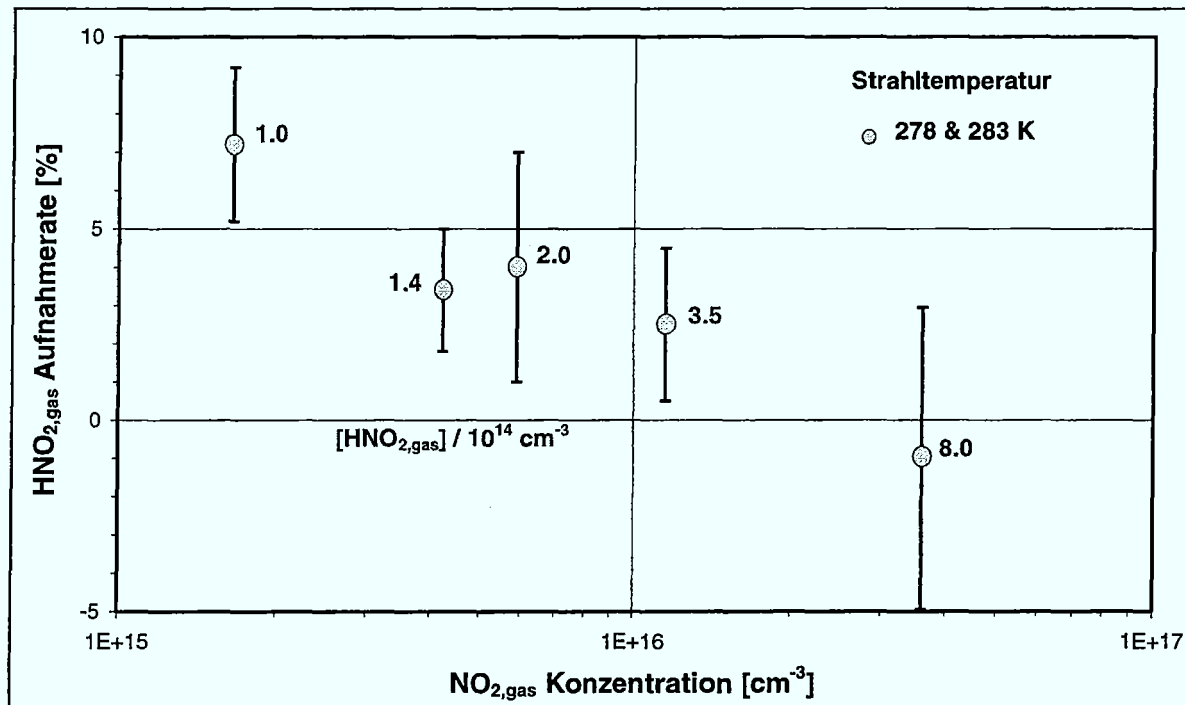


Abb. 3.8 Aufnahme rate von gasförmigem HNO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der NO_2 -Gasphasenkonzentration. Die Messungen zu den Strahltemperaturen von 278 K und 283 K wurden zusammengefaßt. Zu jedem Datenpunkt ist die zugehörige $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Konzentration in 10^{14} cm^{-3} angegeben.

Der Einfluß von NO auf die HNO_2 -Gasphasenkonzentration sowie die HNO_2 -Aufnahmerate ist in Tab. 3.3 zu erkennen. In den Experimenten, in denen zusätzlich zu NO_2 dem Gasstrom die gleiche Menge NO zugemischt wurde, ergibt sich eine Verdoppelung der HNO_2 -Gasphasenkonzentration. Die Zugabe von NO besitzt keinen Einfluß auf die Aufnahmerate von HNO_2 am Wasserstrahl. Bei Abwesenheit von NO_2 verschwindet HNO_2 trotz der Anwesenheit von NO fast völlig aus dem Gasstrom. Die Aufnahmerate von HNO_2 besitzt in diesem Fall keine Aussagekraft.

Die Abbildungen 3.9 bis 3.11 zeigen die Abhängigkeit der HNO_2 -Aufnahmerate der Strahlänge, der Strahlgeschwindigkeit und dem pH-Wert des Strahlwassers. Während sich wie beim NO_2 eine signifikante lineare Abhängigkeit der HNO_2 -Aufnahme von der Strahlänge (Abb. 3.9) ergibt, läßt sich kein Einfluß der Strahlgeschwindigkeit (Abb. 3.10) und des pH-Wertes (Abb. 3.11) auf den HNO_2 -Aufnahmeprozess am Wasserstrahl erkennen.

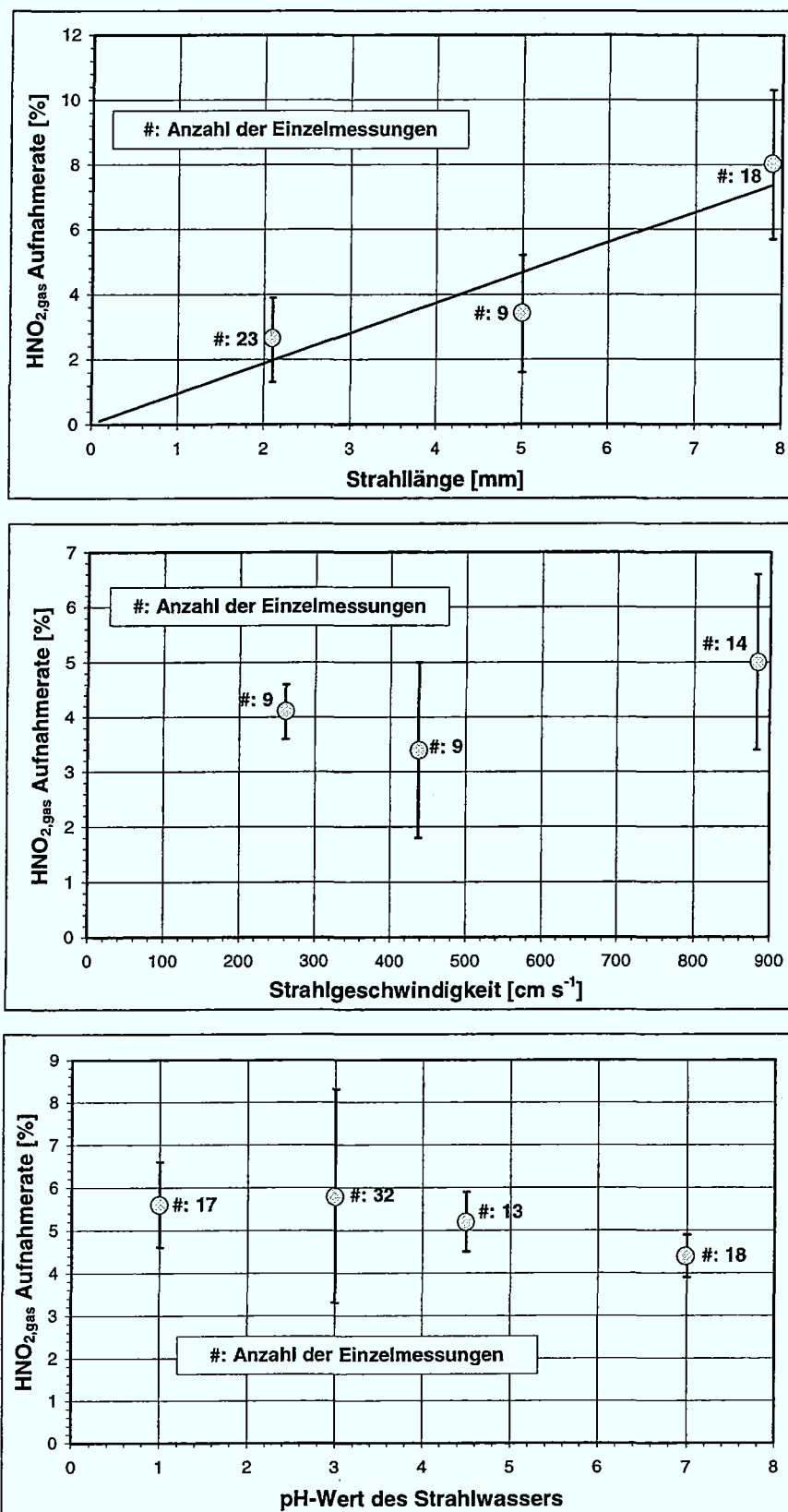


Abb. 3. 9-11 Aufnahme rate von gasförmigem HNO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der Wasserstrahlänge, -geschwindigkeit und vom pH-Wert des Strahlwassers.

3.4.6. Bestimmung der Massenbilanz

In einigen Experimenten wurde zusätzlich zu den spektroskopischen Messungen eine ionenchromatographische Analyse des Strahlwassers vorgenommen. Zur Kalibration der Peakfläche im Chromatogramm gegen die Nitrit- und Nitratkonzentration wurden NO_2^- - und NO_3^- -Standardlösungen mit milli-Q-Wasser so verdünnt, daß jeweils 5 Kalibrationsproben über den gesamten benötigten Nitrit- bzw. Nitratkonzentrationsbereich vorlagen. Als Blindwerte wurden vor und nach der Durchführung der Meßreihen Strahlwasserproben genommen, die die Apparatur unter experimentellen Bedingungen, jedoch in Abwesenheit von NO_2 durchlaufen haben.

Tab. 3.4 Konzentrationsverluste von NO_2 und HNO_2 in der Gasphase und Ionenkonzentrationen von NO_2^- und NO_3^- in der flüssigen Phase. Die Mittelung der Werte geschah über mehrere Phasen mit ein- und ausgeschaltetem Wasserstrahl.

$\Delta[\text{NO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$\Delta[\text{HNO}_2] / \text{cm}^{-3}$	$\text{NO}_2^- / \mu\text{mol l}^{-1}$	$\text{NO}_3^- / \mu\text{mol l}^{-1}$
$(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{13}$	$(8.8 \pm 1.6) \cdot 10^{12}$	8.7 ± 0.5	2.6 ± 1.5

Die aus den Chromatographieergebnissen (Tab. 3.4) und den Gas- und Wasser-Volumenströmen berechneten Aufnahme- und Produktionsraten sind in Tab. 3.5 dargestellt. Unter der Annahme, daß im Wasserstrahl aufgenommenes NO_2 in gleichen Anteilen zu Nitrat und Nitrit disproportioniert und gelöstes HNO_2 komplett in Nitrit umgewandelt wird, sind sowohl die Gesamtmassenbilanz, als auch die Einzelbilanzen für Nitrit und Nitrat im Rahmen der Fehler geschlossen.

Tab. 3.5 Aufnahme- und Produktionsraten sowie Bilanzen aus den Chromatographieergebnissen. R1 und R2 stellen die Aufnahmeraten für gasförmiges NO_2 bzw. HNO_2 am Wasserstrahl dar, R3 und R4 die Produktionsraten von NO_2^- und NO_3^- . Die Gesamt- und Einzelbilanzen sind im Rahmen der Fehler geschlossen.

R1 [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]	R2 [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]	R3 [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]	R4 [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]
2.3 ± 0.6	0.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.4

Gesamtbilanz R1 + R2 - R3 - R4 [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]	Nitritbilanz $\frac{1}{2} \text{R1} + \text{R2} - \text{R3}$ [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]	Nitratbilanz $\frac{1}{2} \text{R1} - \text{R4}$ [$10^{14} \text{ molec s}^{-1}$]
0.2 ± 0.6	-0.2 ± 0.4	0.5 ± 0.5

4. Auswertung der Meßergebnisse

4.1. Die numerische Simulation

Zur Erklärung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse werden Modellrechnungen in FACSIMILE (Flow And Chemistry SIMulator), einem dreidimensionalen Chemie- und Transportsimulationsmodul, das in Fortran programmiert ist, durchgeführt. Das Reaktorvolumen wird in einzelne Boxen unterteilt. Zwischen benachbarten Boxen werden Transportphänomene berücksichtigt. Innerhalb der jeweiligen Boxen laufen chemische Reaktionen ab. So erhält man einen umfangreichen Satz gekoppelter Differentialgleichungen, der die chemischen und physikalischen Vorgänge beschreibt. Die Lösung dieser Differentialgleichungen geschieht in einem iterativen Verfahren nach Gear. Die hier vorgestellten Modellrechnungen stellen eine Weiterentwicklung des Modells dar, das in Mertes [1992] beschrieben ist. Vorrangiges Ziel ist die Einbindung und Quantifizierung einer Oberflächenreaktion in die Simulationsrechnungen.

4.1.1. Geometrie und Schrittweiten

Die Geometrie des Wasserstrahls und des Reaktors legt eine Modellierung in einem zylinderförmigen Gitter nahe. Abb. 4.1 zeigt die vorgenommene Diskretisierung in axialer Richtung. Die axiale Schrittweite beträgt $108.7 \mu\text{m}$. Die radiale Diskretisierung ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die radiale Schrittweite wird in der Nähe der Phasengrenze gas/flüssig kleiner gewählt als in den Bereichen fern der Strahloberfläche. So beträgt der Gitterabstand an der

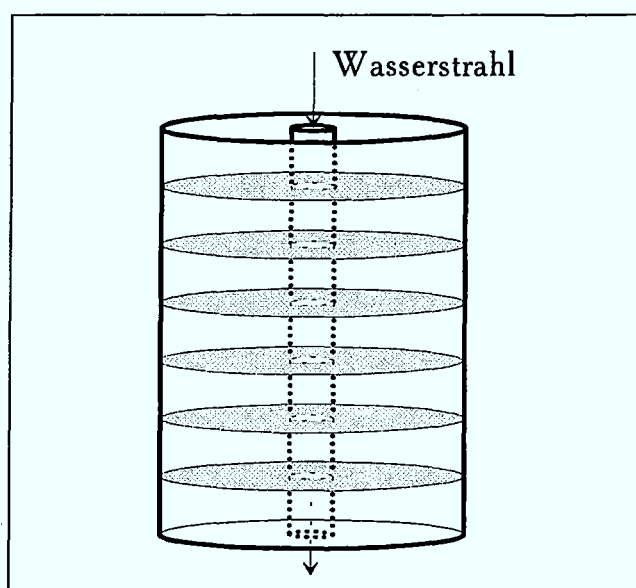


Abb. 4. 1 Axiale Diskretisierung des Reaktors und des Wasserstrahls.

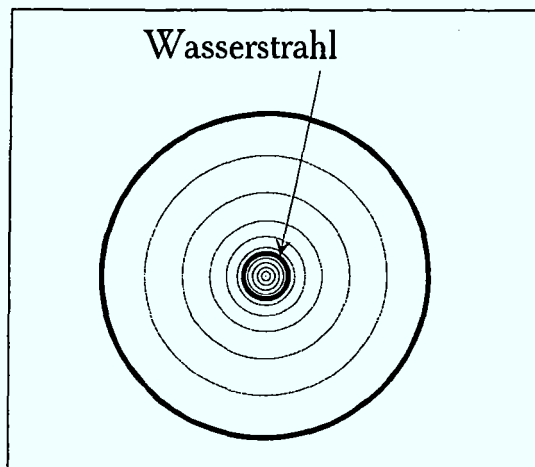


Abb. 4. 2 Radiale Diskretisierung des Reaktors und des Wasserstrahls.

Phasengrenze in beiden homogenen Phasen $0.52 \mu\text{m}$. Dieser kleine Abstand stellt sicher, daß den zur Strahloberfläche hin anwachsenden radialen Konzentrationsgradienten möglichst genau Rechnung getragen wird, um die Oberflächenprozesse fehlerfrei zu parametrisieren.

4.1.2. Transportprozesse

4.1.2.1. Diffusion und Konvektion

Transportphänomene werden in Form von Diffusion und Konvektion in beiden homogenen Phasen in das Modell eingefügt. Die zeitliche Konzentrationsänderung aufgrund molekularer Diffusion wird durch das zweite Ficksche Gesetz (Gl. 4.1) beschrieben (D: molekulare Diffusionskonstante):

$$\dot{C} = D \Delta C \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Der konvektive Transport wird entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit $\vec{v}$ in der jeweiligen Phase berücksichtigt (Gl. 4.2).

$$\dot{C} = \vec{v} \vec{\nabla} C \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Die Implementierung beider Prozesse in das Modell führt zu der allgemeinen Diffusionsgleichung [Atkins 1990], die in Gl. 4.3 unter Berücksichtigung der Zylindergeometrie dargestellt ist.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Dabei werden nur axiale Anteile des konvektiven Transports berücksichtigt und Winkelsymmetrie im Reaktor ($\partial C / \partial \varphi = 0$) vorausgesetzt.

Tab. 4. 1 Im Modell verwendete Diffusionskonstanten für typische experimentelle Bedingungen (siehe Text).

Diffusionskonstanten für NO ₂ , HNO ₂ und N ₂ O ₄		
D _{gas}	295 K - 366 hPa	1.47 cm ² s ⁻¹
D _{gas} (N ₂ O ₄)	295 K - 366 hPa	1.04 cm ² s ⁻¹
D _{liqu.}	278 K	2.11·10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹
D _{liqu.} (N ₂ O ₄)	278 K	1.49·10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹

Die Diffusionskonstanten (Tab. 4.1) für die flüssige Phase wurden Lee/Schwartz [1981] entnommen, während die Gasphasendiffusionskonstanten aus den binären Diffusionskonstanten für SO₂ (Van Doren et al. [1990]) berechnet wurden [Mertes 1992] unter Zuhilfenahme von Gl. 4.4 (Atkins [1990]).

$$D \propto \frac{1}{\sigma p} \sqrt{\frac{T^3}{M}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Hierbei werden aufgrund ihrer ähnlichen Struktur identische Stoßquerschnitte σ für NO₂ und SO₂ angenommen. Diese Herleitung ermöglicht die Berücksichtigung der unterschiedlich schnellen Diffusion von NO₂ in Helium und in Wasserdampf. Für HNO₂ und N₂O₄ finden sich weder für binäre Diffusionskonstanten in der Gasphase noch für Flüssigphasendiffusion Literaturangaben. Die Diffusionskonstanten von HNO₂ werden denen von NO₂ gleichgesetzt. Dies erscheint aufgrund der ähnlichen Größe und Geometrie von HNO₂ und NO₂ gerechtfertigt. Die Diffusionskonstanten für Distickstofftetroxid (N₂O₄) wird gegenüber denen von NO₂ nach Gl. 4.4 um das Verhältnis der Molekulargewichte von NO₂ und N₂O₄ korrigiert. Dies stellt nur eine Näherung dar, weil das Verhältnis der Stoßquerschnitte von NO₂ und N₂O₄ hier nicht berücksichtigt wird. Dadurch ergibt sich für N₂O₄ im Modell eine Überschätzung der Diffusion, die jedoch aufgrund der untergeordneten Rolle, die N₂O₄ spielt (wie später gezeigt wird), keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Simulationsrechnungen nimmt.

Die Flußgeschwindigkeiten in beiden homogenen Phasen legen die Größe des konvektiven Transports fest, für dessen Parametrisierung die Kenntnis des Flußprofils des Gasgemisches bzw. des Wasserstrahls nötig ist. Insbesondere ist für Oberflächenprozesse die Geschwindigkeit der Strahloberfläche von Belang.

Für den Wasserstrahl wird ein homogenes Flußprofil (d.h. ein plug-flow-Profil, in dem die Strahlgeschwindigkeit über den gesamten Strahlquerschnitt konstant ist, angenommen. Rech-

nungen von Duda/Vrentas [1967] zeigen, daß ein Wasserstrahl, der in laminarer Strömung aus einer Kapillare austritt, unter den hier vorherrschenden Experimentbedingungen bereits nach einer Wegstrecke von ein bis zwei Kapillareninnendurchmessern (0.1 bis 0.2 mm) ein plug-flow-Profil annimmt. Gleichzeitig verjüngt sich der Strahl um 5 μm . Diese Rechnungen sind von Brignole/Echarte [1981] experimentell verifiziert und von Kirchner [1989] für ein ähnliches Strahldesign bestätigt worden. Bei einer typischen Strahllänge von 5 mm nimmt dieser inhomogene Bereich nur 4 % der gesamten Strahloberfläche ein und selbst bei der kleinsten experimentell realisierten Strahllänge von 2.1 mm sind es nur 10 %. Daher wird über die gesamte Strahllänge der Wasserfluß in einem plug-flow-Profil parametrisiert und der Strahlradius als konstant betrachtet.

Die Bestimmung des Geschwindigkeitsprofils im Gasraum birgt Schwierigkeiten, da die Geschwindigkeit der Wasserstrahloberfläche mit 438 cm s^{-1} wesentlich größer ist als die mittlere Gasgeschwindigkeit von 1.96 cm s^{-1} . Daher können im Gasraum an der Grenzfläche reibungsbedingte turbulente Scherströmungen auftreten, die für einen beschleunigten Transport von Gasphasenmolekülen zur Strahloberfläche sorgen. Solche Turbulenzen können in FACSIMILE nicht modelliert werden. Um dennoch die mögliche Existenz von Turbulenzen zu berücksichtigen, werden zur Beschreibung des Geschwindigkeitsprofils im Gasraum zwei extreme Ansätze gewählt, zwischen denen das tatsächliche Profil zu finden ist. Im ersten Ansatz wird das Gas an der Phasengrenze vom Wasserstrahl mitgerissen und nimmt dort die Geschwindigkeit der Strahloberfläche an. Es bildet sich eine Scherströmung aus und die Gasgeschwindigkeit nimmt linear mit dem Abstand vom Wasserstrahl ab. Dieses Scherfluß-Profil ist in Abb. 4.3 mit v_t bezeichnet. Der zweite extreme Ansatz geht von totaler Abwesenheit solcher Scherströmungen aus und beschreibt ein plug-flow-Geschwindigkeitsprofil v_p (vgl. Abb. 4.3). Beide Profile müssen der Randbedingung genügen, daß sie über die Reaktorquerschnittsfläche integriert dem experimentell beobachteten Volumenstrom entsprechen (Gl. 4.5). Dadurch ergibt sich für das Scherflußprofil v_t , daß die Gasgeschwindigkeit bereits in einem Abstand von 1.33 mm vom Wasserstrahl auf Null abgefallen ist.

$$F_{\text{gas}} = \int_A \vec{v}(\vec{r}) d\vec{A} = 2\pi \int_{r_{\text{jet}}}^{R_0} v(r) r dr \quad (\text{Gl. 4.5})$$

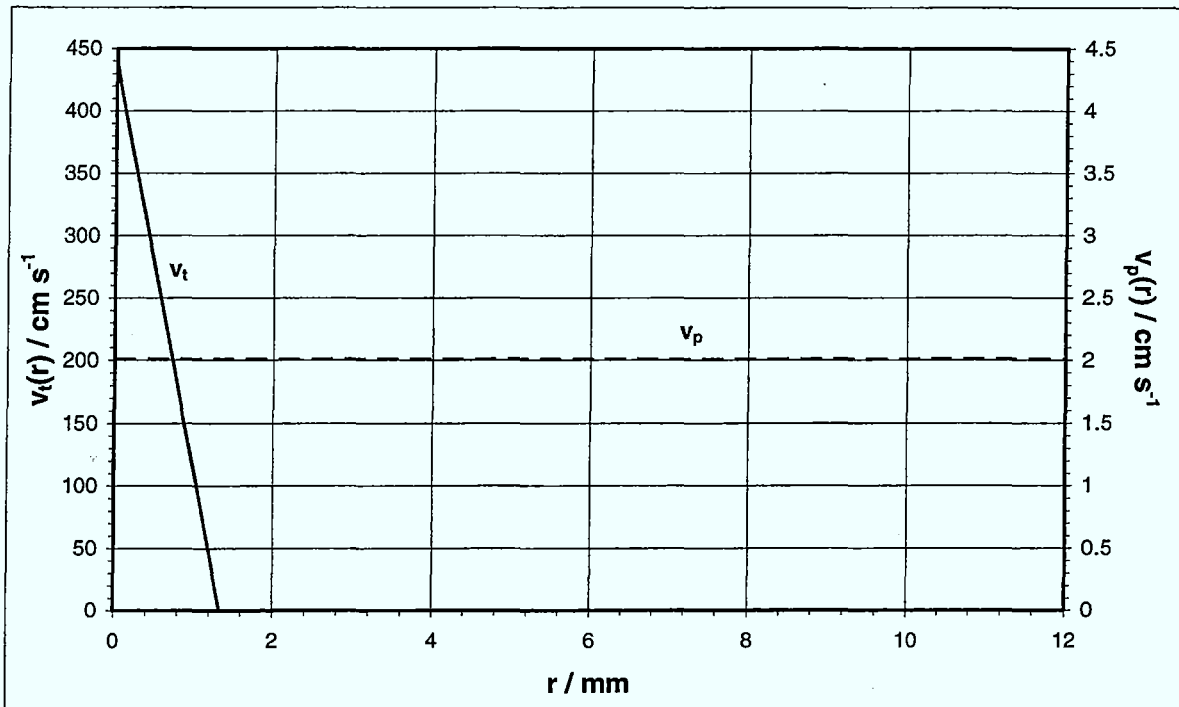


Abb. 4. 3 Im Modell verwendete Gasflußprofile: v_p bezeichnet das plug-flow-Profil und v_t das Scherfluß-Profil. Beide Profile sind auf den Gasvolumenstrom normiert.

4.1.2.2. Transport durch die heterogene Grenzschicht

Der Transport durch die Phasengrenze wird mit Hilfe des Massenakkommodationskoeffizienten α beschrieben, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Gasphasenmolekül, das auf die Oberfläche stößt, dort haften bleibt und in die flüssige Phase übergeht [Worsnop et al. 1989]. Der Fluß aus der Gasphase in die flüssige Phase ergibt sich dann aus der gaskinetischen Stoßrate zu:

$$F_{g \rightarrow l} = \frac{1}{4} \bar{v} C_g \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Es bezeichnen $\bar{v}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit und C_g die Gasphasenkonzentration einer Substanz in direkter Nähe der Grenzfläche. Die Aufnahme von Gasmolekülen in der flüssigen Phase kann durch die Löslichkeit dieser Substanz in der Flüssigkeit begrenzt werden. Ein Maß für die Löslichkeit ist die stoffspezifische Henry-Konstante H . Das Henry-Gesetz (Gl. 4.7) gibt an, welche Gleichgewichtskonzentration C_l sich in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der Gasphasenkonzentration C_g einstellt:

$$C_l = HRT C_g \quad (\text{Gl. 4.7})$$

In Gl. 4.7 bezeichnet R die Gaskonstante. Tab. 4.2 listet die im Modell verwendeten Henry-Konstanten auf. Im Henry-Gleichgewicht verschwindet der resultierende Fluß durch die Oberfläche und die Beträge der Flüsse $F_{g \rightarrow l}$ (Gl. 4.6) und $F_{l \rightarrow g}$, der $F_{g \rightarrow l}$ entgegengesetzt ist, sind gleich groß:

$$F_{g \rightarrow l} = \frac{1}{4} \alpha \bar{v} C_g = \frac{1}{4} \alpha \bar{v} \frac{C_l}{HRT} = F_{l \rightarrow g} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Tab. 4.2 Im Modell verwendete Henry-Konstanten.

Henry-Konstanten für NO_2 , HNO_2 , N_2O_4 in $\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}$			
NO_2	$1.2 \cdot 10^{-2} \exp \left[2500 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$	0.0208	1
HNO_2	$4.9 \cdot 10^1 \exp \left[4781 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$	148	1
N_2O_4	-	1.33	2

Die Rechnung erfolgte für die experimentelle Temperatur von 278 K aus den Literaturangaben Chameides [1984] (1) und Schwartz/White [1982] (2).

Die Definition des Flusses $F_{l \rightarrow g}$ in Gl. 4.8 ist allgemeingültig und nicht auf das Henry-Gleichgewicht beschränkt. Es ergibt sich ein Nettofluß F_{net} (Gl. 4.9) aus der Gasphase in die flüssige Phase, der die Löslichkeit der Substanz explizit berücksichtigt (C_g und C_l bezeichnen wie zuvor Konzentrationen nahe der Grenzschicht).

$$F_{\text{net}} = \frac{1}{4} \alpha \bar{v} \left(C_g - \frac{C_l}{HRT} \right) = \frac{1}{4} \gamma \bar{v} C_g \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Gl. 4.9 definiert gleichzeitig den Aufnahmekoeffizienten γ . Hanson et al. [1994] bestimmen γ für die reaktive Aufnahme an kleinen Wassertropfen, wenn sie eine Reaktion pseudo-erster Ordnung in der flüssigen Phase als Senke für gelöste Moleküle in Betracht ziehen:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{v}}{4HRT\sqrt{D_l k^I}} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Dabei bezeichnet D_l den Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase, k^I die Reaktionskonstante pseudo-erster Ordnung und R die Gaskonstante. Worsnop et al. [1989] gelangen zu einer ähnlichen Definition, indem sie statt einer Reaktion eine Wechselwirkungszeit $t = (k^I)^{-1}$ zwischen Gasmolekülen und der Wasseroberfläche von Wassertropfen in Betracht ziehen. Man erhält in diesem Fall einen zeitabhängigen Aufnahmekoeffizienten, der mit zunehmender Wechselwirkungszeit kleiner wird, weil eine Sättigung der Tropfen einsetzt, d.h. das Henry-

Gleichgewicht erreicht wird. Da in dem hier vorgestellten Modell die Flüssigphasenkonzentration C_l jederzeit berechnet werden kann, werden beide Flüsse $F_{g \rightarrow l}$ und $F_{l \rightarrow g}$ explizit berücksichtigt. Ein Aufnahmekoeffizient γ wird nicht benötigt.

Mertes [1992] beschreibt einige Experimente, die in der Literatur zur Bestimmung von Massenakkommodationskoeffizienten α durchgeführt worden sind. Die Quantifizierung von α gestaltet sich schwierig und es finden sich für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Moleküle bisher nur im Fall von HNO_2 recht verlässliche Angaben über die Größe von α [Bongartz et al. 1994]. Daher wird α in den Modellrechnungen für alle Substanzen (NO_2 , N_2O_4 sowie HNO_2) als variabler und anpaßbarer Parameter eingesetzt.

4.1.3. Homogene chemische Reaktionen

Tab. 4.3 Homogene chemische Reaktionen im Modell.

Gasphase (366 hPa; 295 K)			
M1f	$2 \text{ NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$		$k_{1f} = 3.05 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (1)$
M1b	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$		$k_{1b} = 8.75 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (1)$
Flüssigphase (278 K)			
M2f	$2 \text{ NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$		$k_{2f} = 4.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2)$
M2b	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$		$k_{2b} = 6.9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (2)$
M3	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$		$k_3 = 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (2)$
M4f	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$		$k_{4f} = 2.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (3)$
M4b	$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$		$k_{4b} = 5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2)$
M5	$2 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$		$k_5 = K_2 \cdot k_3$

Die Reaktion (M5) wird nur in den Simulationsrechnungen benötigt, die ohne die Berücksichtigung von N_2O_4 durchgeführt werden ($K_2 = k_{2f} / k_{2b}$). Literaturangaben: (1) Borrell et al. [1988] - (2) Warneck [1988] - (3) Chameides [1984] und Warneck [1988].

Die Tabelle 4.3 zeigt die im Modell eingesetzte homogene Gas- und Flüssigphasenchemie. Die Einbeziehung des Gleichgewichts von NO_2 und N_2O_4 in der Gasphase (M1) erlaubt es, die Bedeutung von N_2O_4 für den NO_2 -Aufnahmeprozess abzuschätzen. Simulationsrechnungen, in denen auf eine Berücksichtigung der N_2O_4 -Chemie verzichtet wird, werden ohne die Reaktionen (M1), (M2) und (M3) durchgeführt, an deren Stelle die kombinierte Reaktion

(M5) tritt mit $k_5 = K_2 \cdot k_3$. Wandreaktionen werden nicht berücksichtigt, weil diese bei der hier verwendeten differentiellen Meßmethode keinen Einfluß auf die Gasphasenkonzentrationsabnahmen ausüben. H^+ wird in den Rechnungen als eine feste und konstante Größe gehandhabt, die durch den pH-Wert des Strahlwassers festgelegt wird. Eine Erhöhung der H^+ -Konzentration im Wasserstrahl an der Grenzfläche läßt sich durch die Wahl eines niedrigeren pH-Wertes des Strahlwassers simulieren.

4.1.4. Prozesse an der Wasseroberfläche

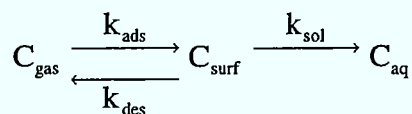
Die Implementierung einer heterogenen Reaktion auf der Oberfläche des Wasserstrahls in die Simulationsrechnungen setzt die Kenntnis der auf Grenzflächen ablaufenden Prozesse voraus. Diese sollen im folgenden vorgestellt werden.

4.1.4.1. Adsorption, Desorption und Diffusion

Die Untersuchung von Adsorptionsphänomenen ist eng mit der Problematik der Akkommodation verknüpft. Es ist daher unerlässlich, zunächst einige Begrifflichkeiten zu klären. Der bisher (Kapitel 4.1.2.2) verwendete Akkommodationskoeffizient α gehorcht der Definition von Davidovits et al. [1991]:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{k_{\text{sol}}}{k_{\text{des}}} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

In Gl. 4.11 beziehen sich Solvations- und Desorptionsraten auf bereits auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle:



Daraus folgt:

$$\alpha = \frac{k_{\text{sol}}}{k_{\text{ads}}} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Gleichzeitig verwenden die Autoren folgende Definition: α stellt die Wahrscheinlichkeit dar, mit der ein Gasphasenmolekül bei einem Stoß mit der Oberfläche in die flüssige Phase

übergeht (siehe auch Worsnop et al. [1989]). Danckwerts [1970] wählt eine ähnliche Definition, indem er aus dem Oberflächenwiderstand einen Parameter ξ ableitet, der das Verhältnis der Stöße, die zur Absorption (bzw. Solvation) führen, zu der Gesamtzahl der Stöße beschreibt. Schwartz [1986] verwendet dieses ξ unter der Bezeichnung Massenakkommodationskoeffizient α . Diese verschiedenen Definitionen von Davidovits (Gl. 4.11 und 12) und der anderen Autoren sind nur dann in Einklang miteinander, wenn jeder Stoß mit der Oberfläche zunächst zu einer Adsorption führt. Im folgenden Abschnitt wird deutlich, daß diese Bedingung im Fall der Physisorption und der Chemisorption erfüllt ist.

Die ursprüngliche Definition eines Akkommodationskoeffizienten geht auf Knudsen [1911] (vgl. [Yasumoto 1987]) zurück (T_1 , T_2 und T_3 bezeichnen die Temperaturen der stoßenden Moleküle, der Oberfläche und der reflektierten Moleküle):

$$\alpha_{Kn} = \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

Ein Molekül, das bei einem Stoß auf die Oberfläche keine Wechselwirkung mit ihr eingeht, wird direkt reflektiert (vgl. Tab. 4.4: $T_3 = T_1 \Rightarrow \alpha_{Kn} = 0$). Wird nach Adamson [1990] die Adsorptionszeit τ , die als Wechselwirkungszeit des stoßenden Moleküles mit der Oberfläche definiert wird, größer als die Schwingungsdauer eines Moleküls auf der Oberfläche, dann findet ein Energieaustausch zwischen Gasmolekül und Oberfläche statt ($T_3 \rightarrow T_2 \Rightarrow \alpha_{Kn} \rightarrow 1$) und das Gasmolekül wird, sofern es die Oberfläche wieder verläßt, diffus reflektiert. In diesem Fall, der durch Physisorption oder Chemisorption beschrieben wird (vgl. Tab. 4.4), bedeutet dies, daß jeder Stoß eines Gasmoleküls mit der Oberfläche zu einer Adsorption führt. Diese Definition (Gl. 4.13) des Akkommodationskoeffizienten beschreibt eine Adsorptionswahrscheinlichkeit.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezeichnet α den anhand von Gl. 4.11 und 4.12 definierten Massenakkommodationskoeffizienten, der sich auf einen aus Adsorption und Solvation bestehenden Netto-Effekt bezieht (vgl. Davidovits et al. [1991]). Außerdem wird für NO_2 eine Adsorptionswahrscheinlichkeit α_{Kn} von Eins angenommen.

Tab. 4.4 illustriert den Unterschied zwischen Physisorption und Chemisorption. Ein physisorbiertes Teilchen kann in einer flachen Potentialmulde (vgl. Abb. 4.4) schwingen und

nach einer gewissen Zeit τ die Oberfläche spontan wieder verlassen. Das Geschwindigkeitsgesetz der Desorption gehorcht einer Arrhenius-Gleichung, wobei E_{ads} die Adsorptionsenthalpie und τ_0 ($= 10^{-12} - 10^{-13}$ s) die Schwingungsdauer der schwachen Bindung zwischen Teilchen und Oberfläche bezeichnet [Atkins 1990]:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_{\text{ads}}}{RT}} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Bei der Chemisorption gehen die Teilchen eine chemische Bindung mit der Oberfläche ein. Im Gegensatz zur Physisorption ist dieser Vorgang in der Regel nicht reversibel (vgl. Abb. 4.4).

Tab. 4.4 Klassifizierung von Adsorptionszeiten τ , Adsorptionsenthalpien E_{ads} und Adsorptionswahrscheinlichkeiten α_{Kn} (nach Adamson [1990] und Atkins [1990]).

Art der Adsorption	τ [s] (25 °C)	E_{ads} [kJ/mol]	α_{Kn} nach Gl. 4.13
keine	10^{-13}	0.5	0
Physisorption	$10^{-12} - 10^{-4}$	6 - 50	~ 1
Chemisorption	> 1	> 80	~ 1

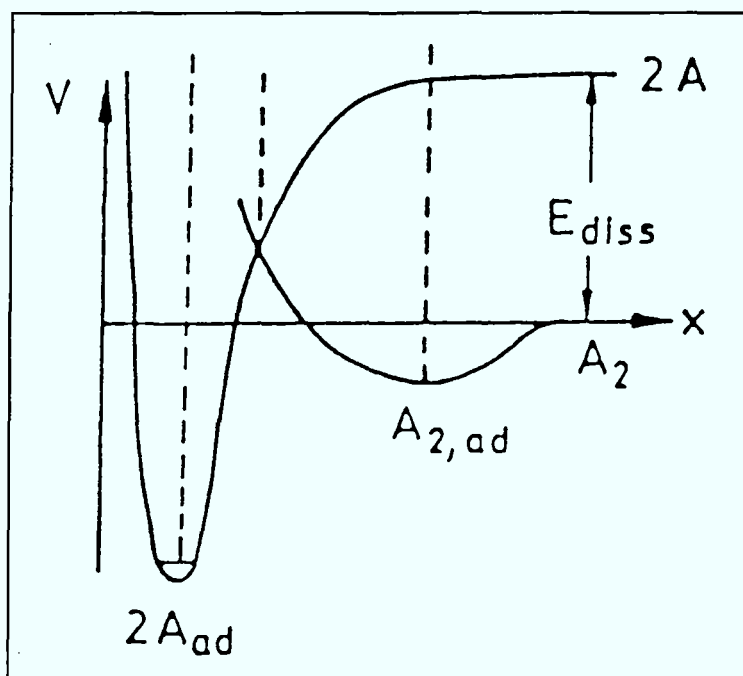


Abb. 4.4 Physisorption und Chemisorption am Beispiel eines beliebigen Moleküls A_2 in einem Potentialdiagramm [Ertl 1995]. x bezeichnet den Abstand zur Oberfläche. Ein Teilchen ist physikalisch adsorbiert, wenn es in der flachen Potentialmulde schwingt, die es jederzeit wieder verlassen kann. Die Chemisorption, die oftmals mit einer Aktivierungsenergie - dargestellt durch den Potentialwall - verbunden ist, führt sofort zu einer Dissoziation beider Atome. An der Tiefe des Potentialtopfes läßt sich abschätzen, daß die Aufenthaltszeit der dissoziierten Atome $2A$ auf der Oberfläche sehr groß ist.

Um Aussagen über die Belegung der Wasserstrahloberfläche mit NO_2 treffen zu können, erfolgt eine detaillierte Behandlung der Adsorption und Desorption. Zur Beschreibung der Adsorption von NO_2 wird der Langmuir-Ansatz verwendet, voraussetzend, daß es sich dabei um eine Oberflächenbelegung von maximal einer NO_2 -Monolage und um Physisorption handelt. Letztere Bedingung erscheint plausibel, da für die zu implementierende Reaktion bereits mindestens ein NO_2 -Molekül auf der Oberfläche physikalisch adsorbiert sein muß. Adamson [1990] gibt für die Langmuir-Adsorptionsrate R_{ads} (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) folgenden Ausdruck an:

$$R_{\text{ads}} = \frac{1}{4} \bar{v} C_g S_0 \sigma_0 \quad (\text{Gl. 4.15})$$

In Gl. 4.15 bezeichnen S_0 die freien Oberflächenplätze pro Einheitsfläche und σ_0 die Fläche eines Platzes. Adamson [1990] nennt $1.62 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ als Schätzwert der „molekularen Fläche“ von N_2 . Turco et al. [1989] geben für eine typische Eisoberfläche die Anzahl der Oberflächenplätze mit 10^{+15} cm^{-2} an. Zum Vergleich läßt sich die Fläche von NO_2 aus der Bindungslänge von $1.197 \text{ \AA}$ und dem Bindungswinkel von 134° [Holleman/Wiberg 1985] zu $8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ abschätzen. Im folgenden wird $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ für die Größe eines Oberflächenplatzes σ_0 von NO_2 auf Wasser angenommen. Gl. 4.15 geht davon aus, daß jeder Stoß eines Gasphasenmoleküls mit der Oberfläche zu einer Wechselwirkung, d.h. zu einer Adsorption, führt. Aus Gl. 4.15 folgt die Adsorptionskonstante k_{ads} (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) zu:

$$k_{\text{ads}} = \frac{1}{4} \bar{v} \sigma_0 \quad (\text{Gl. 4.16})$$

Die Aufenthaltsdauer eines adsorbierten Teilchens auf der Oberfläche wird durch die Desorption festgelegt. So läßt sich mit Hilfe der zuvor definierten Adsorptionszeit τ die Desorptionsrate R_{des} (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ausdrücken:

$$R_{\text{des}} = S_1 \tau^{-1} \quad (\text{Gl. 4.17})$$

$S_1 = S_{\text{tot}} - S_0$ bezeichnet die Anzahl der besetzten Oberflächenplätze pro Einheitsfläche, wobei $S_{\text{tot}} = \sigma_0^{-1}$ gilt. Die Desorptionskonstante k_{des} (in s^{-1}) ergibt sich dann zu:

$$k_{\text{des}} = \tau^{-1} \quad (\text{Gl. 4.18})$$

Die Oberflächenbelegung θ ergibt sich aus dem Verhältnis der besetzten zu den gesamt verfügbaren Oberflächenplätzen:

$$\theta = \frac{S_1}{S_{\text{tot}}} = \frac{S_1}{S_0 + S_1} \quad (\text{Gl. 4.19})$$

Im Gleichgewicht ($R_{\text{ads}} = R_{\text{des}}$) folgt mit $b = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ die Formel für die Langmuir-Adsorptions-Isotherme (Gl. 4.20), die in Abb. 4.5 dargestellt ist.

$$\theta = \frac{bC_g}{1 + bC_g} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

Man erkennt, daß die Oberflächenbelegung proportional zur Gasphasenkonzentration ist, wenn diese klein genug ist ($C_g \ll b^{-1}$). Für große Gasphasenkonzentrationen ($C_g \gg b^{-1}$) strebt die Oberflächenbelegung einem Grenzwert zu, der mit der Monolagenbelegung ($\theta = 1$) korrespondiert.

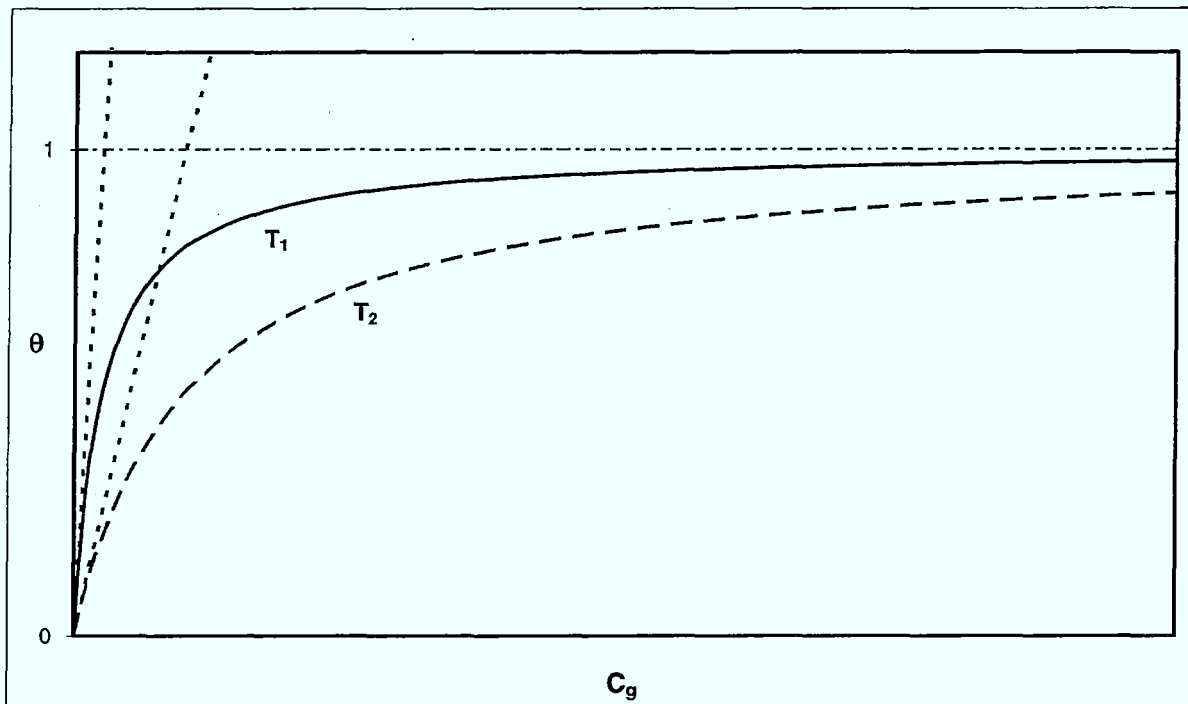


Abb. 4.5 Langmuir-Adsorptions-Isotherme: Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der Gasphasenkonzentration. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption ist exemplarisch dargestellt.

Aus den experimentellen $\text{NO}_{2,\text{gas}}$ -Verlustdaten (siehe Tab. 3.2) sowie den Flußgeschwindigkeiten (Tab. 3.1) von Gas und Wasserstrahl ergibt sich, daß maximal ein Anteil von 15 % der Oberflächenplätze mit NO_2 belegt ist. Unter der Annahme, daß es sich bei den Oberflächenphänomenen um schnelle Prozesse im Vergleich mit der Expositionszeit des Wasserstrahls handelt, läßt sich im Gleichgewicht von Adsorption und Desorption aus Gl. 4.15 bis 4.20 eine Adsorptionszeit von $\tau \leq 5 \cdot 10^{-6}$ s abschätzen, woraus nach Gl. 4.14 eine Adsorptions-

enthalpie von $E_{\text{ads}} \leq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ folgt. Ein Vergleich mit Tab. 4.4 ergibt, daß es sich bei der Aufnahme von NO_2 am Wasserstrahl um Physisorption handelt und der Langmuir-Ansatz gerechtfertigt ist.

Die im vorangegangenen Abschnitt bestimmte Adsorptionszeit τ stellt gleichzeitig die Einstellzeit des Gleichgewichtes von Adsorption und Desorption dar, sofern sich keine großen und zeitlich variablen Konzentrationsgradienten in der Gasphase einstellen, die ständig für eine Variation der Adsorptionsrate sorgen. Da τ sehr viel kleiner ist als die Expositionszeit des Wasserstrahls (1 ms), kann über die gesamte Strahllänge ein Gleichgewicht zwischen Oberflächenkonzentration und Gasphasenkonzentration nahe der Grenzfläche angenommen werden:

$$\beta = \frac{[\text{NO}_{2,\text{ads}}]}{[\text{NO}_{2,\text{gas}}]} = \text{const.} \quad (\text{Gl. 4.21})$$

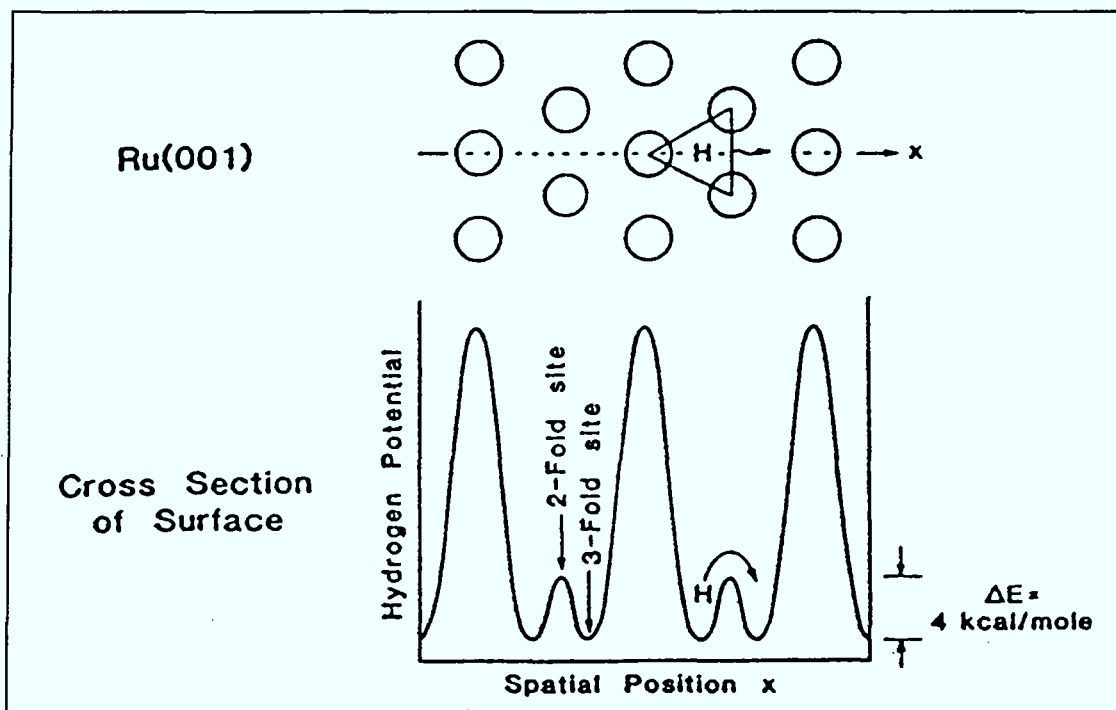


Abb. 4. 6 Schematische Darstellung der Diffusion auf der Oberfläche. Als gut verstandenes Beispiel dient die Diffusion von atomarem Wasserstoff H auf einer Ru(001)-Oberfläche [George 1987]. Adsorbierte Moleküle können sich auf der Oberfläche fortbewegen, indem sie von einer Potentialmulde in die nächste springen. Dabei ist eine Aktivierungsenergie von typischerweise 1 kJ mol^{-1} aufzubringen.

Einen weiteren Oberflächenprozeß stellt die Oberflächendiffusion dar. Die adsorbierten Teilchen finden ein Potential vor, das periodisch mit der Struktur des Substrats variiert und für welches die niedrigste Barriere mit der Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion identifiziert werden kann (Ertl [1995], vgl. Abb. 4.6). Es handelt sich bei der Oberflächendiffusion um das Springen eines adsorbierten Moleküls von einem Oberflächenplatz zum nächsten. Die Sprungfrequenz hängt von der Oberflächendiffusionskonstante D_s ab, die wiederum ein Maß für die Beweglichkeit eines Teilchens auf der Oberfläche ist. Die Strecke x , die adsorbierte Teilchen in einer Zeit t auf einer Oberfläche zurücklegen, ergibt sich aus dem mittleren Verschiebungsquadrat zu [Ertl 1995]:

$$x = \sqrt{2D_s t} \quad (\text{Gl. 4.22})$$

Die Beträge von Oberflächendiffusionskonstanten D_s liegen bei Raumtemperatur auf festen Oberflächen typischerweise in einem Bereich von 10^{-8} bis $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (z.B. für H auf Ru(001) [George 1987] sowie H, D und CO auf verschiedenen Materialien [Seebauer/Schmidt 1987]). Neben der starken Temperaturabhängigkeit der Diffusion finden sich in der Literatur auch deutlich von dem oben genannten Bereich abweichende Angaben für Oberflächendiffusionskonstanten D_s wie $3.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (für N auf Ru(0001) [Ertl 1995]) oder $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (für CO auf Ni(100) [Adamson 1990]).

Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion sind für feste Oberflächen eingehend untersucht worden. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen sind innerhalb dieses Abschnitts vorgestellt worden basierend auf der ausführlichen Darstellung in Adamson [1990]. Für flüssige Oberflächen existieren thermodynamische Modelle für die Adsorption. Zeitaufgelöste Studien der schnellen Prozesse an flüssigen Oberflächen in jüngerer Zeit unterstreichen den Bedarf nach einer detaillierten Bestimmung der Dynamik der an der Oberfläche ablaufenden Prozesse [Schweighofer/Benjamin 1993]. Davies und Rideal [1963] bestimmen für die Adsorption von Gasen an flüssigen Oberflächen eine lineare Isotherme, die für geringe Oberflächenbelegungen gültig ist. Diese Isotherme steht in Einklang mit dem linearen Bereich der Langmuir-Isotherme (Abb. 4.5), was bedeutet, daß das Verhältnis von Adsorption und Desorption an festen und flüssigen Oberflächen - zumindest im Bereich geringer Oberflächenbelegung - identisch ist. Eine den festen Oberflächen analoge Behandlung der flüssigen Oberflächen erscheint daher gerechtfertigt. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse bezüglich Oberflächendiffusion von festen auf flüssige Oberflächen erscheint fraglich. Das Verständnis und die genaue Kenntnis der Diffusion auf flüssigen Oberflächen wird im folgenden nicht explizit

benötigt, weil die Prozesse auf der Oberfläche wie Reaktion und Diffusion quantitativ nicht zu trennen sind. Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Prozesse kann im Rahmen dieser Arbeit nur über Netto-Effekte berichtet werden, ohne auf die Dynamik einzelner Oberflächenphänomene einzugehen.

4.1.4.2. Oberflächenreaktion

Eine Oberflächenreaktion, an denen zwei Moleküle beteiligt sind, kann zwei Mechanismen gehorchen. Es handelt sich dabei um den Langmuir-Hinshelwood- und den Eley-Rideal-Mechanismus, die beide in Abb. 4.7 illustriert sind.

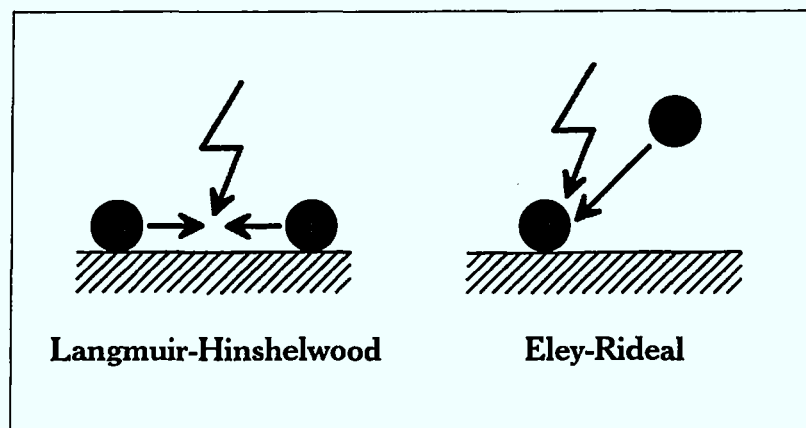
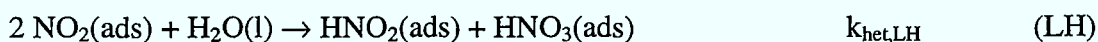


Abb. 4.7 Vergleichende Darstellung von Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus einer Oberflächenreaktion.

Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (Atkins [1990], Adamson [1990]) müssen beide Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbiert sein. Durch Diffusion eines oder beider Reaktionspartner auf der Oberfläche kommt es zu einem Stoß, der die Reaktion initiiert (vgl. Abb. 4.7):

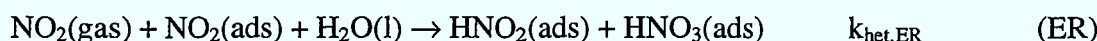


Aufgrund der Unkenntnis von Oberflächendiffusionskonstanten und Sprungfrequenzen wird eine zweidimensionale heterogene Reaktionskonstante $k_{\text{het,LH}}$ (in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) definiert, die die Oberflächendiffusion beinhaltet. Die heterogene Reaktionsrate $R_{\text{het,LH}}$ (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ergibt sich dann zu:

$$R_{\text{het,LH}} = k_{\text{het,LH}} [\text{NO}_{2,\text{ads}}]^2 = k_{\text{het,LH}} \beta^2 [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 \quad (\text{Gl. 4.23})$$

Da die NO_2 -Oberflächenbelegung nicht bestimmt werden kann, berechnet man die Reaktionsrate $R_{\text{het,LH}}$ mit Hilfe der Gasphasenkonzentrationen nahe der Oberfläche und der Konzentrationsgleichgewichtskonstanten β aus Gl. 4.21.

Nach dem Eley-Rideal-Mechanismus (Atkins [1990], Adamson [1990]) wird die heterogene Reaktion durch den Stoß eines Gasphasenmoleküls mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Molekül ausgelöst:



In diesem Fall ergibt sich die heterogene Reaktionsrate $R_{\text{het,ER}}$ (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) aus der Anzahl der Stöße des gasförmigen NO_2 mit der Oberfläche, der Oberflächenbelegung $\theta = [\text{NO}_{2,\text{ads}}] / S_{\text{tot}}$ und einer Reaktionswahrscheinlichkeit γ_{het} :

$$\begin{aligned} R_{\text{het,ER}} &= \frac{1}{4} \gamma_{\text{het}} \bar{v} [\text{NO}_{2,\text{gas}}] \cdot \theta = \frac{1}{4} \gamma_{\text{het}} \frac{\bar{v}}{S_{\text{tot}}} \beta [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 \\ &= k_{\text{het,ER}} \beta [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

$[\text{NO}_{2,\text{gas}}]$ bezeichnet hier wiederum die Gasphasenkonzentration nahe der Oberfläche. Die in Gl. 4.24 definierte heterogene Reaktionskonstante $k_{\text{het,ER}}$ für den Eley-Rideal-Mechanismus besitzt die Dimension $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

4.1.4.3. Simulation einer heterogenen Reaktion

Mit Hilfe der Konzentrationsgleichgewichtskonstanten β (Gl. 4.21) wird die heterogene Reaktionskonstante auf die NO_2 -Gasphasenkonzentrationen nahe der Oberfläche angewandt. Dadurch wird die Modellierung einer Oberflächenreaktion ermöglicht. Beide vorgestellte Reaktionsmechanismen werden in den Modellrechnungen identisch behandelt, weil aufgrund der Unkenntnis von β eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen nicht möglich ist. So wird in die Modellrechnungen eine verallgemeinerte Reaktionskonstante k_M integriert (vgl. Gl. 4.23 und 24):

$$k_M = k_{\text{het,LH}} \beta^2 = k_{\text{het,ER}} \beta \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Diese Konstante k_M beschreibt nicht allein die Oberflächenreaktion, sondern auch Prozesse wie Oberflächendiffusion im Fall des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Die Dimension der Konstante k_M ($\text{cm}^4 \text{s}^{-1}$) ergibt sich aus der Tatsache, daß sich k_M auf dreidimensionale Konzentrationen bezieht und dabei zur Berechnung einer zweidimensionalen Reaktionsrate

auf der Oberfläche dient. Da das Simulationsprogramm FACSIMILE keine zweidimensionalen Größen handhaben kann, findet in den Modellrechnungen eine dreidimensionale heterogene Reaktionskonstante k_{FACS} (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) Verwendung, die auf die Gasphasenmoleküle in den Gitterboxen, die an den Wasserstrahl angrenzen, angewandt wird. Beschreiben V_i das Volumen einer solchen Gitterbox und A_i die an die Gitterbox angrenzende Wasserstrahloberfläche, so stehen beide Reaktionskonstanten in folgendem Verhältnis miteinander (d_i bezeichnet die Breite dieser Gitterbox):

$$k_M A_i = k_{\text{FACS}} V_i \quad \Leftrightarrow \quad k_M = k_{\text{FACS}} d_i \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Die bei der heterogenen Reaktion entstanden Reaktionsprodukte HNO_2 und HNO_3 sind zunächst auf der Oberfläche adsorbiert. Aufgrund seiner sehr hohen Löslichkeit wird HNO_3 sofort der flüssigen Phase in Form von NO_3^- zugeschrieben, während HNO_2 in die Gasphase oder in die flüssige Phase desorbieren kann. In den Simulationsrechnungen wird ein anpaßbarer Faktor g_{HNO_2} berücksichtigt, der angibt, welcher Anteil der auf der Wasseroberfläche durch die Reaktion (LH) bzw. (ER) produzierten HNO_2 -Moleküle in die Gasphase desorbieren. Da die Reaktionsprodukte der Oberflächenreaktion (LH) bzw. (ER) teilweise in die flüssige Phase übergehen, ist es sinnvoll, im Simulationsmodell die Breite d_i der an die Oberfläche angrenzenden Boxen in beiden homogenen Phasen gleich groß zu wählen, um eine einfache Handhabung der Gl. 4.26 im Modell zu gewähren (siehe auch Abschnitt 4.1.1).

4.2. Modell-Experiment-Vergleich

4.2.1. Vergleich für NO_2

In Abb. 4.8 werden die durchgeführten Simulationsrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, die bei Standardbedingungen ($T_{\text{jet}} = 278 \text{ K}$, $l_{\text{jet}} = 5 \text{ mm}$, $v_{\text{jet}} = 438 \text{ cm s}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{jet}} = 7$) aufgenommen worden sind. Es zeigt sich, daß die Modellrechnungen, die ohne die Berücksichtigung der heterogenen Chemie durchgeführt wurden, nicht in der Lage sind, das beobachtete Verhalten der NO_2 -Aufnahme zu erklären. Paßt man in den Modellrechnungen, die die Oberflächenreaktion (LH) oder (ER) beinhalten, eine heterogene Reaktionskonstante $k_M = 4.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^4 \text{s}^{-1}$ an, so wird eine sehr gute Überein-

stimmung zwischen Experiment und Modellrechnungen erzielt. Die Diskussion dieser Reaktionskonstante und deren Fehler schließt sich in Kapitel 5 an.

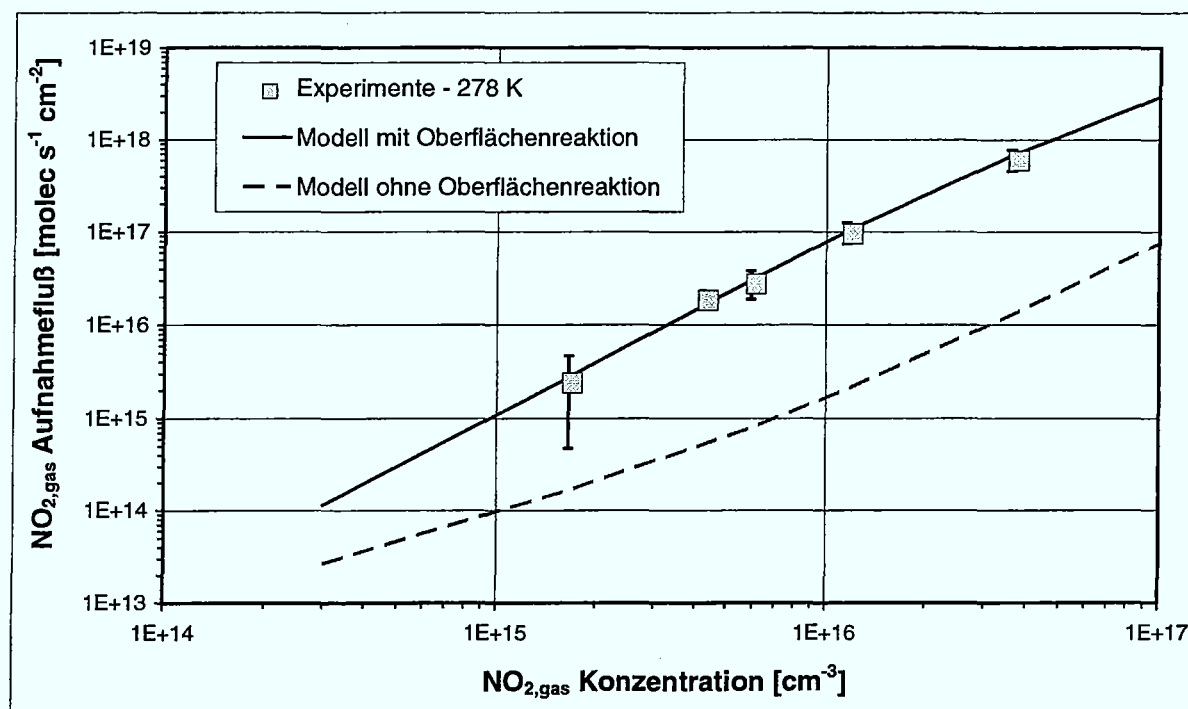


Abb. 4.8 Die Aufnahme von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Modellrechnungen, die mit und ohne Berücksichtigung der heterogenen Chemie durchgeführt wurden.

Tab. 4.5 Modellparameter für die Konturdiagramme.

$[\text{NO}_{2,\text{gas}}]$	$1.15 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
$[\text{HNO}_{2,\text{gas}}]$	$3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
$\alpha(\text{NO}_2)$	1
$\alpha(\text{HNO}_2)$	0.01
$\alpha(\text{N}_2\text{O}_4)$	10^{-4}
k_M	$4.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$
g_{HNO_2}	0.5
Gasflußprofil	plug flow (v_p)

Die Tabelle zeigt Parameter, die in den Simulationsrechnungen zur Erstellung der Konturdiagramme (Abb. 4.9 und 4.11) gewählt worden sind. Die Massenakkommodationskoeffizienten α von NO_2 und N_2O_4 wurden frei gewählt (vgl. Kapitel 5), während die anderen Parameter an die experimentellen Ergebnisse angepaßt wurden. Der Anteil des heterogen produzierten HNO_2 , das in die Gasphase desorbiert, g_{HNO_2} , wurde zur Verdeutlichung des Desorptions-Effekts in diesen Simulationen künstlich erhöht. Die Wahl des Gasflußprofils (Scherfluß oder plug flow) besitzt keinen entscheidenden Einfluß auf die hier vorgestellten Ergebnissen (vgl. Kapitel 5).

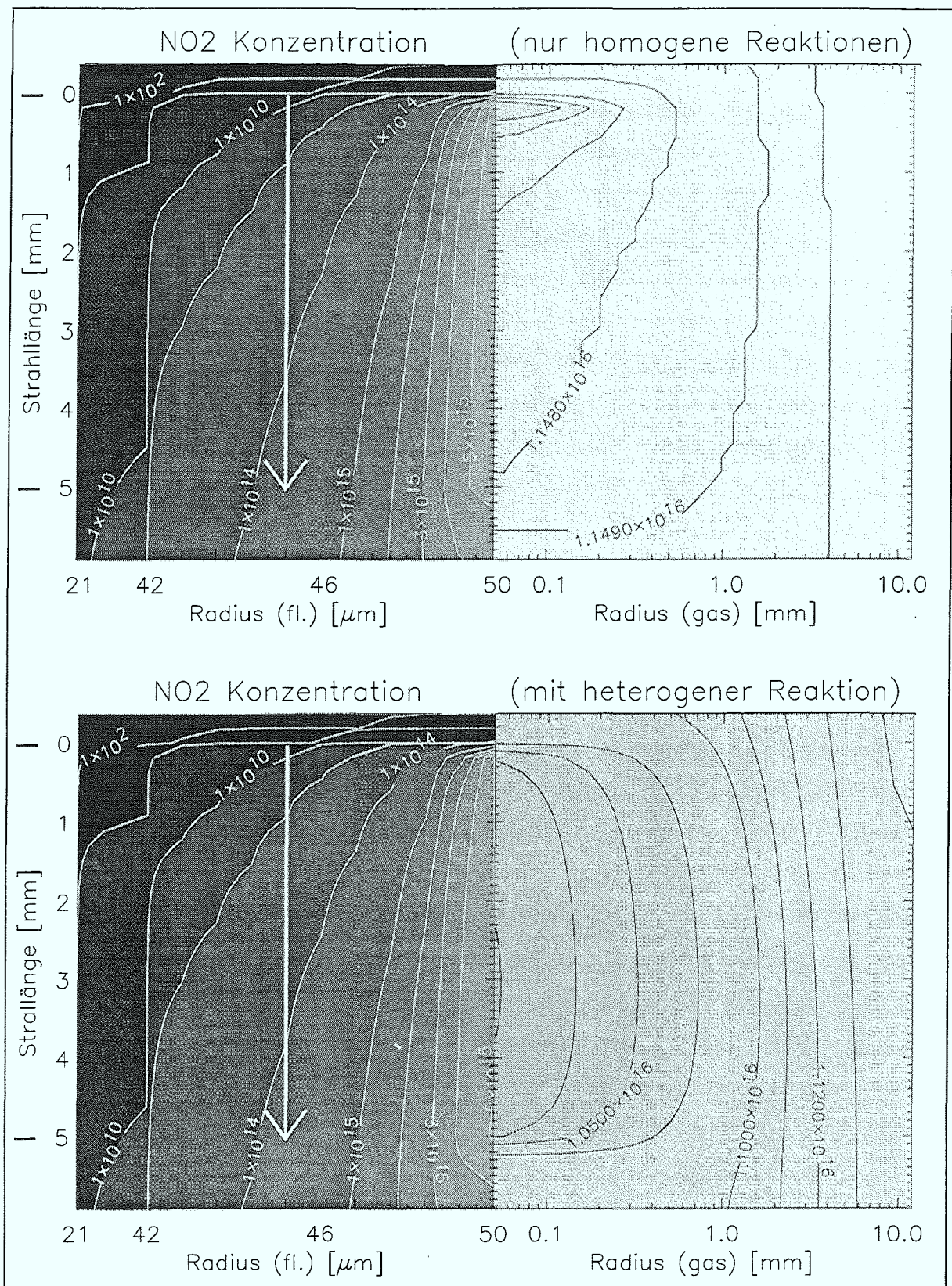


Abb. 4. 9 Konturdiagramme der NO₂-Konzentration zur Illustration der Modellrechnungen mit und ohne Oberflächenreaktion. Die linke Hälfte zeigt die Konzentrationen im Wasserstrahl. In der rechten Hälfte sind die Konzentrationen in der Gasphase dargestellt; der Radius ist logarithmisch aufgetragen. Für beide Phasen erfolgt die Angabe der Konzentrationen in cm³. Der senkrechte Pfeil deutet die Flußrichtung des Wasserstrahls an.

Konturdiagramme (Abb. 4.9) verdeutlichen den Effekt der Oberflächenreaktion auf die Ergebnisse der Modellrechnungen. Tab. 4.5 listet die hierzu eingesetzten Parameter auf. Im Diagramm ohne heterogene Reaktion zeigt sich an der Stelle, an der der frische Wasserstrahl aus der Kapillare austritt (Strahllänge = 0) ein plötzlicher Einbruch der NO_2 -Konzentration: Gasförmiges NO_2 wird vom Wasserstrahl aufgenommen, bis das Strahlwasser mit NO_2 gesättigt ist. Im weiteren Verlauf (ab einer Strahllänge von etwa 0.5 mm) findet nur noch eine geringe NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl statt, was sich in einem sehr kleinen Konzentrationsgradient in der Gasphase dokumentiert. Im Konturdiagramm, das die heterogene Reaktion berücksichtigt, stellt sich aufgrund der größeren Aufnahme von NO_2 ein über die ganze Strahllänge nahezu konstanter und etwas größerer Konzentrationsgradient ein. Die Flüssigphasen-Konzentrationsprofile beider Modelle weisen keine signifikanten Unterschiede auf und dokumentieren den langsamen radialen diffusiven Transport von NO_2 im Wasserstrahl anhand sehr großer Konzentrationsgradienten.

4.2.2. Vergleich für HNO_2

Die Abbildung 4.10 zeigt einen Vergleich zwischen den Simulationsrechnungen und den experimentellen Ergebnissen in bezug auf die HNO_2 -Aufnahmerate am Wasserstrahl. Es zeigt sich wie im vorherigen Abschnitt 4.2.1, daß die Modellrechnungen ohne eine Oberflächenreaktion (LH) bzw. (ER) nicht in der Lage sind, die experimentellen Ergebnisse widerzuspiegeln. Durch Einbindung von (LH) oder (ER) in die Simulationsrechnungen und der Verwendung von $\alpha(\text{HNO}_2) = 0.01$ sowie $g_{\text{HNO}_2} = 0.3$ (d.h. 30 % des an der Oberfläche produzierten HNO_2 desorbiert in die Gasphase) ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Das starke Abfallen der HNO_2 -Aufnahmerate mit zunehmender NO_2 -Gasphasenkonzentration ist auf die Desorption der bei der heterogenen Reaktion (LH) oder (ER) an der Oberfläche entstehenden salpetrigen Säure in die Gasphase zurückzuführen. Auf Sensitivitätsuntersuchungen und Fehlerbetrachtungen wird in Kapitel 5 ausführlich eingegangen.

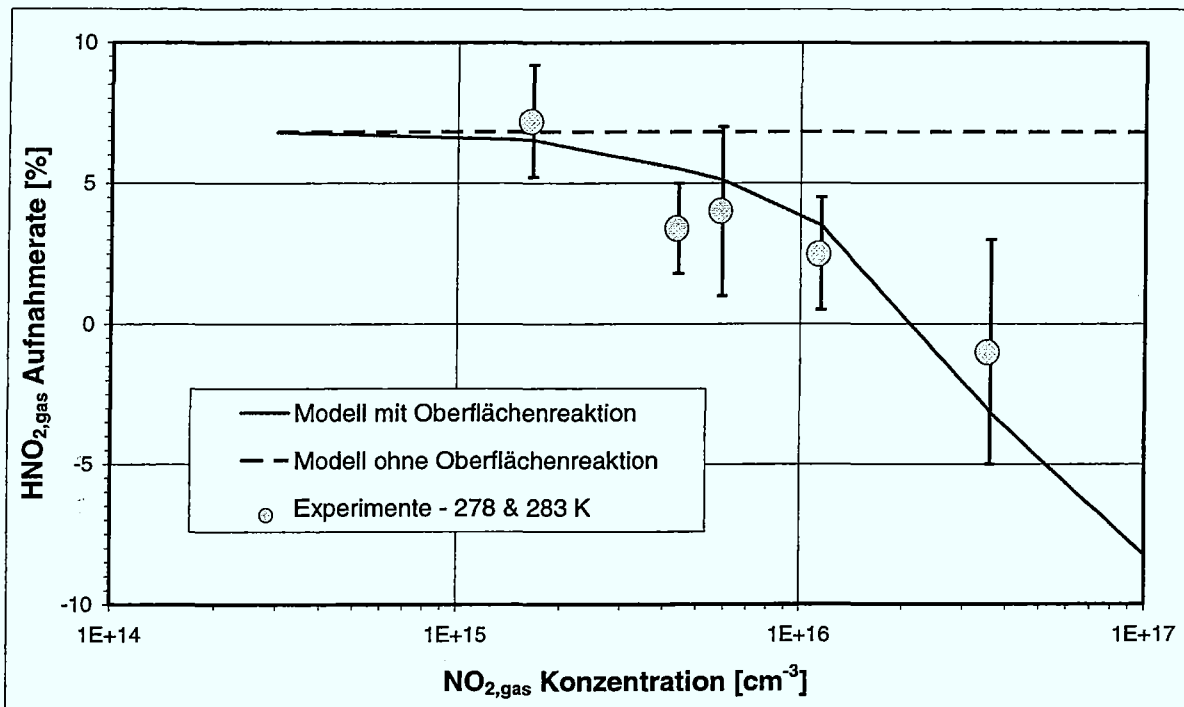


Abb. 4.10 Die Aufnahme von gasförmigem HNO_2 am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der NO_2 -Gasphasenkonzentration. Die Simulationsrechnungen wurden mit $\alpha(\text{HNO}_2) = 0.01$ und $g_{\text{HNO}_2} = 0.3$ durchgeführt. Eine negative Aufnahme rate von HNO_2 korrespondiert mit einer HNO_2 -Nettoproduktion an der Wasserstrahloberfläche.

Zur Illustration der Modellergebnisse bezüglich HNO_2 dienen die Konturdiagramme in Abb. 4.11. Die für die anpaßbaren Parameter gewählten Zahlenwerte sind in Tab. 4.5 zusammengetragen. Im Diagramm, das die heterogene Reaktion einschließt, läßt sich der Einfluß der Desorption der heterogen gebildeten salpetrigen Säure in die Gasphase aufgrund der Oberflächenreaktion (LH) bzw. (ER) deutlich erkennen: Es zeigt sich ein wesentlich geringerer HNO_2 -Konzentrationsgradient in der Gasphase als im Diagramm ohne die heterogene Reaktion. In beiden Diagrammen ist der Gasphasenkonzentrationsgradient über die gesamte Strahllänge konstant, da weder der Transport von HNO_2 durch die Oberfläche (im Diagramm ohne heterogene Reaktion, Abb. 4.11a) noch die heterogene Reaktion (Abb. 4.11b) Sättigungseffekten an der Wasserstrahloberfläche unterliegt. Die Konzentrationsprofile in der flüssigen Phase sind sich in beiden Diagrammen ähnlich, wobei sich im Diagramm mit heterogener Reaktion höhere Konzentrationen einstellen, da der Anteil von $(1 - g_{\text{HNO}_2})$ der an der Oberfläche heterogen gebildeten salpetriger Säure im Strahlwasser gelöst vorliegt.

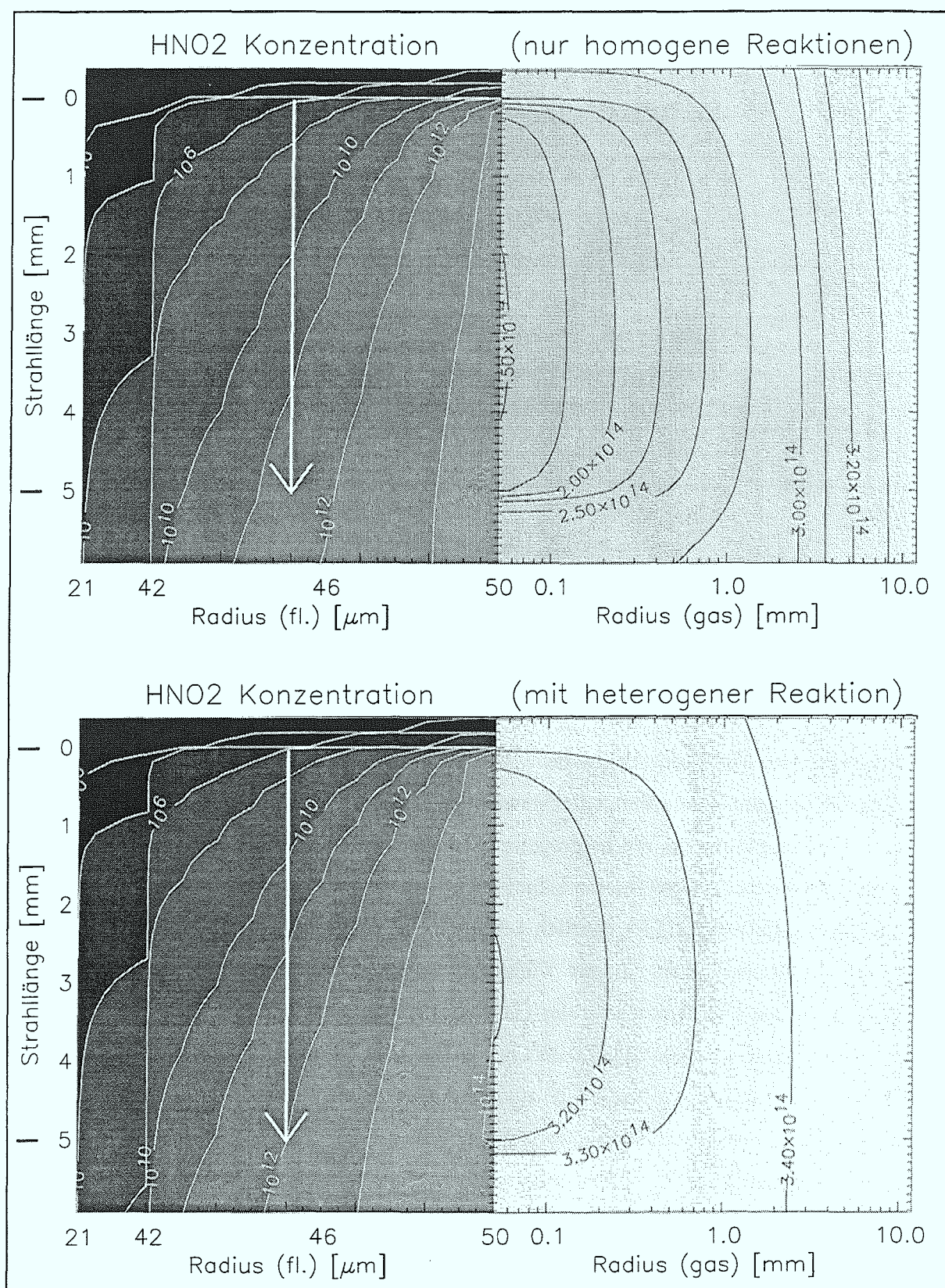


Abb. 4.11 Konturdiagramme der HNO₂-Konzentration zur Illustration der Modellrechnungen mit und ohne Oberflächenreaktion. Siehe auch Erklärungen zu Abb. 4.9.

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Analyse bezüglich NO_2

In Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, daß in den Simulationsrechnungen eine heterogene Reaktion von NO_2 an der Wasserstrahloberfläche berücksichtigt werden muß, um die experimentellen Ergebnisse quantitativ erklären zu können. Zunächst wird die Notwendigkeit der Einbeziehung dieser heterogenen Reaktion diskutiert, indem die homogenen chemischen Reaktionen sowie die Transportprozesse entkoppelt und ihre Beiträge zum Aufnahme-prozeß untersucht werden. Abb. 5.1 zeigt den NO_2 -Aufnahme-fluß am Wasserstrahl in Abhängigkeit von der NO_2 -Gasphasenkonzentration für verschiedene Szenarien (Tab. 5.1).

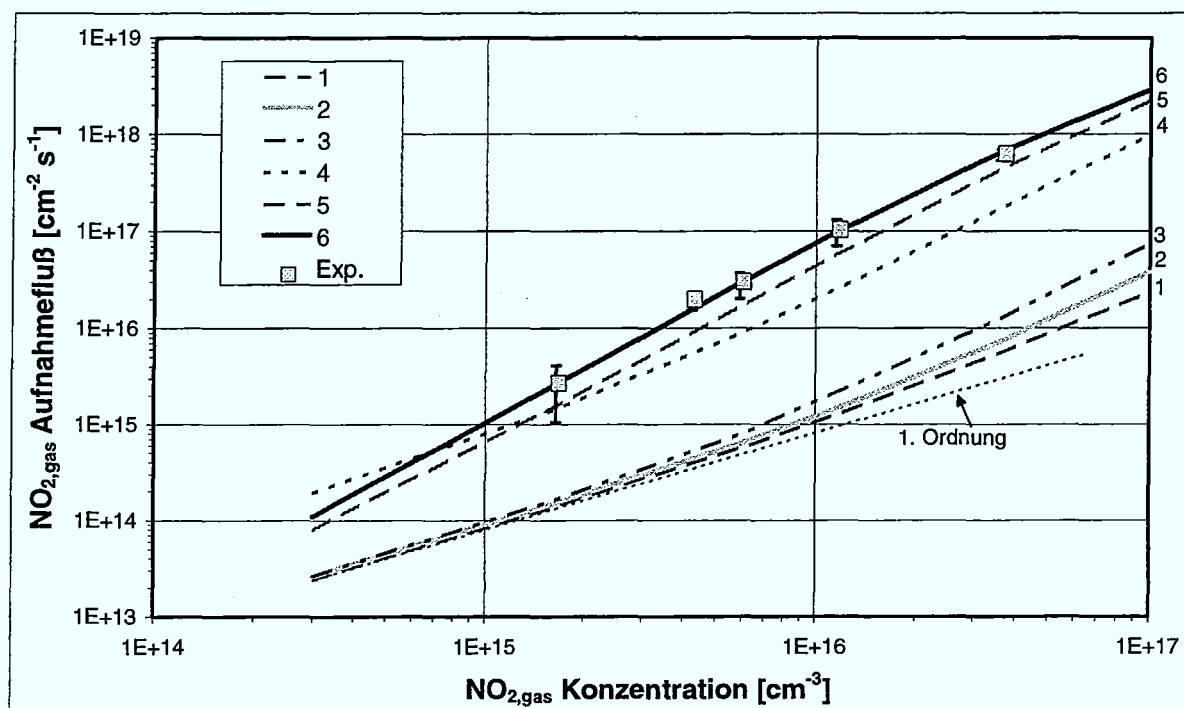


Abb. 5.1 Vergleich der Simulationsrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen: NO_2 -Aufnahme-fluß am Wasserstrahl in Abhängigkeit verschiedener Parameter, die in Tab. 5.1 aufgelistet sind. Alle Experimente und Modellrechnungen beziehen sich auf Standardbedingungen ($T_{\text{jet}} = 278 \text{ K}$, $l_{\text{jet}} = 5 \text{ mm}$, $v_{\text{jet}} = 438 \text{ cm s}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{jet}} = 7$). Für die anschließende Analyse ist zum Vergleich eine Kurve mit einer Abhängigkeit erster Ordnung von der NO_2 -Konzentration eingezeichnet.

Tab. 5.1 Auflistung der zur Erstellung von Abb. 5.1 in den Simulationsrechnungen verwendeten Szenarien, die im Text eingehend erklärt sind. Die Zahlen der ersten Spalte korrespondieren mit den Kurven in Abb. 5.1. Nur das 6. Szenario beinhaltet die heterogene Reaktion. Die Wahl der HNO_2 -Parameter ($\alpha(\text{HNO}_2)$ und g_{HNO_2}) zeigt keinen Einfluß auf die NO_2 -Aufnahme.

	$\alpha(\text{NO}_2)$	N_2O_4	het. Reak.	Sonstiges
1	10^{-4}	-	-	-
2	1	-	-	-
3	1	+	-	Berücksichtigung der expliziten N_2O_4 -Chemie
4	1	-	-	erhöhte Löslichkeitskonstante für NO_2 : $H_{\text{mod}} = 7 \cdot H_{\text{NO}_2}$
5	1	-	-	beschleunigte Reaktion in der Flüssigphase: $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$ $k_{5,\text{mod}} = 200 \cdot (K_2 \cdot k_3)$
6	1	+	+	Einbeziehung der heterogenen Chemie: $k_M = 4.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$

5.1.1. Homogene Chemie

Anhand der Kurve 1 in Abb. 5.1 lassen sich die Beiträge der an der NO_2 -Aufnahme beteiligten Prozesse diskutieren. Zur Verdeutlichung dieser Transportphänomene wird auf die Einbeziehung der N_2O_4 -Chemie verzichtet. Im Bereich kleiner NO_2 -Gasphasenkonzentrationen bis 10^{16} cm^{-3} erhält man eine nahezu lineare Abhängigkeit des NO_2 -Aufnahmeflusses von der NO_2 -Konzentration. In diesem Fall wird der Aufnahme-prozeß durch die geringe Löslichkeit von NO_2 in Verbindung mit der sehr langsamen Diffusion in der flüssigen Phase begrenzt. Im Wasserstrahl stellt sich nahe der Oberfläche die dem Henry-Gleichgewicht entsprechende NO_2 -Gleichgewichtskonzentration ein. Es können nun nur noch so viele NO_2 -Moleküle aus der Gasphase aufgenommen werden, wie von der Oberfläche zur Strahlmitte hin abtransportiert werden. Durch diese Transportlimitation wird der Verlauf erster Ordnung, den die Kurve aufweist, erklärt. Für NO_2 -Gasphasenkonzentrationen ab 10^{16} cm^{-3} zeigt sich eine zunehmende Steigung der Kurve. In diesem Bereich gewinnt die Flüssigphasenreaktion (M5) (Tab. 4.3), die zweiter Ordnung in bezug auf NO_2 ist (d.h. deren Reaktionsrate eine quadratische Abhängigkeit von der NO_2 -Konzentration aufweist), gegenüber dem diffusiven Transport in der flüssigen Phase an Bedeutung. Mit zunehmender NO_2 -Aufnahme setzt zusätzlich

aufgrund der geringen Massenakkommodation ($\alpha(\text{NO}_2) = 10^{-4}$) eine Limitation des Aufnahmeprozesses ein. Das Henry-Gleichgewicht für NO_2 in der flüssigen Phase wird nicht mehr erreicht. Diese drei konkurrierenden Prozesse, die quadratisch bzw. linear von der NO_2 -Konzentration abhängig sind, sorgen dafür, daß der Gesamtaufnahmeprozess von NO_2 für NO_2 -Gasphasenkonzentrationen ab 10^{16} cm^{-3} eine gemischte Ordnung besitzt, die sich am Verlauf der Kurve 1 belegen läßt.

Ein Vergleich der Modellrechnungen mit verschiedenen Massenakkommodationskoeffizienten $\alpha(\text{NO}_2) = 10^{-4}$ (Kurve 1) und dem maximal möglichen Wert von $\alpha(\text{NO}_2) = 1$ (Kurve 2) verdeutlicht die Schlußfolgerungen, die aus dem Verlauf der Kurve 1 gezogen wurden. Da die NO_2 -Aufnahme bereits im Fall geringer Akkommodation (Kurve 1) nicht durch den NO_2 -Transport aus der Gasphase zur Oberfläche limitiert wird, zeigt sich kein Unterschied zwischen beiden Kurven für NO_2 -Gasphasenkonzentrationen unterhalb 10^{16} cm^{-3} . Mit zunehmender NO_2 -Konzentration weist Kurve 2 einen etwas steileren Verlauf als Kurve 1 auf. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, daß im Fall von $\alpha = 1$ die Limitation durch die Akkommodation von NO_2 ausbleibt. Damit begrenzen nur noch die beiden Prozesse in der Flüssigphase (diffusiver Transport und Reaktion (M5)) den gesamten NO_2 -Aufnahmeprozess. Um den maximal möglichen Einfluß der homogenen Chemie auf die NO_2 -Aufnahme abzuschätzen, wird in den folgenden Simulationsrechnungen $\alpha(\text{NO}_2) = 1$ beibehalten.

NO_2 steht über die Gleichgewichtsreaktion (M1) (Tab. 4.3) in einem Gasphasengleichgewicht mit seinem Dimeren, dem N_2O_4 , so daß sich der experimentell beobachtete Konzentrationsverlust von gasförmigem NO_2 aus der Aufnahme beider Substanzen (NO_2 und N_2O_4) am Wasserstrahl zusammensetzt. Aufgrund dieses Gleichgewichts (M1) stellten sich in den durchgeführten Experimenten N_2O_4 -Konzentrationen zu 0.05 bis 1.3 % der NO_2 -Gasphasenkonzentration ein. Da die Löslichkeit von N_2O_4 etwa 50 mal größer ist als die von NO_2 (vgl. Tab. 4.2), kann sich insbesondere für hohe NO_2 -Gasphasenkonzentration der Einfluß von N_2O_4 auf den NO_2 -Aufnahmeprozess bemerkbar machen. Durch Vergleich von Modellrechnungen, die ohne und mit Berücksichtigung der N_2O_4 -Chemie durchgeführt werden, wird dieser Einfluß untersucht. Anstelle der Reaktion (M5) enthalten die Modellrechnungen, die die explizite N_2O_4 -Chemie beinhalten, die Reaktionen (M1), (M2) und (M3) (Tab. 4.3). Der Massenakkommodationskoeffizient von N_2O_4 wird zu $\alpha(\text{N}_2\text{O}_4) = 10^{-4}$ gewählt. In Kurve 3

zeigt sich nur ein geringer Unterschied des NO_2 -Aufnahmeverhaltens im Vergleich zu den Simulationsrechnungen ohne N_2O_4 -Chemie (Kurve 2). Ergebnisse der Simulationen, die N_2O_4 mit einem großen Akkommodationskoeffizienten ($\alpha(\text{N}_2\text{O}_4) = 1$) berücksichtigen, liefern eine geringfügige Reduzierung der NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl im Vergleich zu den Modellrechnungen mit geringer Massenakkommodation von N_2O_4 . Dieses Verhalten wird durch folgende Überlegungen verdeutlicht: Nachdem sich die Löslichkeitsgleichgewichtskonzentrationen von N_2O_4 und NO_2 in der flüssigen Phase eingestellt haben, wird die Flüssigphasenkonzentration von N_2O_4 durch die Gleichgewichtsreaktion (M2) erhöht, was zu einer Übersättigung von N_2O_4 im Strahlwasser gegenüber der Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase führt. Dies bedingt den Rücktransport von N_2O_4 aus der flüssigen Phase in die Gasphase und dort die Bildung von NO_2 über die Gleichgewichtsreaktion (M1) (Tab. 4.3). In den folgenden Simulationsrechnungen wird - sofern N_2O_4 Berücksichtigung findet - $\alpha(\text{N}_2\text{O}_4) = 10^{-4}$ gesetzt, um eine Obergrenze des Beitrags der homogenen Chemie zur NO_2 -Aufnahme abschätzen zu können.

Gemäß den vorangegangenen Überlegungen wird die NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl durch die geringe Löslichkeit von NO_2 limitiert. Kurve 4 in Abb. 5.1 zeigt das Ergebnis von Simulationsrechnungen, in denen als extremer Ansatz die physikalische Löslichkeit von NO_2 um einen Faktor 7 erhöht ist, wie von Mertes [1992] zur Erklärung seiner experimentellen Ergebnisse im NO_2 -Gasphasenkonzentrationsbereich um 10^{15} cm^{-3} vorgeschlagen. Die Kurve weist - wie Kurve 2 - für NO_2 -Konzentrationen um 10^{15} cm^{-3} einen Verlauf erster Ordnung auf, was einer Transportlimitation durch die geringe Löslichkeit in Verbindung mit dem langsamen diffusiven Transport in der flüssigen Phase entspricht. Im Vergleich zu Kurve 2 gewinnt in diesem Fall aufgrund der höheren NO_2 -Gleichgewichtskonzentration im Strahlwasser die Flüssigphasenkonzentration (M5) bzw. (M2) bereits bei niedrigeren NO_2 -Gasphasenkonzentrationen an Bedeutung, was sich darin manifestiert, daß die Kurve 5 ab einer NO_2 -Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ einen Verlauf nahezu zweiter Ordnung aufweist. Eine Übereinstimmung von experimentellen Ergebnissen und Simulationsrechnungen ist mit einer siebenfach vergrößerten Löslichkeitskonstante nur annähernd zu erreichen, wie in Abb. 5.1 dargestellt ist. Die aus experimentellen Untersuchungen und thermodynamischen Ableitungen verfügbaren Literaturwerte von Henry-Konstanten für NO_2 weichen maximal um einen Faktor 2 voneinander ab (Mertes/Wahner [1995]). Eine siebenfach vergrößerte Löslichkeitskonstante befindet sich daher außerhalb des Unsicherheitsbereiches der Literaturangaben.

Die Aufnahme von gasförmigem NO_2 am Wasserstrahl könnte durch eine schnellere Flüssigphasenreaktion (M5) (Tab. 4.3) beschleunigt werden. Schwartz/White [1982] vermuten als Ursache für die erhöhte NO_2 -Aufnahme schnelle und unbekannte Reaktionen aufgrund von Verunreinigungen in der flüssigen Phase. Als extreme Annahme wurde in den Modellrechnungen, die der Kurve 5 (Abb. 5.1) zugrunde liegen, eine 200-fach vergrößerten Reaktionskonstante $k_{5,\text{mod}} = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gewählt. Auf eine Berücksichtigung der expliziten N_2O_4 -Chemie wurde in Hinblick auf den möglichen Rücktransport von N_2O_4 aus der flüssigen in die gasförmige Phase verzichtet. Die Ergebnisse der Modellrechnungen weisen über den gesamten dargestellten Bereich eine Abhängigkeit nahezu zweiter Ordnung von der NO_2 -Gasphasenkonzentration auf. Dies ist in der Tatsache begründet, daß die Flüssigphasenreaktion (M5) in diesem Fall für die dargestellten NO_2 -Konzentrationen schneller abläuft als der diffusive Transport im Strahlwasser, der in den Kurven 1-3 die Geschwindigkeit des gesamten Aufnahmeprozesses limitiert. Eine derart schnelle Reaktion in der flüssigen Phase ist auszuschließen. Zum einen ergibt sich nach Atkins [1990] die Stoßzahl - und damit die maximal mögliche Reaktionskonstante - zweier gelöster Moleküle in Wasser zu $6.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eine Geschwindigkeitskonstante von $1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ überschreitet diese Grenze. Zum anderen lassen die Abweichungen der verfügbaren Literaturdaten (Warneck [1988], Lee/Schwartz [1981]) voneinander um einen Faktor 1.5 keine 200-fach erhöhte Konstante zu.

Ein weiteres Kriterium, das gegen eine große Bedeutung der Flüssigphasenreaktionen (M2/M3) bzw. (M5) spricht, stellt die Abhängigkeit der HNO_2 -Aufnahme von der NO_2 -Gasphasenkonzentration dar, die in Abb. 3.8 gezeigt ist. Würde NO_2 vor allem in der flüssigen Phase reagieren, so würde das dabei produzierte HNO_2 - bei dem experimentell meist realisierten pH-Wert des Strahlwassers von 7 - sofort zu Nitrit umgewandelt. In diesem Fall kann HNO_2 nicht mehr in die Gasphase gelangen. In Abwesenheit von Transport-Limitationen würde man dann eine konstante und von NO_2 unabhängige HNO_2 -Aufnahmerate erwarten. Abb. 3.8 weist hingegen eine Antikorrelation zwischen der HNO_2 -Aufnahmerate und der NO_2 -Gasphasenkonzentration auf, was auf eine NO_2 -abhängige Produktion gasförmiger salpetriger Säure hindeutet. Für diese Produktion kann nach den bisherigen Überlegungen nur noch eine Umsetzung von NO_2 an der Wasserstrahloberfläche in Frage kommen, da auch ausgeschlossen werden kann, daß andere Stickstoffkomponenten, die sich im Gasstrom befinden könnten, in den Experimenten zur NO_2 -Aufnahme beitragen: Die Untersuchungen bezüglich NO (Kapitel 3.4.4) ergeben, daß NO eine untergeordnete Rolle in bezug auf die NO_2 -

Aufnahme spielt, selbst wenn es in großen Konzentrationen vorhanden ist. Mit einer möglichen Anwesenheit von NO_3 kann die in den Experimenten beobachtete Produktion von gasförmigem HNO_2 (vgl. Abb. 3.8) nicht erklärt werden, da bei der Aufnahme von NO_3 und dem mit NO_2 und NO_3 im Gleichgewicht stehenden N_2O_5 kein HNO_2 , sondern ausschließlich HNO_3 und damit Nitrat produziert wird. Es werden keinen meßbaren NO_3 -Konzentrationen erwartet, da bei Abwesenheit von Ozon ($[\text{O}_3] = 0$) keine NO_3 -Bildungsprozesse bekannt sind und die Apparatur dem Tageslicht ausgesetzt ist.

Mit diesem Simulationsmodell kann keine Aussage über die tatsächliche Größe von $\alpha(\text{NO}_2)$ gemacht werden, da der Transport von NO_2 durch die Grenzschicht nur eine untergeordnete Rolle in den Experimenten spielt, wie die vorangegangenen Überlegungen gezeigt haben. Ebenso unbestimmt bleibt im Rahmen dieser Arbeit der Massenakkommodationskoeffizient α von N_2O_4 aufgrund der Unempfindlichkeit der Experimente und der Modellrechnungen auf die N_2O_4 -Aufnahme am Wasserstrahl.

5.1.2. Heterogene Chemie

Kurve 6 in Abb. 5.1 zeigt die Ergebnisse der Simulationsrechnungen, die um eine dem Langmuir-Hinshelwood- (LH) bzw. Eley-Rideal-Mechanismus (ER) gehorchende Oberflächenreaktion, die zweiter Ordnung bezüglich NO_2 ist, erweitert sind. Diese Kurve weist über den gesamten dargestellten Konzentrationsbereich eine nahezu quadratische Abhängigkeit von der NO_2 -Konzentration auf. Bei sehr hohen NO_2 -Gasphasenkonzentrationen wird der radiale Gasphasenkonzentrationsgradient an der Oberfläche so groß, daß nicht mehr genügend Teilchen zum Ausgleich dieser Verarmung aus der ungestörten Gasphase nachtransportiert werden können. In diesem Fall zeigt sich aufgrund der einsetzenden Transportlimitation durch Gasphasendiffusion ein schwaches Abflachen der Kurve.

Die experimentellen Ergebnisse werden durch den Verlauf der Kurve 6 aufgrund der Anpassung der heterogenen Reaktionskonstanten $k_M = 4.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ im Simulationsmodell sehr gut wiedergegeben. Die Größe dieser Reaktionskonstanten ist abhängig von der Wahl des Gasphasenflußprofils (vgl. Abb. 4.3) in den Simulationsrechnungen. Das Scherflußprofil ist gegenüber dem plug-flow-Profil in der Lage, mehr Gasphasenmoleküle mit der Oberfläche in

Kontakt treten zu lassen und Konzentrationsgradienten im Gasraum nahe der Wasserstrahloberfläche schneller auszugleichen. Jedoch wird aufgrund der schnellen Diffusion von gasförmigem NO_2 zur Grenzfläche fast über den gesamten NO_2 -Konzentrationsbereich, in dem Modell- und Experimentergebnisse miteinander verglichen werden, das Auftreten von großen Konzentrationsgradienten in der Gasphase vermieden. So ergeben sich nur geringfügige Unterschiede zwischen den Modellrechnungen mit den beiden verschiedenen Gasflußprofilen, die sich in den zugehörigen Konstanten von $k_{M,t} = 4.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ (für Scherfluß) und $k_{M,p} = 5.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ (für plug flow) dokumentieren. Ein zusätzlicher Fehler dieser Konstanten ergibt sich aus der Toleranz der Anpassung der Simulationsrechnungen an die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der experimentellen Fehler. So erhält man die heterogene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (LH) bzw. (ER) zu $k_M = (4.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$. Die Stöchiometrie dieser heterogenen Reaktion ist in Übereinstimmung mit den Nitrit- und Nitratbilanzen in Abschnitt 3.4.6, die unter der Voraussetzung, daß sich NO_2 in gleichen Teilchen zu HNO_2 und HNO_3 umwandelt, geschlossen werden konnten.

Um Informationen über die Reaktionskonstanten $k_{\text{het,LH}}$ und $k_{\text{het,ER}}$ (vgl. Gl. 4.23 und 4.24) zu erhalten, benötigt man eine Abschätzung über β (Gl. 4.21). Wenn sich alles aufgenommene NO_2 auf der Wasserstrahloberfläche befindet, ist die Oberfläche bei einer Gesamtzahl der verfügbaren Oberflächenplätze $S_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zu maximal 15 % belegt. Daraus ergibt sich:

$$\beta \leq 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Für den Eley-Rideal-Mechanismus bedeutet dies unter Berücksichtigung der gaskinetisch maximal möglichen Aufnahmerate (Gl. 4.24: $\gamma_{\text{het}} = 1$):

$$1 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \leq k_{\text{het,ER}} \leq 1.8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

sowie

$$0.006 \leq \gamma_{\text{het}} \leq 1 \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Da sich aus der Abschätzung ein $\gamma_{\text{het}} \leq 1$ ergibt (Gl. 5.3), ist der Eley-Rideal-Mechanismus für die Oberflächenreaktion nicht auszuschließen.

Für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ergibt sich mit Gl. 4.23 und Gl. 5.1 für die Reaktionskonstante $k_{\text{het,LH}}$:

$$k_{\text{het,LH}} \geq 2.7 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Um zu überprüfen, ob die Größenordnung dieser Reaktionskonstante in Einklang mit der Gas-kinetik steht, schätzt man die Stoßrate zweier auf der Oberfläche adsorbierter Moleküle ab. Der Abstand λ zweier solcher NO_2 -Moleküle läßt sich aus der Oberflächenkonzentration ableiten:

$$\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{[\text{NO}_{2,\text{ads}}]}} = (\beta [\text{NO}_{2,\text{gas}}])^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 5.5})$$

Identifiziert man in Gl. 4.22 die Diffusionslänge x mit dem Abstand zweier adsorbierter Moleküle und die inverse Diffusionszeit t^{-1} mit der Stoßfrequenz ν , so ergibt sich:

$$\nu = \frac{2 D_s}{\lambda^2} \quad (\text{Gl. 5.6})$$

D_s bezeichnet die Oberflächendiffusionskonstante. Vernachlässigt man die Relativbewegung zweier Moleküle zueinander, so ergibt sich die Oberflächenstoßrate $R_{\text{Stoß}}$ zweier auf der Oberfläche adsorbierter NO_2 -Moleküle zu:

$$R_{\text{Stoß}} = \frac{1}{2} \nu [\text{NO}_{2,\text{ads}}] = D_s \beta^2 [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 \quad (\text{Gl. 5.7})$$

Die Oberflächenstoßrate stellt die Obergrenze der heterogenen Reaktionsrate für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus $R_{\text{het,LH}}$ dar. Für die heterogene Reaktionskonstante bedeutet dies (vgl. Gl. 5.7):

$$k_{\text{het,LH}} \leq D_s \quad (\text{Gl. 5.8})$$

Oberflächendiffusionskonstanten D_s für NO_2 auf flüssigen Oberflächen werden in der Literatur nicht erwähnt. Während Adsorption und Desorption auf festen und flüssigen Oberflächen ähnlichen Mechanismen gehorchen, ist die Übertragbarkeit der Erkenntnisse in bezug auf Oberflächendiffusion von Festkörpern auf flüssige Oberflächen sehr fraglich. Nimmt man jedoch für die Diffusionskonstante D_s den nach Abschnitt 4.1.4.1 wahrscheinlichsten Wertebereich 10^{-6} bis $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an, so schließen sich die Ungleichungen (Gl. 5.4 und 5.8), die $k_{\text{het,LH}}$ bestimmen, nicht aus, sofern β größer als $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ist (vgl. Gl. 5.1). Für den angegebenen Wertebereich von D_s sowie der Obergrenze von β (Gl. 5.1) läßt sich für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eine Wahrscheinlichkeit, mit der ein Oberflächenstoß zu einer Reaktion führt, zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und 1 bestimmen.

In der flüssigen Phase führt jeder hundertste Stoß zweier NO_2 -Moleküle zur Disproportionierungsreaktion von NO_2 (vgl. S. 61). Für den Eley-Rideal-Mechanismus liegt diese Reaktions-

wahrscheinlichkeit nach Gl. 5.3 in dem möglichen Bereich von γ_{het} . Der erhöhte Reaktionsumsatz kann für diese Reaktionswahrscheinlichkeit durch den schnelleren diffusiven Transport von NO_2 aus der Gasphase an die Oberfläche erklärt werden, da zudem die NO_2 -Konzentration in der flüssigen Phase aufgrund der Löslichkeit ($H(\text{NO}_2) = 0.0208 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) der Gasphasenkonzentration ungefähr entspricht. Für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus liegt die Reaktionswahrscheinlichkeit aufgrund der Unsicherheit der Oberflächendiffusionskonstante D_s und der quadratischen Abhängigkeit von β in einem großen Wertebereich. Eine Verringerung der Aktivierungsenergie für die Disproportionierung von NO_2 durch die Adsorption auf der Oberfläche gegenüber der Aktivierungsenergie für die Reaktion in der flüssigen Phase ist nicht auszuschließen und würde zu einer Erhöhung des Umsatzes führen.

Mit Hilfe der Meßergebnisse zur Variation der Strahllänge (Abb. 3.6) und der Strahlgeschwindigkeit (Abb. 3.7) läßt sich die Gültigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Langmuir-Adsorptions-Isotherme (vgl. Abb. 4.5) für die vorherrschenden Experimentbedingungen bestätigen. Die Langmuir-Isotherme setzt schnelle Prozesse an der Oberfläche zur Gewährleistung geringer Oberflächenkonzentrationen voraus. In diesem Fall tritt aufgrund der schnellen Desorption der Moleküle von der Oberfläche keine Sättigung der Oberfläche mit adsorbierten NO_2 -Molekülen ein. Die Oberflächenkonzentration ist dann gering und stellt sich proportional zur Gasphasenkonzentration ein, wie in Abb. 4.5 dargestellt. Dies ist die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Proportionalitätsfaktors β (Gl. 4.21). In diesem Fall ist die NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl empfindlich auf die Größe der exponierten Oberfläche und damit auf die Wasserstrahllänge. Die lineare Abhängigkeit der NO_2 -Aufnahme von der Strahllänge (Abb. 3.6) bestätigt die vorausgesetzten Annahmen. Wären hingegen Desorption und Oberflächenreaktion langsame Prozesse, würde die Wasserstrahloberfläche mit adsorbierten NO_2 -Molekülen gesättigt werden, was zu einer Monolagenbelegung ($\theta = 1$ in Abb. 4.5) führen würde. Dann wäre die NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl empfindlich auf die Geschwindigkeit der Nachlieferung frischer Oberfläche, also auf die Strahlgeschwindigkeit, was offensichtlich nicht der Fall ist, wie Abb. 3.7 beweist. Durch diese Untersuchungen wird die Annahme einer geringen Oberflächenbelegung mit NO_2 bestätigt, wodurch die Gültigkeit der Langmuir-Adsorptions-Isotherme für die in dieser Arbeit vorherrschenden Experimentbedingungen verifiziert und die Anwendbarkeit des Proportionalitätsfaktors β legitimiert wird.

Der in Kapitel 3.4.3 beschriebene Achsenabschnitt in Abb. 3.6 korrespondiert mit einer nicht-verschwindenden NO_2 -Aufnahme bei einer Jetlänge Null. Dies ist ein Hinweis auf die Grenzen der hier verwendeten differentiellen Meßmethode. Ein begrenzender Effekt kann z.B. die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit einer der Glasoberflächen im Reaktor beim Betrieb des Wasserstrahls sein. So wird das Glasrohr, durch das das aufgefangene Strahlwasser abfließt, nicht thermostatisiert und besitzt in den Phasen mit angeschaltetem Wasserstrahl eine niedrigere Temperatur als in den Phasen mit ausgeschaltetem Strahl, da das Strahlwasser kälter als das Gasgemisch ist. Dies kann zu vermehrter Kondensation von Wasserdampf an der Außenwand dieses Glasrohrs führen. Es ist möglich, daß in den Strahlphasen aufgrund der so erhöhten Wasserbelegung eine zusätzliche signifikante NO_2 -Aufnahme an den Glasoberflächen einsetzt. Der möglicherweise daraus resultierende systematische Fehler, der sich im Achsenabschnitt in Abb. 3.6 dokumentiert, liegt im Rahmen des statistischen Fehler einer einzelnen Meßreihe bei einer Strahllänge von 5 mm und wird daher im folgenden vernachlässigt.

Für einige heterogene Reaktionen wird in der Literatur eine Temperaturabhängigkeit angegeben [Hanson/Ravishankara 1992, Svensson et al. 1987]. In den Experimenten, die mit einer erhöhten Wasserstrahltemperatur von 283 K durchgeführt worden sind, fand sich kein Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit der heterogenen Aufnahme von NO_2 . Da Messungen mit höheren Strahltemperaturen fehlschlagen, ist keine Aussage über den Einfluß der Temperatur auf die Größe der Reaktionskonstante möglich.

Mit Hilfe der Experimente, in denen der pH-Wert des Strahlwassers variiert wurde, sollte festgestellt werden, ob die untersuchte Reaktion auf sauren Aerosoloberflächen beschleunigt ablaufen kann. Da sich experimentell über einen pH-Wert-Bereich von 1 bis 7 kein Hinweis auf eine Abhängigkeit der heterogenen Umsetzung vom pH-Wert des Strahlwassers zeigte (vgl. Abb. 3.5 und 3.11), muß davon ausgegangen werden, daß die Reaktion (LH) bzw. (ER) auch an sauren Aerosoloberflächen durch die gleiche Geschwindigkeitskonstante beschrieben wird.

In der Literatur gibt es vielfältige Hinweise auf eine Oberflächenreaktion, an der NO_2 beteiligt ist. Ponche et al. [1993] würden einen Aufnahmekoeffizient größer Eins benötigen, um die in ihren Laborexperimenten festgestellte NO_2 -Aufnahme an Wassertröpfchen erklären zu

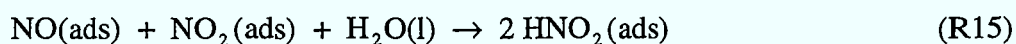
können. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem hier vorgestellten, da in beiden Fällen die „klassische“ Chemie (d.h. ohne Oberflächenreaktionen) nicht ausreicht, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten. Harrison/Kitto [1994] beobachten am Boden einen aufwärts gerichteten Fluß von HNO_2 , wenn das NO_2 -Mischungsverhältnis 10 ppb überschreitet und erklären dieses Verhalten mit der Umsetzung von NO_2 zu HNO_2 auf den am Erdboden vorhandenen Oberflächen. Bei genügend hohen NO_2 -Konzentrationen überwiegt diese HNO_2 -Quelle die natürliche Senke der trockenen Deposition von HNO_2 am Erdboden. Notholt et al. [1992] stellen in Feldmessungen eine schnelle HNO_2 -Bildung während nebliger Perioden fest. Febo/Perrino [1991] beobachten signifikant hohe Produktionsraten von HNO_2 und HNO_3 über den (LH) bzw. (ER) zugrundeliegenden Mechanismus an Materialien, die eine große Oberflächenrauheit aufweisen, sowie eine Abgabe von an der Oberfläche produziertem HNO_2 in die Gasphase. In den meisten Fällen wurde im Widerspruch zu den hier vorgestellten Ergebnissen eine Abhängigkeit erster Ordnung der heterogenen HNO_2 -Bildung von der NO_2 -Konzentration gefunden (Calvert et al. [1994]), sowohl in Feldexperimenten (Harrison/Kitto [1994], Lammel/Perner [1988]) als auch in Laboruntersuchungen (Bambauer et al. [1994], Svensson et al. [1987], Pitts et al. [1984], Jenkin et al. [1988]).

Heterogene Reaktionen werden in der Literatur (Tabazadeh/Turco [1993]), Hanson/Ravishankara [1993,1994] und Hanson et al. [1994]) in Simulationsmodelle implementiert, indem sie mit Hilfe eines reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ (vgl. Gl. 4.9 und 4.10) parametrisiert werden. Auf diese Weise lassen sich Reaktionen erster Ordnung beschreiben, wie z.B. die Reaktion von Chlornitrat (ClONO_2) mit Wasser auf Eisoberflächen oder auf Salpetersäuretrihydrat(NAT)-Oberflächen der polaren Stratosphärenwolken. Turco et al. [1993] weisen darauf hin, daß die Umsätze der Reaktionen von Gasphasenmolekülen wie ClONO_2 oder N_2O_5 mit HCl auf Eisoberflächen von der HCl -Oberflächenbelegung und dem HCl -Partialdruck abhängig sind. Die erste Beschreibung einer Oberflächenreaktion zweiter Ordnung liefern Hanson/Ravishankara [1994] für die Reaktion von ClONO_2 auf flüssigen, mit HCl besetzten Schwefelsäure-Oberflächen, indem sie den reaktiven Aufnahmekoeffizienten von ClONO_2 γ_{ClONO_2} um einen additiven Term $f(\theta_{\text{HCl}})$, der linear von der HCl -Oberflächenbelegung θ_{HCl} abhängt, erweitern. Die Autoren nehmen an, daß sich θ_{HCl} proportional zum HCl -Partialdruck einstellt und wählen zur Modellierung der heterogenen Reaktion den Eley-Rideal-Mechanismus. Es wird von den Autoren betont, daß eine Anwendung der so gewonnenen Oberflächenreaktionskonstanten bei Unkenntnis des Proportionalitätsfaktors zu

fehlerhaften Ergebnissen führen kann. Dieser Modellansatz deckt sich mit dem, der in dieser Arbeit verwendet wird. Die Autoren gelangen durch die Einführung des Proportionalitätsfaktors, der dem β in den hier vorgestellten Modellrechnungen entspricht, zu einer Oberflächenreaktionsrate, die linear von den Gasphasenkonzentrationen von ClONO_2 und HCl abhängt. Da im Fall von NO_2 eine Unterscheidung zwischen stoßender und adsorbierter Substanz nicht möglich ist, wird der von Hanson/Ravishankara [1994] vorgestellte Modellierungsansatz entsprechend Gl. 4.23 und 4.24 verallgemeinert, indem in den Simulationsrechnungen eine Reaktionskonstante k_M zur Verfügung gestellt wird, die direkt auf die Gasphasenkonzentrationen angewandt wird. Die formale Trennung zwischen der Oberflächenreaktion zweiter Ordnung und dem Solvatationsprozeß, die Hanson/Ravishankara [1994] durch Hinzufügen des additiven, linearen Terms $f(\theta_{\text{HCl}})$ zum reaktiven Aufnahmekoeffizienten γ_{ClONO_2} vornehmen, besteht im Rahmen dieser Arbeit in getrennter Behandlung der Oberflächenreaktion über $k_{\text{het,LH}}$ bzw. $k_{\text{het,ER}}$ sowie des Transports durch die Phasengrenze mit Hilfe des Akkommodationskoeffizienten α und der Löslichkeitskonstanten H .

5.1.3. Einfluß von NO

In der Literatur wird eine weitere heterogene Reaktion (R15) als atmosphärischer HNO_2 -Bildungsmechanismus diskutiert (Calvert et al. [1994]).



Um den Einfluß der Reaktion (R15) zu untersuchen, wurde dem Gasgemisch in einzelnen Experimente (Nr. 50 und 51) NO und NO_2 in gleichen Anteilen zugemischt. Wenn Reaktion (R15) einen vergleichbar hohen Umsatz wie Reaktion (LH) bzw. (EH) besitzt, wird eine signifikante Erhöhung der NO_2 -Aufnahme im Vergleich zu den Experimenten, in denen keine NO-Zumischung stattfand, erwartet. In Abb. 3.4 zeigt sich keine Zunahme der NO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl bei zusätzlicher Anwesenheit von NO.

Über die Reaktion (R15) werden zwei HNO_2 -Moleküle gebildet, während über (LH) bzw. (ER) nur ein HNO_2 -Molekül produziert wird. Ein signifikanter Beitrag der Reaktion (R15) sollte sich insbesondere in einem Anstieg der heterogenen $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Produktion dokumentieren. In Tab. 3.3 läßt sich kein Einfluß des zugemischten NO auf die HNO_2 -Gasphasen-

produktion erkennen. Während andere Autoren (Notholt et al. [1992], Sjödin/Ferm [1985], Harris et al. [1982]) die Reaktion (R15) gegenüber (LH) bzw. (ER) als HNO_2 -Bildungsmechanismus bevorzugen, ist die Reaktion (R15) gemäß der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen deutlich langsamer als (LH) bzw. (ER). Dies steht in Einklang mit Experimenten von Pitts et al. [1984], die eine von der NO -Gasphasenkonzentration unabhängige heterogene HNO_2 -Bildung feststellen.

5.2. Analyse bezüglich HNO_2

5.2.1. Produktion durch Wandreaktionen

Salpetrige Säure (HNO_2) wird in den hier vorgestellten Experimenten aufgrund der gezielten Zugabe von Wasserdampf zum Gasstrom durch Reaktionen von NO_2 und Wasser an den Reaktor- und Gefäßwänden gebildet. Wie in Tab. 3.3 gezeigt ist, stellt sich die HNO_2 -Gasphasenkonzentration im Gasstrom nahezu linear zur NO_2 -Konzentration ein. Dieser lineare Zusammenhang ist in Einklang mit Wanduntersuchungen anderer Autoren (Sakamaki et al. [1983], Pitts et al. [1984], Svensson et al. [1987]), steht jedoch im Widerspruch zu der Oberflächenreaktion zweiter Ordnung in NO_2 (LH) bzw. (ER) aus den Wasserstrahlexperimenten, die eine quadratisch von der NO_2 -Gasphasenkonzentration abhängige HNO_2 -Wandproduktion erwarten läßt. Als Erklärung für dieses Verhalten kann die wahrscheinlich hohe Belegung der Reaktorwände mit Nitrat und Nitrit dienen, die den Ablauf anderer Reaktionsmechanismen bedingen bzw. ermöglichen kann. Svensson et al. [1987] weisen auf die Möglichkeit hin, daß es verschiedene Mechanismen der HNO_2 -Bildung geben kann, was ihre Isotopenexperimente nahelegen.

Die Zugabe von NO beeinflusst die HNO_2 -Gasphasenkonzentration nur bei gleichzeitig vorhandenem NO_2 . Ist allein NO im Gasstrom vorhanden, bildet sich nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil HNO_2 , wie Tab. 3.3 darlegt. In den Experimenten mit NO und NO_2 steigt die HNO_2 -Gasphasenkonzentration gegenüber den Experimenten ohne NO an, was die Vermutung nahelegt, daß die Wandproduktion gasförmiger salpetriger Säure von der Summe $[\text{NO}] + [\text{NO}_2]$ abhängt, was sich mit der Beobachtung von Sakamaki et al. [1983] deckt. Die Belastbarkeit dieser Aussage ist jedoch gering, weil sich in Kontrollversuchen, die nach der

Zugabe von NO durchgeführt wurden, etwa doppelt so hohe HNO_2 -Konzentrationen im Gasstrom einstellten als vor der Zugabe von NO. Dies deutet darauf hin, daß die Wandbelegung der Reaktoroberflächen in den Experimenten mit NO verändert worden ist und sich davon abhängig modifizierte HNO_2 -Wandproduktionsraten eingestellt haben.

5.2.2. Heterogene Produktion von HNO_2

Die Aufnahme gasförmiger salpetriger Säure in den Wasserstrahl unterliegt aufgrund ihrer hohen Löslichkeit (vgl. Tab. 4.2) in den hier durchgeführten Experimenten keinen Sättigungseffekten. Das Henry-Löslichkeitsgleichgewicht wird in keinem Experiment erreicht, wie Modellrechnungen nachweisen. Diese Aussage wird durch die Unabhängigkeit der HNO_2 -Aufnahme von der Strahlgeschwindigkeit (Abb. 5.14) bestätigt. Der Transfer durch die Phasengrenze ist der die Aufnahme von HNO_2 begrenzende Effekt. Die HNO_2 -Aufnahme am Wasserstrahl ist ein linearer Prozeß in bezug auf $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ und sollte in Abwesenheit einer heterogenen Produktion unabhängig von der NO_2 -Konzentration sein. Die relative $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Aufnahmerate wäre dann konstant, was in Abb. 4.10 durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. In den Experimenten zeigt sich eine Antikorrelation der relativen HNO_2 -Aufnahmerate und der NO_2 -Gasphasenkonzentration (Abb. 4.10). Dieses Verhalten kann mit Hilfe der heterogenen Reaktion (LH) bzw. (ER) erklärt werden, bei der HNO_2 an der Wasseroberfläche produziert wird und in den Gasraum desorbieren kann. Diese Produktion kann den transportbedingten $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Verlust teilweise oder ganz kompensieren. Der beobachtete HNO_2 -Gasphasenkonzentrationsverlust $\Delta[\text{HNO}_2]$ am Wasserstrahl setzt sich daher zusammen aus dem Transport von HNO_2 durch die Grenzschicht, der proportional zur HNO_2 -Gasphasenkonzentration ist, und einer dem Transport entgegengesetzten heterogenen HNO_2 -Produktion an der Oberfläche, die proportional zum beobachteten $\text{NO}_{2,\text{gas}}$ -Gasphasenkonzentrationsverlust $\Delta[\text{NO}_2]$ angenommen wird:

$$\Delta[\text{HNO}_2] = A [\text{HNO}_2] - B \Delta[\text{NO}_2] \quad (\text{Gl. 5.9})$$

Dieser Ansatz vernachlässigt die Möglichkeit, daß heterogen produziertes HNO_2 in die Gasphase desorbieren und anschließend in die flüssige Phase übergehen kann. Durch diese Vereinfachung kann eine leichte Unterschätzung der Koeffizienten A und B erfolgen. Durch Umformung erhält man eine Geradengleichung, in der die Koeffizienten A und B mit Achsenabschnitt und Steigung identifiziert werden:

$$\frac{\Delta[\text{HNO}_2]}{[\text{HNO}_2]} = A - B \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{[\text{HNO}_2]} \quad (\text{Gl. 5.10})$$

In Abb. 5.2. sind die experimentellen Ergebnisse bei Standardbedingungen ($T_{\text{jet}} = 278 \text{ K}$, $l_{\text{jet}} = 5 \text{ mm}$, $v_{\text{jet}} = 438 \text{ cm s}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{jet}} = 7$) gemäß der Gl. 5.10 aufgetragen. Die gute Übereinstimmung von ungewichteter und mit beiden Fehlern gewichteter Regression deutet auf die Verlässlichkeit der experimentellen Daten sowie auf eine mögliche Überschätzung der Fehler hin. Es ergibt sich mit Hilfe der fehlergewichteten Regression eine signifikante negative Steigung der Regressionsgeraden von $B = 0.151 \pm 0.057$ (1σ). Nach Gl. 5.9 folgt aus diesem Wert, daß $15 \pm 6 \%$ der am Wasserstrahl aufgenommenen NO_2 -Moleküle in gasförmige salpetrige Säure umgewandelt werden. Da bei der Disproportionierungsreaktion (LH) bzw. (ER) nur jedes zweite reagierende NO_2 -Molekül HNO_2 produziert, ist dies Ergebnis konsistent mit der Feststellung, daß $30 \pm 12 \%$ des am Wasserstrahl heterogen gebildeten HNO_2 in die Gasphase desorbiert.

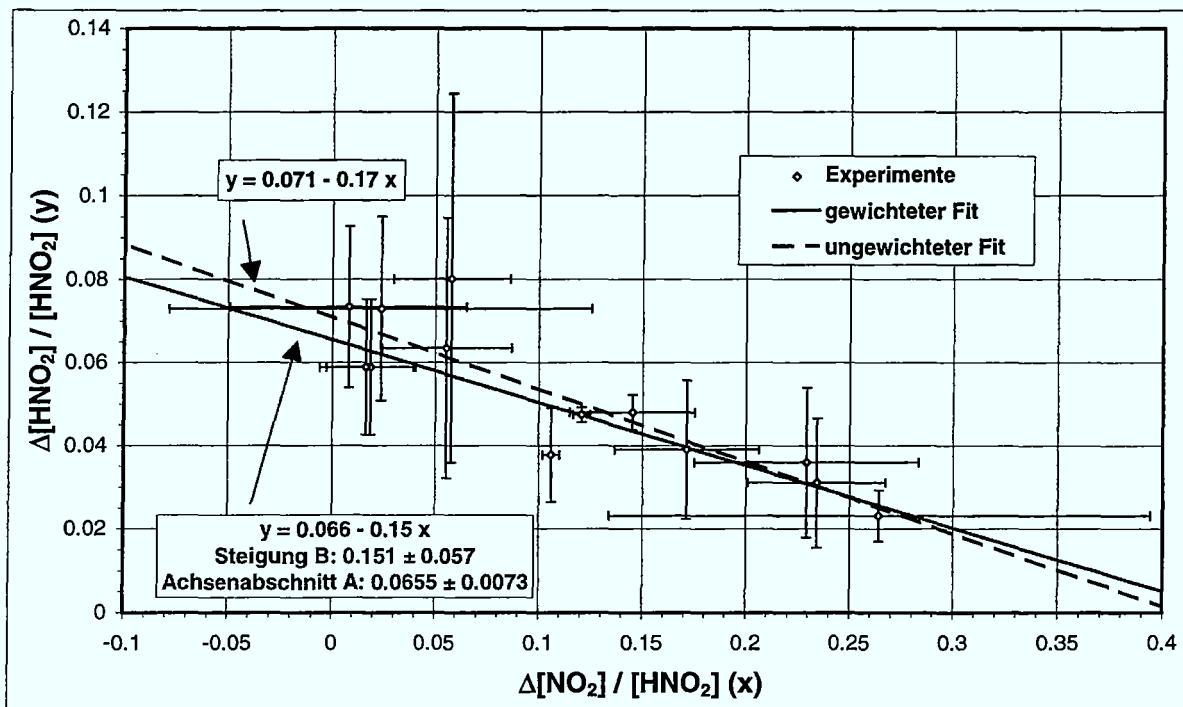


Abb. 5. 2 Auftragung der NO_2 - und HNO_2 -Ergebnisse nach Gl. 5.10 (siehe Text).

Die fehlergewichtete Regressionsgerade in Abb. 5.2 weist einen signifikanten Achsenabschnitt von $A = 0.0655 \pm 0.0073$ (1σ) auf. Das bedeutet, daß ein Anteil von $6.6 \pm 0.8 \%$ der

im Gasstrom vorhandenen gasförmigen salpetrigen Säure am Wasserstrahl aufgenommen wird.

Die Auswertung bezüglich HNO_2 macht deutlich, daß die Einbeziehung einer heterogenen Reaktion an der Wasserstrahloberfläche in die Modellrechnungen notwendig ist, um die experimentell beobachtete Produktion gasförmiger salpetriger Säure zu erklären: Modellrechnungen, die unter Verwendung verschiedener pH-Werte des Strahlwassers durchgeführt wurden, zeigen, daß erst ab $\text{pH} < 1$ aufgrund der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts zu HNO_2 eine merklicher Rücktransport von gelöstem HNO_2 in den Gasraum stattfindet. Flüssigphasenreaktion, bei denen HNO_2 entsteht, sind somit für die Produktion von gasförmigem HNO_2 nicht von Belang. Aufgrund der Tatsache, daß Gasphasenreaktionen, über die HNO_2 gebildet wird, für die hier verwendete Gasmischung zu vernachlässigen sind [Platt 1986], müssen Reaktionen an der Wasserstrahloberfläche für die Produktion gasförmiger salpetriger Säure verantwortlich sein.

5.2.3. Abschätzung des Akkommodationskoeffizienten

Zur Abschätzung des Akkommodationskoeffizienten von HNO_2 $\alpha(\text{HNO}_2)$ wird der Teilprozeß der transportbedingten HNO_2 -Aufnahme separat betrachtet. Der im vorangegangenen Abschnitt abgeleitete Achsenabschnitt A (Abb. 5.2), der diese Aufnahme rate beschreibt, wird verglichen mit den Ergebnissen von Modellrechnungen, die allein das System HNO_2 und Wasserstrahl beinhalten und in Abb. 5.3 dargestellt sind. Die $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Aufnahme wird in Abhängigkeit des Akkommodationskoeffizienten α unter Berücksichtigung beider extremer Ansätze für das Gasflußprofil bestimmt. Für kleinere Werte von α wird der Aufnahme prozeß von $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ durch α und den Transport durch die Grenzschicht begrenzt und ist in diesem Fall unabhängig von der Wahl des Gasflußprofils. Für größere Akkommodationskoeffizienten ist die HNO_2 -Aufnahme durch die Diffusion in der Gasphase limitiert. In diesem Fall ergibt sich für das Scherflußprofil die höhere HNO_2 -Aufnahme, weil dieses Flußprofil mehr Gasphasenmoleküle zur Oberfläche transportieren kann als das plug-flow-Profil.

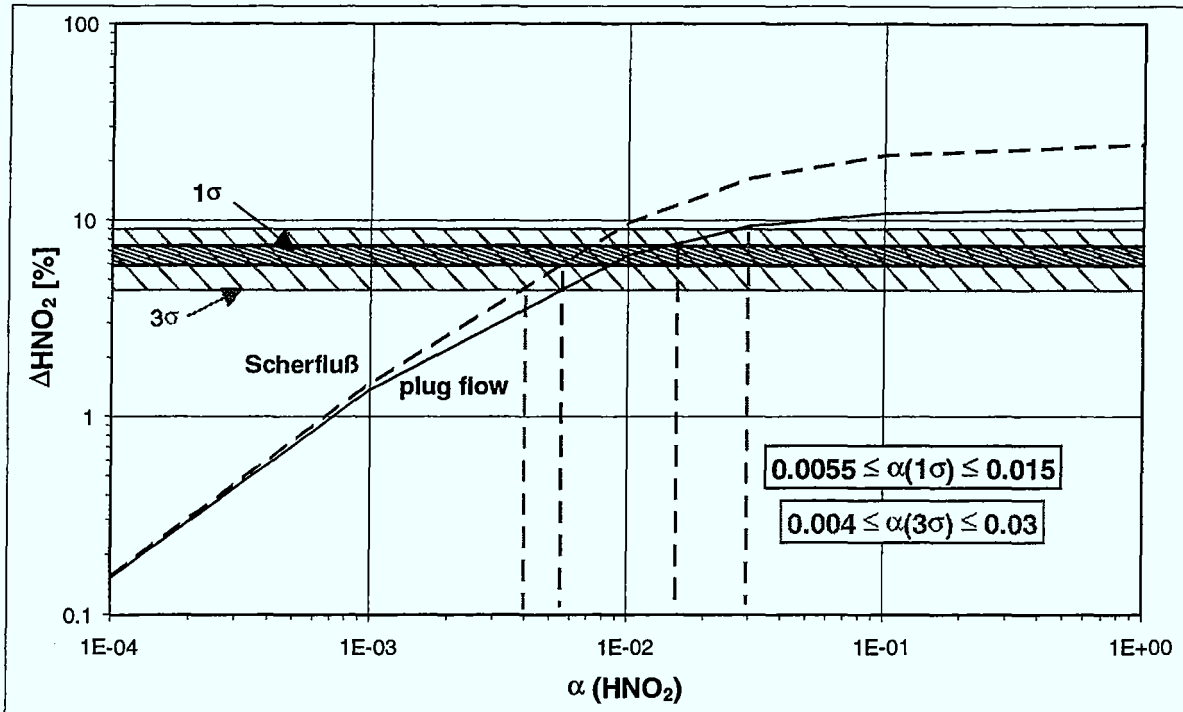


Abb. 5.3 Abschätzung des Massenakkommodationskoeffizienten α für HNO_2 : Darstellung der Aufnahme von $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ am Wasserstrahl. Der feinschraffierte Bereich stellt den (1σ) -Toleranzbereich des in Abb. 5.2 ermittelten Achsenabschnitts A dar, der grobschraffierte illustriert den (3σ) -Toleranzbereich.

In Abb. 5.3 ist zum Vergleich mit den Simulationsrechnungen die im vorherigen Kapitel aus den experimentellen Ergebnissen bestimmte transportbedingte Aufnahme von HNO_2 aufgetragen. Der (1σ) -Toleranzbereich der $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Aufnahme, die mit dem Achsenabschnitt A aus Abb. 5.2 korrespondiert, ist feinschraffiert dargestellt. Der Überschneidungsbereich der Ergebnisse aus Experimenten und Modellrechnungen liefert einen Massenakkommodationskoeffizienten von HNO_2 zu:

$$0.0055 \leq \alpha(\text{HNO}_2) \leq 0.015 \quad \text{für } 278 \text{ K} \quad (\text{Gl. 5.11})$$

Grobschraffiert dargestellt ist der zugehörige (3σ) -Toleranzbereich des Achsenabschnitts A.

In diesem Fall liefert der Vergleich der Experiment- und Modellergebnissen:

$$0.004 \leq \alpha(\text{HNO}_2) \leq 0.03 \quad \text{für } 278 \text{ K} \quad (\text{Gl. 5.12})$$

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit Mertes/Wahner [1995], die

$$0.004 \leq \alpha(\text{HNO}_2) \leq 0.04 \quad \text{für } 278 \text{ K} \quad (\text{Gl. 5.13})$$

vorschlagen. Es ergibt sich ein Widerspruch beim Vergleich mit den experimentellen Daten von Bongartz et al. [1994], die für andere Temperaturen als in den hier beschriebenen Experimenten größere Massenakkommodationskoeffizienten erhalten (Gl. 5.14 und 5.15).

$$0.03 < \alpha(\text{HNO}_2) < 0.15 \quad \text{für } 297 \text{ K} \quad (\text{Gl. 5.14})$$

$$0.04 < \alpha(\text{HNO}_2) < 0.09 \quad \text{für } 245 \text{ K} \quad (\text{Gl. 5.15})$$

In den folgenden Modellrechnungen findet ein HNO_2 -Massenakkommodationskoeffizient von $\alpha(\text{HNO}_2) = 0.01$ Verwendung, der die hier vorgestellten Untersuchungen widerspiegelt.

6. Atmosphärische Relevanz der heterogenen Reaktion

Um die Bedeutung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächenreaktion für die Chemie der Atmosphäre abzuschätzen, wurde ein Box-Simulationsmodell entwickelt, mit dessen Hilfe untersucht werden kann, ob die heterogene Reaktion signifikant zur nächtlichen atmosphärischen HNO_2 -Produktion beitragen kann. In diesem eindimensionalen Modell, das ebenfalls in FACSIMILE programmiert ist, wird die heterogene Umwandlung von NO_2 zu HNO_2 für Wolkenverteilungen, die in 15 Größenklassen gestaffelt sind, untersucht. Die nächtliche NO_x -Chemie und der pH-Wert der Wolkentropfen werden vereinfacht in die Modellüberlegungen miteinbezogen, um die Oberflächenreaktion in einen atmosphärisch relevanten Kontext zu stellen.

6.1. Beschreibung des Box-Simulationsmodells

6.1.1. Wolkenverteilungen

Heterogene Reaktionen wurden bereits in Modellrechnungen anderer Autoren, die troposphärische Prozesse simulieren, integriert. Lelieveld/Crutzen [1990] betrachten in ihrem globalen Modell in einer Auflösung von 10° Länge und Breite Wolkenverteilungen von 6 Wolkentypen, an denen N_2O_5 gelöst wird und sich instantan in Nitrat (NO_3^-) umwandelt. Dentener/Crutzen [1993] stellen in der Weiterentwicklung dieses Modells trimodale Log-normal-Verteilungen von Sulfat-Aerosolen zur reaktiven Umsetzung von N_2O_5 zur Verfügung. Größenverteilungen von Wolkentropfen, wie sie in dem in dieser Arbeit entwickelten Modell benötigt werden, werden nicht in die Modell-Überlegungen von Dentener/Crutzen miteinbezogen.

Eine Möglichkeit, die Tröpfchengrößenverteilung einer Wolke zu parametrisieren, stellt die modifizierte Γ -Verteilung dar (Gl. 6.1 nach Tampieri/Tomasi [1976]).

$$n(r) = ar^\zeta \exp\left(-\frac{\zeta}{\Gamma}\left(\frac{r}{r_c}\right)^\Gamma\right) \quad 0 \leq r < \infty \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Die Parameter a , ζ , Γ und r_c sind positive Konstanten. Der Parameter a dient zur Normierung auf die Gesamttröpfchenanzahl N , während durch die anderen drei die Form der Verteilungsfunktion bestimmt wird. r_c stellt den häufigsten Radius der Verteilung dar und ζ kann nur Werte aus dem Bereich der natürlichen Zahlen annehmen. $n(r)$ besitzt die Dimension $\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$.

Zur Modellierung von Verhältnissen in bodennahen Schichten geeignete Wolkenverteilungen sind vor allem Dunst und Nebel. Aus den in Tampieri/Tomasi [1976] enthaltenen Wolkenverteilungen wurden 3 Nebel- und zum Vergleich 2 Cumulus-Tröpfchengrößenverteilungen zur Modellierung ausgewählt. Da diese Verteilungen auf eine Tröpfchenanzahl von Eins normiert sind, wurden sie an die typischen Kenndaten Tröpfchenanzahl und Flüssigwassergehalt (liquid water content = l.w.c.) angepaßt. Warneck [1988] gibt typische Tropfenanzahlen für Nebel mit 2000 und für Cumulus-Wolken mit 100 bis 300 sowie einen Flüssigwassergehalt von 0.1 bis 0.5 g m^{-3} für Nebel und 0.1 bis 1.0 g m^{-3} für Cumulus-Wolken an. Tabelle 6.1 listet die Parameter der modifizierten Γ -Verteilung und die daraus resultierenden Kenndaten der verwendeten Wolken auf. Die spezifische Oberfläche A_{spez} der Wolke berechnet sich nach Gl. 6.2.

$$A_{\text{spez}} = \int_r n(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Tab. 6.1 Parameter der modifizierten Γ -Verteilung nach Tampieri/Tomasi [1976] und Warneck [1988]. Kenndaten der Wolken: N Tröpfchenanzahl - l.w.c. Flüssigwassergehalt (liquid water content) - A_{spez} spezifische Oberfläche der Wolke nach Gl. 6.2.

	a	r_c [μm]	ζ	Γ	N	l.w.c. [g m^{-3}]	A_{spez} [10^{-3} cm^{-1}]
Nebel 1	3000	0.86	1	0.89	2345	0.214	1.67
Nebel 2	10	4.99	1	1.93	249	0.542	1.68
Nebel 3	1.4	6.2	3	1.05	169	0.755	1.85
Cum. 1	0.8	7.72	2	2.39	180	0.624	1.85
Cum. 2	0.03	15.98	2	3.97	77	1.860	2.93

Die Tröpfchengrößenverteilungen der 5 ausgewählten Wolken sind in Abb. 6.1 graphisch dargestellt. Die Nebelverteilungen weisen im Vergleich zu den Verteilungen der Cumulus-Wolken eine hohe Tröpfchenanzahl und einen niedrigeren häufigsten Radius r_c auf.

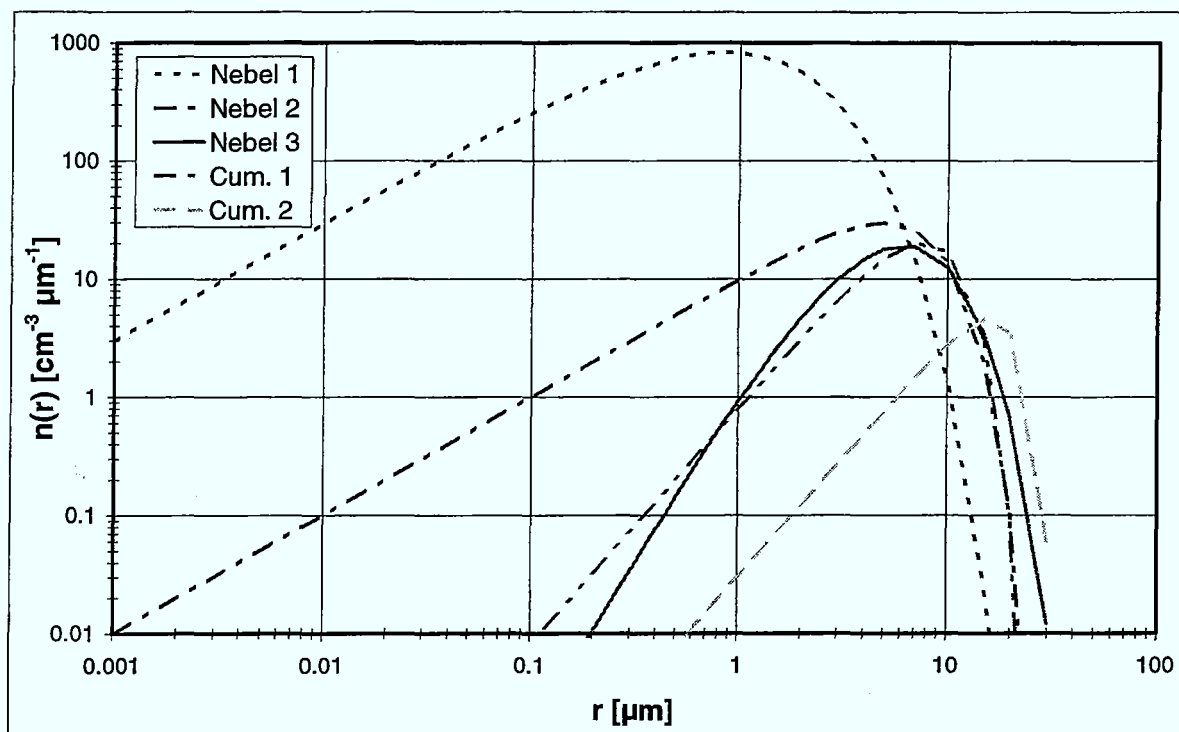


Abb. 6. 1 Für das Box-Simulationsmodell verwendete Wolkenverteilungen nach Tampieri/Tomasi [1976], normiert auf die von Warneck [1988] angegebenen Kenndaten (vgl. Tab. 6.1).

Im Box-Simulationsmodell werden die Tröpfchenverteilungen durch 15 Größenkanälen, die äquidistant auf einer logarithmischen Skala 5 Größenordnungen des Tröpfchenradius abdecken, parametrisiert. So kann den unterschiedlichen Flüssigphasenkonzentrationen und der auf die Tropfen gerichtete Gasphasendiffusion, die abhängig vom Tropfenradius ist, im Modell Rechnung getragen werden.

6.1.2. Chemie und Transportprozesse

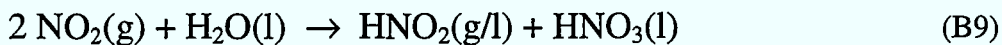
Die in das Modell eingebettete vereinfachte Nacht- NO_x -Chemie (Tab. 6.2) ist dem Modell von Lelieveld/Crutzen [1990] entnommen und wird ergänzt durch die im Wasserstrahl-Simulationsmodell verwendeten Reaktionen (vgl. Tab. 4.3). Die Gasphasenreaktionskonstanten in Tab. 6.2 sind für eine Temperatur von 288 K berechnet und zeigen gute Übereinstimmung mit den Angaben von DeMore et al. [1994]

Tab. 6.2 Im Modell implementierte NO_x-Chemie.

Gasphasenreaktionen				
B1	NO + O ₃	→	NO ₂ + O ₂	k ₁ = 1.5·10 ⁻¹⁴ cm ³ s ⁻¹
B2	NO ₂ + O ₃	→	NO ₃ + O ₂	k ₂ = 2.4·10 ⁻¹⁷ cm ³ s ⁻¹
B3	NO + NO ₃	→	2 NO ₂	k ₃ = 2.9·10 ⁻¹¹ cm ³ s ⁻¹
B4	2 NO ₂	↔	N ₂ O ₄	K ₄ = 2.1·10 ⁻¹⁹ cm ³
B5	NO ₂ + NO ₃	↔	N ₂ O ₅	K ₅ = 8.7·10 ⁻¹¹ cm ³
Flüssigphasenreaktionen				
B6	2 NO ₂	↔	N ₂ O ₄	K ₆ = 6.5·10 ⁴ M ⁻¹
B7	N ₂ O ₄ + H ₂ O	→	HNO ₂ + NO ₃ ⁻ + H ⁺	k ₇ = 1·10 ³ s ⁻¹
B8	HNO ₂	↔	NO ₂ ⁻ + H ⁺	K ₈ = 5.2·10 ⁻⁴ M
heterogene Reaktionen				
B9	2 NO _{2,gas} + H ₂ O _{liq}	→	HNO _{2,ads} + NO ₃ ⁻ + H ⁺	k _M = 4.8·10 ⁻¹⁶ cm ⁴ s ⁻¹
B10	N ₂ O ₅ + H ₂ O _{liq}	→	2 NO ₃ ⁻ + 2 H ⁺	γ ₁₀ = 0.05

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (B1), (B2), (B3) und (B5) sind dem Modell von Lelieveld/Crutzen [1990] entnommen. Die Reaktionen (B4), (B6), (B7) und (B8) entstammen dem in Kapitel 4 vorgestellten Wasserstrahlsimulationsmodell. Die heterogenen Reaktion (B9) und (B10) werden im Text eingehend erläutert.

Die in dieser Arbeit untersuchte heterogene Reaktion (B9) wird mit Hilfe der in Kapitel 4 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_M = 4.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$, die auf die NO₂-Gasphasenkonzentration nahe der Tropfenoberfläche anzuwenden ist, in das Box-Modell integriert.



Wie in den Simulationsrechnungen zu den Wasserstrahlexperimenten gibt ein Parameter $g_{\text{HNO}_2} = 0.3$ an, daß ein Anteil von 30 % des an der Oberfläche produzierten HNO₂ in die Gasphase desorbiert. HNO₃ geht aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit vollständig in die flüssige Phase über und dissoziiert sofort zu Nitrat. Zur Bestimmung der NO₂-Konzentrationsänderung dient Gl. 5.17 unter Verwendung der spezifischen Oberfläche A_{spez} (Gl. 6.2).

$$-\frac{d[\text{NO}_{2,\text{gas}}]}{dt} = k_M [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 A_{\text{spez}} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

In Gl. 6.3 bezeichnet $[\text{NO}_{2,\text{gas}}]$ die NO₂-Gasphasenkonzentration nahe der Oberfläche der Tropfen, die im Falle einer Transportlimitation durch Gasphasendiffusion von der Konzentration im ungestörten Gasraum verschieden ist. Da das verwendete Simulationsmodell ein-dimensional ist, wird die Gasphasendiffusion in den Modellrechnungen nicht explizit berück-

sichtigt. Daher ist eine Abschätzung über die Bedeutung der Gasphasendiffusion für den Transport der Moleküle zur Oberfläche notwendig, um die heterogene Reaktionsrate gegebenenfalls korrigieren zu können. Die folgenden Überlegungen basieren auf Schwartz [1986]. Das zweite Ficksche Gesetz in sphärischen Koordinaten beschreibt die auf einen Tropfen gerichtete Diffusion von Gasphasenmolekülen (Crank [1975]), wobei D_g die molekulare Diffusionskonstante und C die Gasphasenkonzentration darstellt.

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (r \geq a) \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Mit $r = 0$ wird der Tropfenmittelpunkt und mit $r = a$ der Tropfenradius definiert. Im stationären Zustand ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) folgt aus Gl. 6.4 eine gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Mit den Randbedingungen $C(a) = C_a$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = C_\infty$ erhält man als Lösung von Gl. 6.5:

$$C(r) = C_\infty - \frac{a}{r} (C_\infty - C_a) \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Der mit diesem Konzentrationsprofil korrespondierende Fluß ergibt sich zu:

$$F(r) = -D_g \frac{d}{dr} C(r) = -D_g (C_\infty - C_a) \frac{a}{r^2} \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Der dominierende Aufnahmeprozess von NO_2 an Wolkentropfen ist die heterogene Reaktion (B9), da der Umsatz der konkurrierenden Reaktion in der flüssigen Phase (B6/B7) im Vergleich zu (B9) geringer ist. Der normierte Fluß an der Phasengrenze $r = a$ entspricht dann der heterogenen Reaktionsrate (Gl. 4.23, 4.24 und 4.25):

$$\frac{D_g}{a} (C_\infty - C_a) = k_M C_a^2 \quad (\text{Gl. 6.8})$$

Diese quadratische Gleichung (Gl. 6.8) hat als positive Lösung:

$$C_a = -y + \sqrt{y^2 + 2yC_\infty} \quad \text{mit } y = \frac{D_g}{2 a k_M} \quad (\text{Gl. 6.9})$$

Für Gl. 6.9 lassen sich zwei extreme Ansätze betrachten. Der erste geht von großen Gasphasenkonzentrationen aus ($C_\infty \gg y$). Dann erhält man einen starken radialen Konzentrationsgradienten und die Gasphasenkonzentration nahe der Oberfläche ergibt sich zu $C_a \approx \sqrt{2yC_\infty}$. Im zweiten Fall erhält man für kleine Konzentrationen ($C_\infty \ll y$) das Ausbleiben von Gasphasendiffusionslimitation und $C_a = C_\infty$. Für $y = C_\infty$ folgt $C_a \approx 0.7 \cdot C_\infty$. Nimmt

man als molekulare Gasphasendiffusionskonstante von NO_2 $D_g = 0.15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an, so ergibt sich für die im Modell verwendeten Tropfengrößen von 0.05 cm bis 10^{-5} cm ein Wertebereich, den y in Abhängigkeit vom Tropfenradius annimmt:

$$4.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \leq y \leq 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (\text{Gl. 6.10})$$

Für atmosphärische NO_2 -Konzentrationen, die niedriger sind als 4 ppm, was 10^{14} cm^{-3} entspricht, ist die Aufnahme durch die heterogene Reaktion nicht diffusionskontrolliert. Das Gasphasenkonzentrationsprofil ist homogen und es ist keine Diffusionskorrektur für NO_2 in das Box-Simulationsmodell einzusetzen.

Für die heterogene Umsetzung von N_2O_5 (B10) an Sulfatpartikeln nehmen Dentener/Crutzen [1993] einen reaktiven Aufnahmekoeffizienten von $\gamma_{10} = 0.1$ an. Andere Autoren geben niedrigere Werte wie 0.058 an Schwefelsäuretröpfchen [Van Doren et al. 1991] und 0.040 an Wassertropfen (282 K) [Van Doren et al. 1990] an, weswegen im Box-Simulationsmodell ein Wert von $\gamma_{10} = 0.05$ verwendet wird. Im Gegensatz zu der heterogenen Reaktion von NO_2 an Wasseroberflächen ist die Hydrolyse von N_2O_5 so schnell, daß eine Transportlimitation durch Gasphasendiffusion einsetzt [Dentener/Crutzen 1993]. Zur Herleitung der Diffusionskorrektur dient der bereits vorgestellte Ansatz (Gl. 6.4 bis 6.7), mit dem sich ein effektiver Aufnahmekoeffizient $\gamma_{10,\text{eff}}$ (Gl. 6.11) berechnen läßt.

$$\gamma_{10,\text{eff}} = \left(\frac{1}{\gamma_{10}} + \frac{\bar{v} a}{4 D_g} \right)^{-1} \quad (\text{Gl. 6.11})$$

In Gl. 6.11 bezeichnen $\bar{v}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit, a den Tropfenradius und D_g die molekulare Diffusionskonstante in der Gasphase.

Die Solvation der beteiligten Moleküle wird in dem Simulationsmodell mit Hilfe des Massenakkommodationskoeffizienten α und der Löslichkeitskonstante H berücksichtigt. Der Transport aus der Gasphase durch die Grenzschicht ist für gut lösliche Moleküle wie HNO_2 diffusionskontrolliert. Für den Transfer aus dem Gasraum in die Wolkentropfen wird daher ein effektiver Akkommodationskoeffizient α_{eff} benötigt, der sich analog zu Gl. 6.11 aus α berechnet. Die Löslichkeitskonstanten H für NO_2 , HNO_2 und N_2O_4 sind aus dem Wasserstrahl-Simulationsmodell (Tab. 4.2) übernommen, für NO_3 wird ein Wert von $H_{\text{NO}_3} = 15.0 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ [Lelieveld/Crutzen 1990] berücksichtigt. Mit Ausnahme von HNO_2 , für das $\alpha(\text{HNO}_2) = 10^{-2}$ angenommen wird, wird für die Massenakkommodationskoeffizienten

dieser Substanzen (NO_2 , N_2O_4 und NO_3) ein Wert von 10^{-4} gewählt. Die in der flüssigen Phase aufgenommenen Moleküle werden dort als gleichverteilt betrachtet. Dies ist gerechtfertigt aufgrund der für einen mittleren Tropfenradius von $5\text{ }\mu\text{m}$ berechnete Diffusionszeit im Tropfen von 0.1 s im Vergleich zu der Zeitskala der Simulationsrechnungen, die eine ganze Nacht umfassen.

Für HNO_2 wird die effektive Löslichkeit durch die anschließende Dissoziation (B8) erhöht. Die effektive Löslichkeitskonstante H_{eff} ist pH-Wert-abhängig und ergibt sich zu [Atkins 1990]:

$$H_{\text{eff}} = H \left(1 + \frac{K_{\text{Diss}}}{[\text{H}^+]} \right) \quad (\text{Gl. 6.12})$$

$K_{\text{Diss}} = K_8$ (Tab. 6.2) bezeichnet die Dissoziationsgleichgewichtskonstante und $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol l}^{-1}$ die Wasserstoffionenkonzentration. Die Bedeutung der effektiven Löslichkeitskonstante H_{eff} lässt sich an Gl. 6.13 erkennen:

$$[\text{HNO}_{2,\text{aq}}] + [\text{NO}_2^-] = H_{\text{eff}} [\text{HNO}_{2,\text{gas}}] \quad (\text{Gl. 6.13})$$

Der pH-Wert der Wolkentropfen bestimmt nach Gl. 6.13, welcher Anteil der während der Nacht produzierten salpetrigen Säure von den Wolken aufgenommen werden kann. Anhand der Bildung von Nitrit und Nitrat kann der pH-Wert des Wolkenwassers berücksichtigt werden. Dies stellt nur eine unzureichende Beschreibung des Ionen-Haushaltes der Tropfen dar, weil im Rahmen dieses Modells auf die Einbindung der Sulfat-Chemie, die neben der NO_x -Chemie den pH-Wert troposphärischer Wolken bestimmt, verzichtet wird. Die Box-Simulationsrechnungen können mit festem pH-Wert sowie mit variablem pH-Wert und einem Startwert von $\text{pH} = 4.5$ durchgeführt werden.

6.1.3. Quellen und Konzentrationen

Entscheidend für den Umsatz der heterogenen Reaktion ist neben der spezifischen Oberfläche A_{spez} der Wolken die NO_2 -Gasphasenkonzentration, die in den Modellrechnungen in die NO_x -Chemie eingebettet oder konstant gehalten werden kann. Nächtliche Feldmessungen in Riverside, Kalifornien von Platt et al. [1980] ergaben NO_2 -Konzentrationen im Bereich von 40 bis 80 ppb, während Harrison/Kitto [1994] in ländlichen Gebieten (Halvergate, Großbritannien) 0 bis 15 ppb NO_2 fanden. In dem Box-Simulationsmodell wird ein NO_2 -

Mischungsverhältnis von 40 ppb sowohl als Startwert für die Rechnungen mit variabler NO_2 -Konzentration als auch als konstanter Wert während der ganzen Nacht in den Rechnungen, in denen nur die Reaktionen (B4), (B6), (B7), (B8) und (B9) (Tab. 6.2) berücksichtigt werden, angenommen. Vergleichende Rechnungen mit NO_2 -Mischungsverhältnissen von 60 und 80 ppb als Startwert bzw. konstanter Wert werden ebenfalls durchgeführt.

In den Modellrechnungen mit variabler NO_2 -Konzentration wird eine Quellstärke von NO_x benötigt. Nach Dignon [1992] und [Rohrer/Kraus 1996] läßt sich für Industrienationen eine mittlere NO -Quellstärke von 0.5 bis $2 \text{ gN m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ abschätzen. Unter Berücksichtigung einer nächtlichen Höhe der planetaren Grenzschicht von teilweise deutlich unter 500 m ergeben sich Einträge von NO in die Mischungsschicht in einem Bereich von 0.25 bis 4 ppb h^{-1} .

Atmosphärisches Ozon wird photochemisch gebildet und kann nachts, wenn genügend NO emittiert wird (z.B. in verschmutzten Gebieten), aus der Atmosphäre entfernt werden. Daher findet das Ozon-Mischungsverhältnis in den Box-Simulationsrechnungen in Form einer variablen O_3 -Konzentration Berücksichtigung. Als Startwert der O_3 -Konzentration wird in den Rechnungen 50 und 100 ppb eingesetzt, was den Verhältnissen in der Abluftfahne einer Stadt entspricht.

6.2. Ergebnisse des Box-Simulationsmodells

Da die Box-Simulation zur Veranschaulichung der nächtlichen heterogenen HNO_2 -Produktion dienen soll, beträgt die Laufzeit einer Modellrechnung 10 Stunden, was in etwa der Dauer einer Nacht entspricht.

In den Box-Simulationen werden verschiedene Szenarien realisiert, die in Tab. 6.3 aufgelistet sind. In den Rechnungen 1 bis 3 wird die NO_2 -Konzentration konstant gehalten, wodurch die Berücksichtigung der Ozon-Konzentration und der NO_x -Quellstärke nicht erforderlich ist. Die HNO_2 -Produktionsrate zeigt eine quadratische Abhängigkeit von der NO_2 -Konzentration. So lassen sich durch Erhöhung des NO_2 -Mischungsverhältnis auf bis zu 80 ppb HNO_2 -Konzentrationen von bis zu 2.3 ppb nach 10 Stunden erzielen.

Tab. 6.3 Nächtliche HNO_2 -Produktion über 10 Stunden aus Simulationsrechnungen in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Als Wolkenverteilung dient Nebel 3 (vgl. Tab. 6.1). Die mit 'fest' markierten Parameter werden während der Modellrechnungen konstant gehalten, alle anderen stellen Startwerte dar und sind in der Simulation variabel. Der angegebene pH-Wert stellt den mittleren pH-Wert des Wolkenwassers dar.

	O_3 [ppb]	NO-Quell- stärke [ppb h ⁻¹]	NO_2 [ppb]	pH	$\Delta[\text{HNO}_2]$ [ppb / 10h]
1	-	-	40 (fest)	4.5	0.61
2	-	-	60 (fest)	4.5	1.33
3	-	-	80 (fest)	4.5	2.30
4	50	4	40	4.5	0.57
5	50	0.25	40	4.5	0.18
6	100	4	40	4.5	0.20
7	50	4	60	4.5	1.00
8	50	4	80	4.5	1.58
9	50	4	40	5 (fest)	0.54
10	50	4	40	3.5 (fest)	0.56

Komplexer wird die Situation in den Simulationen 4 bis 8, in denen die NO_2 -Konzentration variabel gehalten wird. Anhand der Abb. 6.2 bis 6.4 soll der Fall, der der Rechnung 4 zugrunde liegt, exemplarisch vorgestellt werden. Dargestellt sind die Konzentrationen in der Gasphase (Abb. 6.2 und 6.3) und im Wolkenwasser (Abb. 6.4). Die Konzentrationen im Wolkenwasser geben gleichzeitig Aufschluß über die Umsätze der beteiligten Aufnahme-prozesse. Zu Beginn der Nacht wird aufgrund der vorherrschenden hohen Ozon-Konzentrationen aus NO_2 über Reaktion (B2) NO_3 produziert und das mit beiden im Gleichgewicht (B5) stehende N_2O_5 . Die heterogene Aufnahme von N_2O_5 an den Wolkentropfen sorgt für die Entfernung der gasförmigen Stickstoffkomponenten aus der Atmosphäre, was sich insbesondere am Absinken der NO_2 -Konzentration bemerkbar macht. Im Laufe der Nacht wird die O_3 -Konzentration über die Reaktionen (B1) und (B2) abgebaut. Das führt zum Absinken der Produktion und damit der Konzentrationen von NO_3 und N_2O_5 (Abb. 6.3), was sich auch in der Reduzierung des Umsatzes der heterogenen N_2O_5 -Aufnahme (Abb. 6.4) zeigt. Gleichzeitig steigen die Konzentrationen von NO und NO_2 an, weil beide Substanzen aufgrund der sinkenden O_3 -Konzentration weniger effektiv als zuvor oxidiert werden. Mit dem Anstieg des NO_2 -Mischungsverhältnisses ist ein erhöhter Umsatz der heterogenen Reaktion (B9) verbunden, was sich an einer Zunahme der Steigung der HNO_2 -Konzentrationskurve in Abb. 6.2 und

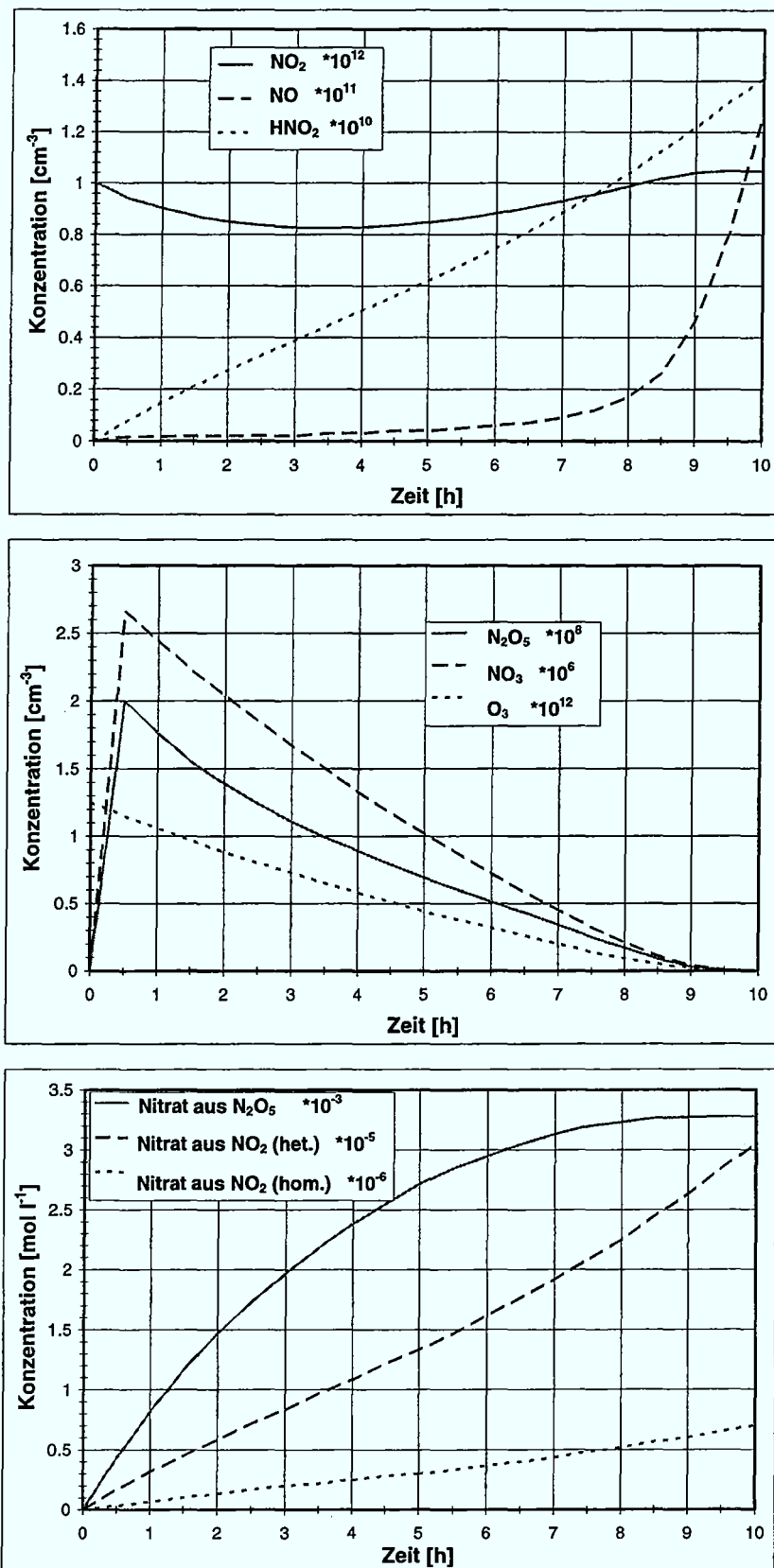


Abb. 6. 2 - 6.4 Zeitliche Auflösung der Simulationsrechnungen zu Fall 4 (Tab. 6.3): O_3 variabel (Startwert: 50 ppb), NO_2 variabel (Startwert: 40 ppb), 50 m Höhe der Mischungsschicht und pH-Wert des Wolkenwassers variabel (Startwert: 4.5). Der mittlere Wolkenwasser-pH-Wert liegt nach 30 Minuten bei 3.3 und nach 10 Stunden bei 2.5.

der wachsenden Produktion des heterogen aus NO_2 gebildeten Nitrats in Abb. 6.4 zeigt. Bei verschwindender O_3 -Konzentration wird keine Änderung der NO_2 -Konzentration registriert, da durch die heterogene Reaktion (B9) nur ein Bruchteil des NO_2 zu HNO_2 umgesetzt wird. Abb. 6.4 gibt Aufschluß über die NO_x -Senken. Die heterogene Umwandlung von N_2O_5 an Wolkentropfen stellt den wichtigsten nächtlichen NO_x -Abbaupfad dar, während die Bedeutung der heterogenen Reaktion (B9) als NO_x -Senke gering ist.

Ein Vergleich der Simulationsrechnungen 4 und 5 (Tab. 6.3) liefert eine starke Abhängigkeit der nächtlichen HNO_2 -Produktionsrate von der NO -Quellstärke. In Anwesenheit starker NO -Quellen stellen sich hohe NO_2 -Konzentrationen ein, so daß der Umsatz der heterogenen Reaktion (B9), der quadratisch von der NO_2 -Konzentration abhängt, im Vergleich zu niedrigen NO -Quellstärken erhöht wird.

Die Größe der nächtlichen HNO_2 -Produktion ist antikorreliert mit dem Startwert der O_3 -Konzentration, wie ein Vergleich der Simulationsrechnungen 4 und 6 (Tab. 6.3) liefert. In großen Mengen vorhandenes Ozon kann NO_2 über die Reaktion (B2) und die anschließende heterogene Aufnahme von N_2O_5 wegtitrieren und damit die heterogene Produktion von HNO_2 verhindern.

Durch Erhöhung des Startwertes des NO_2 -Mischungsverhältnis auf 60 bzw. 80 ppb in den Rechnungen 7 und 8 (Tab. 6.3) ergeben sich - wie zuvor in den Simulationen 2 und 3 - überproportional erhöhte heterogene HNO_2 -Produktionsraten. Eine Verdoppelung der NO_2 -Anfangskonzentration liefert eine verdreifachte HNO_2 -Produktion.

Tab. 6. 4 Abhängigkeit der heterogenen HNO_2 -Produktion von den in dem Simulationsmodell verwendeten Wolkenverteilungen. Die Daten wurden erstellt mit den Parametern der Simulationsrechnung 4.

Wolkenverteilung	$\Delta[\text{HNO}_2]$ in ppb / 10h
Nebel 1	0.50
Nebel 2	0.52
Nebel 3	0.57
Cumulus 1	0.56
Cumulus 2	0.88

An Tab. 6.4 ist der Einfluß der Größenverteilungen (Tab. 6.1) der Wolkentropfen auf die Box-Simulationsrechnungen zu erkennen. Es lassen sich keine wesentlichen Unterschiede der nächtlichen HNO_2 -Produktion zwischen den verschiedenen Wolkenformen mit Ausnahme der Verteilung Cumulus 2 zu erkennen. Dies erklärt sich anhand der spezifischen Oberfläche der Tropfen, die trotz unterschiedlicher Tropfenanzahlen und Flüssigwassergehalten für die ersten vier Verteilungen annähernd gleich ist. Da die heterogene Reaktion (B9) nicht diffusionskontrolliert ist, weist die heterogene NO_2 -Aufnahme keine Abhängigkeit vom Radius der Tropfen auf. Daher ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche der Wolke und der heterogenen Reaktionsrate.

In den Box-Simulationsrechnungen ergeben sich im Verlauf der Nacht sehr niedrige pH-Werte des Wolkenwassers - im Fall von Rechnung 4 (Tab. 6.3) wird nach zehn Stunden ein mittlerer Wert von 2.5 erreicht. Das Wasser troposphärischer Wolken besitzt typischerweise pH-Werte zwischen 3 und 5 [Warneck 1988]. Dieser Unterschied kann in der komplexen Zusammensetzung atmosphärischer Wolkentropfen begründet sein. In den Modellrechnungen wird weder die Solvation von SO_2 , NH_3 und anderer Substanzen noch die mögliche Pufferkapazität der Wolkentropfen berücksichtigt.

Der pH-Wert des Wolkenwassers bestimmt über die effektive Löslichkeit von HNO_2 den Anteil der salpetrigen Säure, der im Wolkenwasser in Form von HNO_2 oder Nitrit gelöst ist (Gl. 6.12). Die effektive Löslichkeit von HNO_2 ist für große pH-Werte höher als für kleine. Dadurch kann in den Simulationsrechnungen, in denen der pH-Wert im Vergleich zu troposphärischen pH-Werten zu niedrig modelliert wird, der Anteil des gasförmigen HNO_2 überschätzt werden. Die Simulationsrechnungen 9 und 10 (Tab. 6.3) wurden als Vergleich zu Rechnung 4 mit konstanten pH-Werten von 5 bzw. 3.5 durchgeführt. Es ergeben sich nur geringe Unterschiede in der nächtlichen Produktion gasförmiger salpetriger Säure (Tab. 6.3). Tab. 6.5 zeigt eine Abschätzung des maximalen Anteils der im Wolkenwasser gelösten salpetrigen Säure im Fall der Sättigung der Wolkentropfen mit HNO_2 und NO_2^- . Dieser Anteil ist abhängig vom pH-Wert und vom Flüssigwassergehalt der Wolken. Es zeigt sich, daß für atmosphärische Bedingungen ($\text{pH} < 5$) in Nebel, der einen Flüssigwassergehalt von 0.1 bis 0.5 g m^{-3} [Warneck 1988] besitzt, maximal 10 % der salpetrigen Säure in den Wolkentropfen gelöst ist. So befindet sich mindestens 90 % des nächtlich produzierten HNO_2 in der Gas-

phase, sofern der pH-Wert der in der planetaren Grenzschicht vorhandenen Wolken $\text{pH} = 5$ nicht übersteigt.

Tab. 6. 5 Maximaler Anteil der im Wolkenwasser gelösten salpetrigen Säure in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Flüssigwassergehalt der Wolkentropfen.

Flüssigwasser- gehalt [g m^{-3}]	pH-Wert		
	5	4.5	4
0.1	1.7 %	0.5 %	0.2 %
0.3	5 %	1.5 %	0.5 %
0.6	10 %	3 %	1 %

6.3. Diskussion und Literaturvergleich

Die vorgestellten Ergebnisse der Box-Simulationsrechnungen zeigen eine starke Anhängigkeit von den gewählten Randbedingungen. Für eine konstante NO_2 -Konzentration von 40 ppb und eine Nebelverteilung können sich im Lauf von 10 Stunden HNO_2 -Mischungsverhältnisse von 0.6 ppb einstellen. Rechnungen mit höheren NO_2 -Mischungsverhältnissen von 60 und 80 ppb liefern bis zu 2.3 ppb HNO_2 in 10 Stunden (vgl. Tab. 6.3). Ein Vergleich mit Lammel/Perner [1988], die in Feldmessungen nächtliche HNO_2 -Mischungsverhältnisse im Mittel von 0.55 ppb und bis zu 2.6 ppb gemessen haben, zeigt mit den vorgestellten Resultaten gute Übereinstimmung. Feldexperimente anderer Autoren liefern neben HNO_2 -Konzentrationsprofilen auch nächtliche NO_2 -Konzentrationen. Sjødin/Ferm [1985] bestimmen in Göteborg mit einer Denuder-Technik HNO_2 -Mischungsverhältnisse von bis zu 1.1 ppb in Anwesenheit von bis zu 25 ppb NO_2 (12-Stunden-Mittelwerte). Platt et al. [1980] finden in Nächten mit einem NO_2 -Mischungsverhältnis von 40 bis 80 ppb eine HNO_2 -Produktion von 1 bis 3 ppb. Harris et al. [1982] messen bei NO_2 -Konzentrationen bis 120 ppb (im Mittel 65 ppb) in den frühen Morgenstunden HNO_2 -Mischungsverhältnisse bis zu 8 ppb (im Mittel 3.3 ppb). Diese Resultate decken sich mit den hier vorgestellten Ergebnissen der Box-Simulation. Einschränkend muß erwähnt werden, daß Platt et al. [1980] und Harris et al. [1982] ein optisches Nachweis-system zur Bestimmung der NO_2 - und HNO_2 -Konzentrationen benutzen, mit dem beim Auftreten von Nebel keine Messungen durchgeführt werden können. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit diesen Feldexperimenten ist daher nur bedingt möglich, wenn z.B. das

Luftpaket, das in den Feldmessungen detektiert wurde, aus einem Nebelfeld herantransportiert wurde.

Aerosole stellen weitere Oberflächen zur Umsetzung von NO_2 zur Verfügung. Messungen von Notholt et al. [1992] in Ispra, Italien liefern spezifische Oberflächen von Aerosolverteilungen von bis zu 10^{-4} cm^{-1} . Aus einer Aerosolverteilung in Los Angeles von 1969 [Hinds 1982] läßt sich eine spezifische Oberfläche von $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Es zeigt sich, daß die spezifische Oberfläche atmosphärischer Aerosole um 2 Größenordnungen kleiner ist als die von Nebelverteilungen (Tab. 6.1). Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte heterogene Reaktion spielt daher an Aerosolen keine Rolle, es sei denn, ihr Umsatz wird an den sauren Aerosoloberflächen größer. Lammel/Perner [1988] haben in Feldmessungen 74 % des Nitrits in Partikeln mit weniger als $1.7 \mu\text{m}$ Durchmesser gefunden und geben als mögliche Begründung dafür an, daß die heterogene Reaktion auf atmosphärischen Aerosoloberflächen beschleunigt ablaufen könnte. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung in dieser Arbeit, daß die heterogene Reaktionsrate unabhängig vom pH-Wert ist (vgl. Kapitel 5.1.2), nicht unterstützt. Es besteht die Möglichkeit, daß an Aerosolen andere Umwandlungsprozesse von NO_x zu HNO_2 an Bedeutung gewinnen.

Aus den vorangegangenen Überlegungen folgt, daß auch der mögliche Einfluß anderer atmosphärischer Oberflächen auf die heterogene HNO_2 -Produktion erwogen werden muß. Die Erdoberfläche kann insbesondere bei einer niedrigen Höhe der planetaren Grenzschicht einen großen Anteil an der für die heterogene Reaktion zur Verfügung stehenden Oberfläche besitzen. Harrison/Kitto [1994] berichten von einer deutlichen $\text{HNO}_{2,\text{gas}}$ -Produktion am Erdboden, wenn das NO_2 -Mischungsverhältnis 10 ppb übersteigt. Febo/Perrino [1991] beobachten signifikant hohe Produktionsraten gasförmiger salpetriger Säure in Indoor-Messungen und führen diese HNO_2 -Bildung auf die heterogene Reaktion von NO_2 an Gebäudewänden zurück. Svensson et al. [1987] nehmen bei einer Mischungsschichthöhe von 100 m ein Oberflächen-Volumen-Verhältnis von 1 m^{-1} an, was einer spezifischen Oberfläche von 0.01 cm^{-1} entspricht. Der Umsatz der heterogenen Reaktion kann in diesem Fall um einen Faktor 10 gegenüber der Umsetzung an Nebeltröpfchen vergrößert werden, sofern die heterogene Aufnahme von NO_2 an der Erdoberfläche nicht diffusionslimitiert ist. Modellrechnungen ergeben für eine spezifische Oberfläche von 0.01 cm^{-1} und konstante NO_2 -Konzentrationen von 40 bzw. 80 ppb eine HNO_2 -Produktion von bis zu 4 bzw. 15 ppb innerhalb von 10 Stunden.

Die Ergebnisse der Box-Simulationen zeigen in Verbindung mit dem Literaturvergleich, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte heterogene Reaktion von NO_2 an Wasseroberflächen zumindest einen Teil der sich während der Nacht aufbauenden Gasphasenkonzentration von HNO_2 erklären kann. Der Umsatz der Reaktion ist stark abhängig von der lokalen NO_x -Quellstärke, von der vorherrschenden Ozon-Konzentration, von der Gesamtgröße der zur Verfügung stehenden atmosphärischen Oberfläche und wahrscheinlich auch von deren Beschaffenheit.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Umsetzung von NO_2 zu HNO_2 an wässrigen Oberflächen zu untersuchen und die Geschwindigkeitskonstante der zugrunde liegenden heterogenen Reaktion zu quantifizieren. Die atmosphärische Bedeutung dieser Reaktion wird anhand der Abschätzung, ob durch die Umwandlung von NO_2 an Oberflächen von Wolkentropfen und Aerosolen die in Feldmessungen beobachteten nächtlichen HNO_2 -Konzentrationen erklärt werden können, erläutert.

In einem thermostatisierbaren Strömungsreaktor wird die Wechselwirkung eines NO_2 -haltigen Gasgemischs mit einem Mikro-Wasserstrahl untersucht. Mit Hilfe eines optischen Nachweissystems können die Gasphasenkonzentration hinter dem Reaktor von NO_2 und HNO_2 zeit aufgelöst bestimmt werden. Durch Vergleich der Konzentrationen in den Phasen mit an- und ausgeschaltetem Wasserstrahl kann bei ansonsten unveränderten experimentellen Bedingungen die Aufnahme beider Substanzen an der Wasseroberfläche bestimmt werden. Die Aufnahme von NO_2 am Wasserstrahl zeigt eine nahezu quadratische Abhängigkeit von der dem Gasgemisch zugegebenen NO_2 -Konzentration.

Zur Beschreibung der Prozesse im Strömungsreaktor wurde ein Simulationsmodell entwickelt, das nur unter Berücksichtigung der heterogenen Chemie mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen ist. In diesem Fall wird eine Oberflächenreaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood(LH)- oder Eley-Rideal(ER)-Mechanismus mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_M = (4.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ im Modell angepaßt, um Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erreichen.



$$\text{mit } R_{\text{het}} = k_M [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 = k_{\text{het,LH}} \beta^2 [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2 = k_{\text{het,ER}} \beta [\text{NO}_{2,\text{gas}}]^2$$

$$\text{und } \beta = \frac{[\text{NO}_{2,\text{ads}}]}{[\text{NO}_{2,\text{gas}}]}.$$

Der Proportionalitätsfaktor β beschreibt den linearen Zusammenhang von Gasphasen- und Oberflächenkonzentration, der im Fall kleiner Oberflächenbelegung vorausgesetzt werden

kann. Die Reaktionsrate R_{het} bezeichnet den Umsatz pro Oberflächenelement, wenn die Konstante k_M auf die NO_2 -Gasphasenkonzentration nahe der Wasserstrahloberfläche angewandt wird. Die Analyse der Experimente zeigt, daß $30 \pm 12 \%$ des bei der heterogenen Reaktion (LH) bzw. (ER) an der Oberfläche produzierten HNO_2 in die Gasphase desorbiert.

Um die Bedeutung der im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesenen und quantifizierten Oberflächenreaktion auf die atmosphärische Chemie abzuschätzen, wurde ein eindimensionales Box-Simulationsmodell entwickelt, das die heterogene Reaktion in einen stark vereinfachten troposphärischen Kontext stellt. Es zeigt sich anhand der Modellrechnungen, daß die nächtliche Produktion salpetriger Säure zumindest teilweise - in Abhängigkeit wichtiger Parameter wie Ozon-Konzentration und NO_x -Quellstärke - durch die heterogene Umwandlung von NO_2 an atmosphärischen Oberflächen erklärt werden kann.

Das Wasserstrahlexperiment eignet sich auch für weitere Experimente. So kann die Untersuchung der NO_2 -Aufnahme auf organische Oberflächen ausgedehnt werden. Bisher wurden nur wäßrige Oberflächen in Betracht gezogen, was eine starke Vereinfachung gegenüber der tatsächlichen Komposition atmosphärisch relevanter Oberflächen darstellt.

Im Rahmen der Stickoxidchemie kann die heterogene Umsetzung von N_2O_5 und die konkurrierende Aufnahme von NO_3 [Rudich et al. 1996] untersucht werden. Eine Herausforderung stellt in diesem Fall aufgrund des Gleichgewichts, in denen NO_3 und N_2O_5 zueinander stehen, die Trennung beider Effekte voneinander dar. Eine parallele Analyse dieser Experimente und der Smogkammeruntersuchungen bezüglich der NO_x -Aufnahme an Aerosolen [Stier et al. 1996] erscheint sinnvoll, um ein umfangreiches Verständnis der NO_x -Nachtkemie zu erlangen.

Anhang

A) Die gezielte Befeuchtung des Gases

Es bezeichnen p_{H_2O} und $p_{H_2O_s}$ die Wasserdampfpartialdrücke im Reaktor und im Sättiger (vgl. Kapitel 2, Gl. 2.3). Gesucht ist der Anteil x des Gasstromes, der zur Befeuchtung durch den Sättiger geleitet werden muß, damit sich im Reaktor der Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} einstellt. F_g bezeichnet den gesamten Gasfluß vor der Befeuchtung, wie er von den Gasflußreglern eingestellt werden kann. Der Fluß $x \cdot F_g$ wird in den Sättiger geleitet. Der Fluß F_s durch den Sättiger beträgt aufgrund des aufgenommenen Wasserdampfs:

$$F_s = x \cdot F_g + F_{H_2O} \quad (\text{Gl. A.1})$$

Der gesamte Gasfluß durch den Reaktor F_R berechnet sich zu:

$$F_R = x \cdot F_g + (1 - x) \cdot F_g + F_{H_2O} = F_g + F_{H_2O} \quad (\text{Gl. A.2})$$

Der dem Gasfluß F_g zugemischte Wasserdampffluß F_{H_2O} beträgt (p_s bezeichnet den Druck im Sättiger):

$$F_{H_2O} = \frac{p_{H_2O_s}}{p_s} F_s \quad (\text{Gl. A.3})$$

p_R bezeichnet den Reaktordruck. Um den erforderlichen Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} im Reaktor zu erhalten, muß der Wasserfluß F_{H_2O} der Bedingung Gl. A.4 genügen.

$$F_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_R} F_R \quad (\text{Gl. A.4})$$

Die Drücke im Reaktor und im Sättiger entsprechen einander: $p_R = p_s$. Durch Kombination der Gleichungen A.1 bis A.4 erhält man einen Ausdruck für den Anteil x des Gasstromes, der zur Befeuchtung durch den Reaktor geleitet werden muß:

$$x = \frac{\frac{p_R}{p_{H_2O_s}} - 1}{\frac{p_R}{p_{H_2O}} - 1} \quad (\text{Gl. A.5})$$

B) Simulationsrechnung zum Wasserstrahlexperiment

```

* JET91 FAC
* Experimentsimulation;
* Wasserstrahl und NO2, HONO und N2O4;
* HONO-Groessen mit H am Namensende;
* N2O4-Groessen mit N am Namensende;
* Transport in den homogenen Phasen durch Diffusion und Konvektion;
* Mit chemischen Reaktionen in Gas- u. fluessiger Phase;
* Mit heterogener Reaktion 2. Ordnung;

* 1. Angabe von Parametern und Variablen;

* 1.1 Parameter mit direkter Wertzuweisung
#NCELL   Anzahl der Zellen in z-Richtung
#NSHELL  Anzahl der Schalen in r-Richtung
#NC1     Dimension Arbeitsspeicher in z-Richtung
#NS1     Dimension Arbeitsspeicher in r-Richtung
#NCA     Anzahl der Zellen nach dem Jet
#NCB     Anzahl der Zellen vor dem Jet
#NSHA    Anzahl Schalen in Fluessigphase
#NSHG    Anzahl Schalen in Gasphase   (#NSHG+#NSHA=#NSHELL)
#NSHELL1 Anzahl der Radian (#NSHELL+1)
#NVAL1   Groesse ALPHA-Parameterfeld (NO2)
#NVAL2   Groesse ALPHAH-Parameterfeld (HNO2)
#NVAL3   Groesse V-Profil-Parameterfeld
#NVAL4   Groesse KHET-Parameterfeld
#NVAL5   Groesse KON-Parameterfeld
#NVAL6   Groesse ALPHAN-Parameterfeld (N2O4)
#NVAL7   Groesse LJET-Parameterfeld
#NVAL8   Groesse FJ-Parameterfeld

TEMP      [K]           Temperatur des Jets
T2        [K]           Temperatur Feuchtesensor
RH2       [%]          Relative Feuchte Sensor
DRUCK     [mbar]        Reaktordruck
MOLG      [Zahl]        Molgewicht NO2
KONGO     [molek/cm3]   Anfangskonzentration Gasphase
KONAO     [mol/l]       bzw.
              [molek/cm3] Anfangskonzentration Fluessigphase
A          [um]          Strahlradius
GASRAD    [um]          Gasraumradius
FJKALIB   [cm3/s/%]     Kalibrierung des Wasserflusses
FSTP      [cm3/min]     Gasgesamtflu_ der Gasflu_regler STP
VERDAMPF  [J/mol]       Verdampfungswdrme H2O (Nach JANAF)
PI
BOLTZ     [J/K]         Boltzmann-Konstante
RGAS      [J/K/mol]     Gaskonstante
NA        [1/mol]       Avogadro-Konstante
HONOG     [ < 1 ]       Anteil des gasfoermigen HONO vom gesamten
                        bei der het. Reaktion gebildeten HONO
PH        [ - ]         pH-Wert Strahlwasser
Geschwindigkeitskonstanten:
KAQF      [1/mol/s]     2NO2(a) -> N2O4(a) (Nach Warneck)
KN2BA     [1/s]         2NO2(a) <- N2O4(a) (Nach Warneck)
KAQH1     [1/s]         HNO2(a) -> H+ + NO2- (Nach Warneck & Chameid.)
KAQH2     [1/mol/s]     HNO2(a) <- H+ + NO2- (Nach Warneck)
KAQN      [1/s]         N2O4(a) -> 2H+ + NO2- + NO3- (Nach Warneck);

INTEGER   #NCELL 35
          #NSHELL 50
          #NC1 150

```

```
#NS1 400
#NCA 5
#NCB 3
#NSHA 12
#NSHG 38
#NSHELL1 51
#NVAL1 3
#NVAL2 6
#NVAL3 2
#NVAL4 5
#NVAL5 7
#NVAL6 3
#NVAL7 3
#NVAL8 3;
```

```
PARAMETER TEMP 278.0
T2 295.0
RH2 30.0
DRUCK 366.0
KONG0 0
KONGOH 0
KONGON 0
KONAO 0
KONAOH 0
KONAOH 0
MOLG 46.0
A 50.0
GASRAD 12000.0
FJKALIB 1.38754E-3
FSTP 196.7
VERDAMPF 44004
PI 3.1416
BOLTZ 1.38E-23
NA 6.022E23
RGAS 8.3143
HONOG 0.3
PH 7
KAQF 4.5E8
KN2BA 6.9E3
KAQH1 2.6E7
KAQH2 5E10
KAQN 1000;
```

* 1.2 Druck- und temperaturabhaengige Parameter

DNO2H2O	[cm2/s]	Diffusionskoeff. NO2 in H2O (Nach Van Doren)
DNO2He	[cm2/s]	Diffusionskoeff. NO2 in He (Nach Van Doren)
PH2O	[mbar]	Partialdruck H2O
PHe	[mbar]	Partialdruck He
DGAS	[cm2/s]	Diffusionskoeffizient NO2 in Gasphase
DAQ	[cm2/s]	Diffusionskoeffizient NO2 Fluessigphase (Nach
Worsnop f r SO2		umgerechnet auf NO2 mit Danckwerts S.15

(V(NO2)=30))

HENRY	[mol/l/atm]	Henrykonstante (Nach Chameides berechnet)
FG	[cm3/s]	Gesamtgasflu_ im Reaktor
VMIT		Mittlere Molek lggeschwindigkeit
RT	[atm*l/mol]	Kosntante R*T
HDL	[Zahl]	Henrykonstante dimensionslos
PTG	[cm/s]	Phasentransfergroesse;

```
PARAMETER DNO2H2O DNO2He PH2O PHe DGAS DAQ HENRY FG VMIT RT HDL PTG;
PARAMETER HENRYH HDLH PTGH HENRYN HDLN PTGN;
```

* 1.3 Weitere abgeleitete Parameter

TKONT	[s]	Kontaktzeit des Jets
-------	-----	----------------------

TKONTG [s] Kontaktzeit des Gases
 ACM [cm] Strahlradius in cm
 OJ [cm2] Jetoerflaeche in cm2
 FJET [ml/s] Wasserflu_
 VJET [cm/s] Strahlgeschwindigkeit
 VGAS [cm/s] Mittlere Gasgeschwindigkeit
 KN2FA [cm3/s] KAQF in anderen Einheiten;

PARAMETER TKONT TKONTG ACM OJ FJET VJET VGAS KN2FA;

* 1.4. Konzentrationen und verwandte Grv_en

* 1.4.1. Konzentrationen [molek/cm3]

K0JG mittlere Gaskonzentration Gasausgang
 K0JA mittlere Fl|ssigkonzentration Jetausgang
 KONI2 mittlere Nitrit Konzentration Jetausgang
 KONI3 mittlere Nitrat Konzentration Jetausgang
 H2O H2O Konzentration (Gasphase)

* 1.4.2. Konzentrationen in der fl|ssigen Phase [umol/l]

HPLUS HPlus-Ionenkonzentration in umol/l
 K0JAM K0JA in umol/l
 KONI2M KONI2 in umol/l
 KONI3M KONI3 in umol/l
 K0AALL Summe der Fl|ssigphasenanteile

* 1.4.3. mittlere Teilchenzahlen [molek]

VK0JG [molek] mittlere Teilchenzahl Gasphase Gaseinla_
 VKONG0 [molek] mittlere Teilchenzahl Gasphase Gasausla_
 VK0JG mittlere Teilchenzahl Gasphase Gasausgang
 VK0JA mittlere Teilchenzahl Fl|ssigphase Jetausgang
 VKONI2 mittlere Teilchenzahl Nitrit Jetausgang
 VKONI3 mittlere Teilchenzahl Nitrat Jetausgang

* 1.4.4. Konzentrationsabnahmen [%]

DNO2 NO2 Gasphase
 DHONO HONO Gasphase
 DN2O4 N2O4 Gasphase;

* 1.5. Reaktionskonstanten fuer N2O4-Gleichgewicht (nach Borrell)

KN2F vorwaerts
 KN2B rueckwaerts;

PARAMETER RATEO RATEU PROZRAT;

PARAMETER K0JG K0JGH K0JA K0JAH KONI2 KONI3 H2O;

PARAMETER K0JGN K0JAN VKONGON VK0JGN VK0JAN K0JAMN;

PARAMETER VKONG0 VKONGOH VK0JG VK0JGH VK0JA VK0JAH;

PARAMETER VKONI2 VKONI3 HPLUS;

PARAMETER K0JAM K0JAMH KONI2M KONI3M K0AALL;

PARAMETER DNO2 DHONO DN2O4;

PARAMETER KN2F KN2B;

* 1.6 Definition der Grv_en, die durch Felder bestimmt werden

ALPHA [-] Massenakkommodationskoeffizient
 C1 [-] shear flow flag
 C2 [-] plug flow flag
 PROFIL [1/s] Berechnung des Geschwindigkeitsprofils
 KHET [cm3/s] heterogene Reaktionskonstante 2. Ordnung
 LJET [cm] Jetllaenge
 FJ [%] Wasserfluss;

PARAMETER ALPHA ALPHAH ALPHAN C1 C2 PROFIL KHET LJET FJ;

* 1.6 Schrittweiten in r- und z-Richtung

DRA [um] Fluessigphase r-Richtung
 DRG [um] Gasphase r-Richtung
 DZ [um] z-Richtung;

PARAMETER DRA DRG DZ;

* 2. Definition der Felder

Konzentrationen in [molek/cm3]

KON 2-dim. Konzentrationsfeld
 KONA 2-dim. Konzentrationsfeld
 KNI2 2-dim. Konzentrationsfeld
 KNI3 2-dim. Konzentrationsfeld
 KO0J 1-dim. Konzentrationsfeld in r-Richtung (0,j)
 KO2J 1-dim. Konzentrationsfeld in r-Richtung (#NCELL-1,j)
 KOIS1 1-dim. Konzentrationsfeld in z-Richtung (i,#NSHA-1)
 KOIS2 1-dim. Konzentrationsfeld in z-Richtung (i,#NSHA)
 KONBJ 1-dim. Konzentrationsfeld vor dem Jet
 KNNAJ 1-dim. Konzentrationsfeld nach und im Jet

andere Grv_en

DIFF [cm2/s] 1-dim. Diffusionskoeffizientenfeld
 VEL [cm/s] 1-dim. Geschwindigkeitsfeld
 F,B,U,D [cm3/s] 2-dim. Transportfelder
 FA,BA [cm3/s] 2-dim. Transportfelder
 UA,DA [cm3/s] 2-dim. Transportfelder
 VOL [cm3] 2-dim. Volumenfeld
 VOLA [cm3] 2-dim. Volumenfeld
 R [um] 1-dim. Radiusfeld
 DR [um] 1-dim. Schrittweitenfeld
 Z [um] 1-dim. Laengenfeld

1-dim. Randbedingungskonstantenfelder

KDO [1/s] Geschwindigkeitskonstanten fuer D vor dem Jet
 KDU [1/s] Geschwindigkeitskonstanten fuer D nach dem Jet
 KUO [1/s] Geschwindigkeitskonstanten fuer U vor dem Jet
 KUU [1/s] Geschwindigkeitskonstanten fuer U nach dem Jet
 KDUA [1/s] KDU im Jet
 KUOA [1/s] KUO im Jet
 KUUA [1/s] KUU im Jet

Parameterfelder fuer Programmschleife

ALPARR
 ALPARRH
 ALPARRN
 C1ARR
 C2ARR
 KHETSARR
 KHETPARR
 LJETARR
 FJARR;

PARAMETER <#NC1,#NS1> WORK;
 VARIABLE <#NCELL,#NSHELL> KON :<#NCELL,#NSHA> KONA;
 VARIABLE <#NCELL,#NSHELL> KONH :<#NCELL,#NSHA> KONA;
 VARIABLE <#NCELL,#NSHELL> KONN :<#NCELL,#NSHA> KONAN;
 VARIABLE <#NCELL,#NSHA> KNI2;
 VARIABLE <#NCELL,#NSHA> KNI3;
 PARAMETER <#NSHELL> KO0J KO2J KO1J1 KO1J2;
 PARAMETER <#NCELL> KOIS1 KOIS2 KOIS1H KOIS2H KOIS1N KOIS2N;
 PARAMETER <#NSHELL> KONBJ KONBJH KONBJN;
 VARIABLE <#NSHA> KNNAJ;
 PARAMETER <#NSHELL> DIFF;
 PARAMETER <#NSHELL> VEL;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> VOL :<#NCELL,#NSHA> VOLA;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> F :<#NCELL,#NSHA> FA;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> B :<#NCELL,#NSHA> BA;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> U :<#NCELL,#NSHA> UA;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> D :<#NCELL,#NSHA> DA;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> FH FN;
 PARAMETER <#NCELL,#NSHELL> BH BN;
 PARAMETER <#NSHELL1> R;

```

PARAMETER <#NSHELL> DR;
PARAMETER <#NCELL> Z;
PARAMETER <#NSHELL> KDO;
PARAMETER <#NSHELL> KDU :<#NSHA> KDUK;
PARAMETER <#NSHELL> KUO :<#NSHA> KUOK;
PARAMETER <#NSHELL> KUU :<#NSHA> KUUK;
PARAMETER <#NVAL1> ALPARR 1E-4 1E-2 1;
PARAMETER <#NVAL2> ALPARRH 1E-4 1E-3 1E-2 0.1 1.0 3E-2;
PARAMETER <#NVAL6> ALPARRN 1E-4 1E-2 1;
PARAMETER <#NVAL3> C1ARR 1.0 0.0;
PARAMETER <#NVAL3> C2ARR 0.0 1.0;
PARAMETER <#NVAL4> KHETPARR 8.5E-12 9E-12 9.5E-12 1E-11 1.1E-11;
PARAMETER <#NVAL4> KHETSARR 7.5E-12 8E-12 8.5E-12 9E-12 9.5E-12;
PARAMETER <#NVAL5> KONARR
    4.4E15 3E14 1.65E15 5.9E15 1.15E16 3.6E16 1E17;
PARAMETER <#NVAL5> KONHARR 1.5E14 5E13 1E14 2E14 3.5E14 8E14 2.5E15;
PARAMETER <#NVAL7> LJETARR 0.21 0.50 0.79;
PARAMETER <#NVAL8> FJARR 14.8 24.8 50.0;

```

* 3. Anfangskonfigurationen und -bedingungen;

COMPILE INITIAL;

```

KONA0 = KONA0*NA/1000;
DRA = A/FLOAT(#NSHA);
DRG = (GASRAD-A)/FLOAT(#NSHG);
DZ = LJET*1E4/(FLOAT(#NCELL)-FLOAT(#NCA)-FLOAT(#NCB));
ACM = A*1D-4;
OJ = 2*PI*ACM*LJET;
FG = FSTP/60*1013.25/DRUCK;
FJET = FJ*FJKALIB;
VJET = FJET/PI/ACM**2;
VGAS = FG/PI/GASRAD**2*1D+8;
PH2O = 6.11*EXP(VERDAMPF/RGAS*(1/273.16-1/T2))*RH2/100;
PROFIL = PI*VJET**2*ACM/2/FG +
    SQRT((PI*VJET**2*ACM/2/FG)**2+VJET**3*PI/3/FG);
PHe = DRUCK-PH2O;
H2O = PH2O/BOLTZ/T2/1E4;
DNO2H2O = 0.02881*TEMP@1.5/DRUCK;
DNO2He = 0.12406*TEMP@1.5/DRUCK;
DGAS = DRUCK*DNO2H2O*DNO2He/(PH2O*DNO2He+PHe*DNO2H2O);
DAQ = 7.6D-8*TEMP;
HENRY = 2.73D-6*EXP(2500/TEMP);
HENRYH = 5.28D-6*EXP(4781/TEMP);
HENRYN = 1.4;
VMIT = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMP/MOLG)*100;
RT = RGAS/1013.25*10*TEMP;
HDL = HENRY*RT;
HDLH = HENRYH*RT;
HDLN = HENRYN*RT;
PTG = ALPHA*VMIT/4;
PTGH = ALPHAH*VMIT/4;
PTGN = ALPHAN*VMIT/4;
HPLUS = 10@-PH;
KN2F = 8.3E-13*(T2/300)@-1.1*DRUCK/1013.25;
KN2B = 7.7E15*(T2/300)@-1.1*EXP(-6460/T2)*DRUCK/1013.25;
KN2FA = KAQF/NA*1000;
TKONTG = LJET/VGAS;
TKONT = LJET/VJET;

```

```

* Anfangskonfiguration der Konzentration;
KONG0N=8.3E-28/7.7/EXP(-6460/T2)*KONG0**2;
DO 1 FOR #1=0(1)#NCELL-1;
    DO 2 FOR #2=0(1)#NSHA-1;
        KON<#1,#2>=KONA0;

```

```

        KONBJ<#2>=KONA0;
        KONH<#1,#2>=KONA0H;
        KONBJH<#2>=KONA0H;
        KONN<#1,#2>=KONA0N;
        KONBJN<#2>=KONA0N;
    LABEL 2;
    DO 3 FOR #3=#NSHA(1)#NSHELL-1;
        KON<#1,#3>=KONG0;
        KONBJ<#3>=KONG0;
        KONH<#1,#3>=KONG0H;
        KONBJH<#3>=KONG0H;
        KONN<#1,#3>=KONG0N;
        KONBJN<#3>=KONG0N;
    LABEL 3;
LABEL 1;

* Berechnung der r-Intervalle;
FOR #47=0;
DR<#47>=0.5*DRA*FLOAT(#NSHA-2);
DR<#47+1>=DR<#47>;
DO 45 FOR #45=2(1)#NSHA-2;
    DR<#45>=2*DRA/FLOAT(#NSHA-3);
LABEL 45;
FOR #48=#NSHA;
DR<#48>=DRG/600;
DR<#48-1>=DR<#48>;
DR<#48-2>=DR<#48-2>-DR<#48>;
DO 46 FOR #46=#NSHA(1)#NSHELL-2;
    DR<#46>=FLOAT(#46-#NSHA+1)**2*DRG/600;
LABEL 46;

* Berechnung der Schalenradien;
R<#47>=0;
DO 4 FOR #4=1(1)#NSHA-1;
    R<#4>=R<#4-1>+DR<#4-1>;
LABEL 4;
DO 5 FOR #5=#NSHA(1)#NSHELL-1;
    R<#5>=R<#5-1>+DR<#5-1>;
LABEL 5;

FOR #50=#NSHELL;
R<#50>=GASRAD;
DR<#50-1>=R<#50>-R<#50-1>;

* Berechnung der z-Intervalle;
DO 23 FOR #23=0(1)#NCELL-1;
    Z<#23>=FLOAT(#23)*DZ;
LABEL 23;

* Berechnung des Volumenfeldes;
DO 6 FOR #6=0(1)#NCELL-1;
    DO 7 FOR #7=0(1)#NSHELL-1;
        VOL<#6,#7>=PI*DZ*(R<#7+1>**2-R<#7>**2)*1E-12;
    LABEL 7;
LABEL 6;

* Berechnung des Geschwindigkeitsfeldes;
DO 41 FOR #41=0(1)#NSHA-1;
    VEL<#41>=VJET;
LABEL 41;
DO 42 FOR #42=#NSHA(1)#NSHELL-1;
    VEL<#42>=C2*VGAS+
        C1*(VJET-PROFIL*(SQRT((R<#42>**2+R<#42+1>**2)/2)*1E-4-ACM));
    IF (VEL<#42>) *,*,28;
    VEL<#42>=0;

```

```

    LABEL 28;
    LABEL 42;

    * Berechnung des Diffusionskonstantenfeldes;
    DO 43 FOR #43=0(1) #NSHA-1;
        DIFF<#43>=DAQ;
    LABEL 43;
    DO 44 FOR #44=#NSHA(1) #NSHELL-1;
        DIFF<#44>=DGAS;
    LABEL 44;

    * Belegung der Transportfelder;

    * Transport in r-Richtung: F nach aussen, B nach innen;
    DO 8 FOR #8=0(1) #NCELL-1;
        DO 9 FOR #9=0(1) #NSHELL-2;
            F<#8,#9>=(DIFF<#9>/DR<#9>)*2*PI*DZ*R<#9+1>*1D-4;
        LABEL 9;
        FOR #10=#NSHA-1;
            F<#8,#10>=0;
        LABEL 8;

    * Transport in z-Richtung: U nach oben, D nach unten;
    DO 11 FOR #11=0(1) #NCELL-2;
        DO 12 FOR #12=0(1) #NSHELL-1;
            U<#11,#12>=PI*DIFF<#12>/DZ*(R<#12+1>**2-R<#12>**2)*1E-4;
        LABEL 12;
    LABEL 11;
    DO 31 FOR #31=0(1) #NCELL-2;
        DO 32 FOR #32=0(1) #NSHELL-1;
            D<#31,#32>=PI*(DIFF<#32>/DZ+VEL<#32>*1E-4)
                *(R<#32+1>**2-R<#32>**2)*1E-4;
        LABEL 32;
    LABEL 31;

    ARRAY <#NCELL,#NSHELL> WORK;
        B=F;
        FH=F;
        BH=F;
        FN=F;
        BN=F;
    ARRAY END;

    * Transportkoeffizienten an der Phasengrenze;
    FOR #14=#NSHA-1;
    DO 13 FOR #13=#NCA(1) #NCELL-#NCB-1;
        B<#13,#14>=PTG*2*PI*R<#14+1>*DZ*1E-8;
        F<#13,#14>=B<#13,#14>/HDL;
        BH<#13,#14>=PTGH*2*PI*R<#14+1>*DZ*1E-8;
        FH<#13,#14>=BH<#13,#14>/HDLH;
        BN<#13,#14>=PTGN*2*PI*R<#14+1>*DZ*1E-8;
        FN<#13,#14>=BN<#13,#14>/HDLN;
    LABEL 13;

    * Berechnung der Randbedingungskonstantenfelder;
    ARRAY <#NSHELL> WORK;
        KDO=VEL/DZ*1E4;
        KDU=DIFF/DZ**2*1E8+VEL/DZ*1E4;
        KUO=0;
        KUU=DIFF/DZ**2*1E8;
    ARRAY END;

    PSTREAM 1;

    WRITE 1=7," KONNO2    KONHONO    KONN2O4    DNO2        DHONO        DN2O4" % ;

```

```

WRITE 2=8," KONI2M   KONI3M   KOJAM   KOJAMH   KOJAMN   KOAALL" % ;
WRITE 6=12," ALPHA   ALPHAH   ALPHAN   KHET       C1       C2 " % ;
**;
```

* 5. Berechnung der Zeitableitungen inklusive der Randbedingungen;

COMPILE EQUATION;

* Transport innerhalb des Zylinders;

```

TRANSPORT <#NCELL,#NSHELL> (VOL) KON U D F B;
TRANSPORT <#NCELL,#NSHELL> (VOL) KONH U D FH BH;
TRANSPORT <#NCELL,#NSHELL> (VOL) KONN U D FN BN;
TRANSPORT <#NCELL,#NSHA> (VOLA) KNI2 UA DA FA BA;
TRANSPORT <#NCELL,#NSHA> (VOLA) KNI3 UA DA FA BA;
```

* Berechnung der Randbedingungen vor und nach dem Jet;

```

FOR #16=#NCELL-1;
DO 15 FOR #15=0(1)#NSHELL-1;
  % KDO<#15>*KONBJ<#15> : =KON<#16,#15>;
  % KUO<#15> : KON<#16,#15>= ;
  % KUU<#15>*KON<0,#15> : =KON<0,#15>;
  % KDU<#15> : KON<0,#15>= ;
  % KDO<#15>*KONBJH<#15> : =KONH<#16,#15>;
  % KUO<#15> : KONH<#16,#15>= ;
  % KUU<#15>*KONH<0,#15> : =KONH<0,#15>;
  % KDU<#15> : KONH<0,#15>= ;
  % KDO<#15>*KONBJN<#15> : =KONN<#16,#15>;
  % KUO<#15> : KONN<#16,#15>= ;
  % KUU<#15>*KONN<0,#15> : =KONN<0,#15>;
  % KDU<#15> : KONN<0,#15>= ;
LABEL 15;
DO 17 FOR #17=0(1)#NSHA-1;
  % KUOA<#17> : KNI2<#16,#17>= ;
  % KUUA<#17>*KNI2<0,#17> : =KNI2<0,#17>;
  % KDUA<#17> : KNI2<0,#17>=KNNAJ<#17>;
  % KUOA<#17> : KNI3<#16,#17>= ;
  % KUUA<#17>*KNI3<0,#17> : =KNI3<0,#17>;
  % KDUA<#17> : KNI3<0,#17>=KNNAJ<#17>;
LABEL 17;

DO 63 FOR #63=0(1)#NCELL-1;
  DO 61 FOR #61=0(1)#NSHA-1;
    % KN2FA % KN2BA : KON<#63,#61>+KON<#63,#61>=KONN<#63,#61>;
  LABEL 61;
  DO 62 FOR #62=#NSHA(1)#NSHELL-1;
    % KN2F % KN2B : KON<#63,#62>+KON<#63,#62>=KONN<#63,#62>;
  LABEL 62;
LABEL 63;

ARRAY <#NCELL,#NSHA> WORK;
  % KAQH1 % KAQH2*HPLUS : KONA=KNI2;
  % KAQN : KONAN=KNI2+KNI3;
ARRAY END;

FOR #30=#NSHA;
DO 29 FOR #29=#NCA(1)#NCELL-#NCB-1;
  % KHET*(1-HONOG) :
    KON<#29,#30>+KON<#29,#30>=KONH<#29,#30-1>+KNI3<#29,#30-1> ;
  % KHET*HONOG :
    KON<#29,#30>+KON<#29,#30>=KONH<#29,#30>+KNI3<#29,#30-1> ;
LABEL 29;
```

**;

* 6. Bestimmung der r- und z-Konzentrationsprofile;

COMPILE PLOT;

ARRAY <#NSHELL> WORK;

KO0J=KON<0,*>;

FOR #19=#NCELL-1;

KO2J=KON<#19,*>;

FOR #18=#NCELL-#NCB-2;

KO1J1=KON<#18+1,*>;

KO1J2=KON<#18,*>;

ARRAY END;

ARRAY <#NCELL> WORK;

FOR #24=#NSHA-1;

KOIS1=KON<*,#24>;

KOIS2=KON<*,#24+1>;

KOIS1H=KONH<*,#24>;

KOIS2H=KONH<*,#24+1>;

KOIS1N=KONN<*,#24>;

KOIS2N=KONN<*,#24+1>;

ARRAY END;

WRITE 3=9,:3,ALPHA ALPHAH KONG0 C1 KHET % ;

WRITE 4=10,:4,ALPHA ALPHAH KONG0 C1 KHET % ;

WRITE 3, " R(um) KO2J KO1J1 KO1J2 KO0J VOL" % ;

FOR #35=0;

DO 33 FOR #33=0(1)#NSHELL-1;

WRITE 3,:3,R<#33+1> KO2J<#33> KO1J1<#33> KO1J2<#33> KO0J<#33>
VOL<#35,#33> % ;

LABEL 33;

WRITE 4, " Z(um) KOIS1 KOIS2 KOIS1H KOIS2H " % ;

DO 34 FOR #34=0(1)#NCELL-1;

WRITE 4,:4,Z<#34> KOIS1<#34> KOIS2<#34> KOIS1H<#34> KOIS2H<#34> % ;

LABEL 34;

**;

* 7. Bestimmung der Zeitprofile;

COMPILE ZEITPROFIL;

VK0JG=0;

VK0JGH=0;

VK0JGN=0;

DO 21 FOR #21=#NSHA(1)#NSHELL-1;

FOR #57=#NCA-3;

IF (VEL<#21>) 60,60,*;

VK0JG=VK0JG+KON<#57,#21>*VOL<#57,#21>*VEL<#21>/VGAS;

VK0JGH=VK0JGH+KONH<#57,#21>*VOL<#57,#21>*VEL<#21>/VGAS;

VK0JGN=VK0JGN+KONN<#57,#21>*VOL<#57,#21>*VEL<#21>/VGAS;

LABEL 60;

LABEL 21;

K0JG=VK0JG/(PI*DZ*(GASRAD**2-A**2)*1E-12);

K0JGH=VK0JGH/(PI*DZ*(GASRAD**2-A**2)*1E-12);

K0JGN=VK0JGN/(PI*DZ*(GASRAD**2-A**2)*1E-12);

```

VK0JA=0;
VK0JAH=0;
VK0JAN=0;
DO 25 FOR #25=0(1) #NSHA-1;
    VK0JA=VK0JA+KON<0,#25>*VOL<0,#25>;
    VK0JAH=VK0JAH+KONH<0,#25>*VOL<0,#25>;
    VK0JAN=VK0JAN+KONN<0,#25>*VOL<0,#25>;
LABEL 25;
KOJA=VK0JA/(PI*DZ*(A**2)*1E-12);
KOJAM=KOJA/NA*1E9;
KOJAH=VK0JAH/(PI*DZ*(A**2)*1E-12);
KOJAMH=KOJAH/NA*1E9;
KOJAN=VK0JAN/(PI*DZ*(A**2)*1E-12);
KOJAMN=KOJAN/NA*1E9;

VKONI2=0;
VKONI3=0;
DO 55 FOR #55=0(1) #NSHA-1;
    VKONI2=VKONI2+KNI2<0,#55>*VOL<0,#55>;
    VKONI3=VKONI3+KNI3<0,#55>*VOL<0,#55>;
LABEL 55;
KONI2=VKONI2/(PI*DZ*(A**2)*1E-12);
KONI3=VKONI3/(PI*DZ*(A**2)*1E-12);
KONI2M=KONI2/NA*1E9;
KONI3M=KONI3/NA*1E9;

VKONG0=0;
VKONG0H=0;
VKONG0N=0;
DO 59 FOR #59=#NSHA(1) #NSHELL-1;
    IF (VEL<#59>) 70,70,*;
    VKONG0=VKONG0+KONG0*VOL<0,#59>*VEL<#59>/VGAS;
    VKONG0H=VKONG0H+KONG0H*VOL<0,#59>*VEL<#59>/VGAS;
    VKONG0N=VKONG0N+KONG0N*VOL<0,#59>*VEL<#59>/VGAS;
    LABEL 70;
LABEL 59;

RATEO=0;
RATEU=0;
FOR #58=#NCELL-1;
DO 56 FOR #56=#NSHA(1) #NSHELL-1;
    RATEO=RATEO+(KDO<#56>*KONBJ<#56>-KUO<#56>*KON<#58,#56>)*VOL<0,#56>;
    RATEU=RATEU+(KDU<#56>-KUU<#56>)*KON<0,#56>*VOL<0,#56>;
LABEL 56;
PROZRAT=(RATEO-RATEU)/RATEO;

DNO2=(VKONG0-VK0JG)*100/VKONG0;
DHONO=(VKONG0H-VK0JGH)*100/VKONG0H;
DN2O4=(VKONG0N-VK0JGN)*100/VKONG0N;
KOAALL=KONI2M+KONI3M+KOJAM+KOJAMH+KOJAMN;

WRITE 1=7,:1,KONG0 KONG0H KONG0N DNO2 DHONO DN2O4 % ;

WRITE 2=8,:2,KONI2M KONI3M KOJAM KOJAMH KOJAMN KOAALL % ;

WRITE 6=12,:6,ALPHA ALPAH ALPHAN KHET C1 C2 % ;
**;

* 9.  Ausgabeanweisungen;

PSTREAM 1 11 5;

#NCELL #NSHELL #NSHA #NSHG;

```

```

TKONTG TKONT;
DRA DRG DZ A GASRAD;
VMIT VGAS VJET LJET OJ;
FJET FG PTG PTGH PTGN;
TEMP DRUCK DGAS DAQ RT;
H2O PH2O PHe;
KAQF KN2BA KN2F KN2B;
ALPHA ALPHAH ALPHAN;
HENRY HENRYH HENRYN;
HDL HDLH HDLN;
**;
```

```

COMPILE FORMAT;
```

```

1(E11,10);
2(E11,10);
3(E11,10);
4(E11,10);
6(E11,10);
**;
```

```

* 10. Whenever-Bedingungen;
```

```

WHENEVER TIME = 10.0      CALL PLOT;
          TIME = 12.0 %    CALL ZEITPROFIL;
**;
```

```

EXEC OPEN 7  "/JET91-1 CSV A";
EXEC OPEN 8  "/JET91-2 CSV A";
EXEC OPEN 12 "/JET91-3 CSV A";
EXEC OPEN 9  "/JET91-R CSV A";
EXEC OPEN 10 "/JET91-Z CSV A";
EXEC OPEN 11 "/JET91-P DAT A";
```

```

SAVE;
```

```

* ERROR 1E-6;
```

```

COMPILE INSTANT;
```

```

DO 68 FOR #68=1(1)#NVAL3-1;
* 0: shear - 1: plug;
  C1=C1ARR<#68>;
  C2=C2ARR<#68>;
  DO 67 FOR #67=2(2)#NVAL1-1;
* 0: 1e-4 - 1: 1e-2 - 2: 1;
  ALPHA=ALPARR<#67>;
  DO 66 FOR #66=2(4)#NVAL4-1;
* 0: 8.5e-12 - 2: 9.5e-12 - 4: 1.1e-11 (shear);
* 0: 7.5e-12 - 2: 8.5e-12 - 4: 9.5e-12 (plug);
  KHET=C1*KHETSARR<#66>+C2*KHETPARR<#66>;
  DO 65 FOR #65=2(4)#NVAL2-1;
* 0: 1e-4 - 2: 1e-2 - 4: 1 - 5: 3E-2;
  ALPHAH=ALPHARRH<#65>;
  DO 69 FOR #69=0(1)#NVAL5-1;
* 0: 4.4E15 - 1: 3.5e14 - 2: 1.65e15 - 3: 5.9e15;
* 4: 1.15E16 - 5: 3.6e16 - 6: 1e17;
* HONO entsprechend;
  KONG0=KONARR<#69>;
  KONGOH=KONHARR<#69>;
  DO 64 FOR #64=0(3)#NVAL6-1;
* 0: 1e-4 - 1: 1e-2 - 2: 1;
```

```
ALPHAN=ALPARRN<#64>;
DO 72 FOR #72=1(1)#NVAL7-2;
*      0: 0.21 - 1: 0.50 - 2: 0.79;
      LJET=LJETARR<#72>;
DO 71 FOR #71=1(1)#NVAL8-2;
*      0: 14.8 - 1: 24.8 - 2: 50.0;
      FJ=FJARR<#71>;
      BEGIN;
      LABEL 71;
      LABEL 72;
      LABEL 64;
      LABEL 69;
      LABEL 65;
      LABEL 66;
      LABEL 67;
LABEL 68;
STOP;
**;
```

C) Box-Simulationsrechnung

* BOX45 FAC

* Boxmodell zur Abschaetzung der atmosphaerischen Relevanz;
 * Heterogene Reaktion 2. Ordnung in NO₂;
 * mit O₃, NO₃, N₂O₅;
 * O₃-Gasphasenkonzentration variabel;
 * hohe NO-Quellstaerke, geringes OZON (50 ppb);

* 1. Startgroessen und deren Felder

* 1.1. Deklaration der Startgroessen und Parameter

#NgasHONO	[-]	Anzahl Elemente gasHONO-Feld
#NVert	[-]	Anzahl Troepfchenverteilungen
#NpH	[-]	Anzahl Elemente pH-Feld
#Ndrop	[-]	Anzahl Kanaele Troepfchenverteilung
#Nhilf	[-]	Hilfsgroesse
NO2gppb	[ppb]	Gasphasenkonzentration NO ₂ in ppb
O3gppb	[ppb]	Gasphasenkonzentration O ₃ in ppb
NOsource	[1/s/cm ³]	Quellestaerke NO
pHStart	[-]	Wolken-pH-Wert (Startwert)
uptcoeff	[-]	uptake coefficient gamma fuer N ₂ O ₅
DNO2	[cm ² /s]	Diffusionskonstante NO ₂ in N ₂
DN2O4	[cm ² /s]	Diffusionskonstante N ₂ O ₄ in N ₂
DHONO	[cm ² /s]	Diffusionskonstante HONO in N ₂
DNO3	[cm ² /s]	Diffusionskonstante NO ₃ in N ₂
DN2O5	[cm ² /s]	Diffusionskonstante N ₂ O ₅ in N ₂
Da	[cm ² /s]	Diffusionskonstante in Wasser (fuer alle gleich)
alp	[-]	Massenakkommodationskoeffizient NO ₂
alpN	[-]	Massenakkommodationskoeffizient N ₂ O ₄
alpH	[-]	Massenakkommodationskoeffizient HNO ₂
alp3	[-]	Massenakkommodationskoeffizient NO ₃
MOLG	[-]	Molgewicht NO ₂
MOLGH	[-]	Molgewicht HONO
MOLGN	[-]	Molgewicht N ₂ O ₄
MOLG3	[-]	Molgewicht NO ₃
MOLG5	[-]	Molgewicht N ₂ O ₅
TEMPg	[K]	Lufttemperatur
TEMPa	[K]	Wassertemperatur
NA	[-]	Avogadro-Zahl
PI	[-]	Pi
RGAS	[J/K/mol]	Gaskonstante;

```

INTEGER #NgasHONO 5
        #NVert 5
        #NpH 4
        #Ndrop 15
        #Nhilf 1000;
  
```

```

PARAMETER NO2gppb 40
          O3gppb 50
          NOsource 2.8E7
          uptcoeff 0.05
          DNO2 0.1
          DN2O4 0.1
          DHONO 0.1
          DNO3 0.1
          DN2O5 0.1
          Da 2E-5
  
```

```

alp 1E-4
alpN 1E-3
alpH 1E-2
alp3 1E-3
MOLG 46
MOLGH 47
MOLGN 92
MOLG3 62
MOLG5 108
TEMPg 288
TEMPa 288
NA 6.022E23
PI 3.1416
RGAS 8.3143;

```

* 1.2. Reaktions- und Gleichgewichtskonstanten

khetbeta	[cm4/s]	heterogene Reaktionskonstante:
		2 NO2(g) -> HNO2
kN2aflmol	[1/mol/s]	2NO2(a) -> N2O4(a)
kN2ab	[s-1]	N2O4(a) -> 2NO2(a)
kHdissf	[s-1]	HNO2(a) -> H+ + NO2-
kHdissblmol	[1/mol/s]	H+ + NO2- -> HNO2(a)
kN2HONO	[s-1]	N2O4(a) -> NO2- (+ 2H+ + NO3-);

```

PARAMETER khetbeta 4.8E-16
          kN2aflmol 4.5E8
          kN2ab 6.9E3
          kHdissf 2.6E7
          kHdissblmol 5E10
          kN2HONO 1E3;

```

* 1.3. Felder

worksp	[-]	Benoetigter Arbeitsspeicher
numb	[cm-3 um-1]	Anzahl Troepfchen pro Kanal
rad	[um]	mittlerer Radius des Kanals
Abstand	[um]	Abstand zweier Kanale
radcm	[cm]	rad in cm
surfcm	[cm^2]	Oberflaeche eines Troepfchens
volcm	[cm^3]	Volumen eines Troepfchens
korr	[-]	Korrekturfaktor alpha fuer NO2
korrH	[-]	Korrekturfaktor alpha fuer HONO
korrN	[-]	Korrekturfaktor alpha fuer N2O4
korr3	[-]	Korrekturfaktor alpha fuer NO3
korr5	[-]	Korrekturfaktor alpha fuer N2O5
khetb	[cm4/s]	heterogene Reaktionskonst. fuer den Programmablauf
ArrgasHONO	[-]	Feld fuer gasHONO
ArrpH	[-]	Feld fuer Wolken-pH;

```

PARAMETER <#Nhilf> worksp;
PARAMETER <#Ndrop> numb;
PARAMETER <#Ndrop> rad
          0.001 0.002 0.004 0.01 0.02 0.04 0.1 0.2 0.4
          1 2 4 10 20 40 ;
PARAMETER <#Ndrop> Abstand
          0.001 0.0015 0.0035 0.008 0.015 0.035 0.08 0.15 0.35
          0.8 1.5 3.5 8 15 35 ;
PARAMETER <#Ndrop> radcm;
PARAMETER <#Ndrop> surfcm;
PARAMETER <#Ndrop> volcm;
PARAMETER <#Ndrop> korr;
PARAMETER <#Ndrop> korrH;
PARAMETER <#Ndrop> korrN;
PARAMETER <#Ndrop> korr3;

```

```

PARAMETER <#Ndrop> korr5;
PARAMETER <#Ndrop> khetb;
PARAMETER <#NgashONO> ArrgashONO 0.0 0.3 0.5 0.8 1.0;
PARAMETER <#NpH> ArrpH 7.0 5.0 4.5 3.5;

```

* 1.4. Wolkentroepfchenverteilungsfelder

Verteilungen 1 - 3 : Fog
 Verteilungen 4 & 5 : Cumulus

```

ArrA      [-]      Array fuer A
Arralpha  [-]      Array fuer alpha
Arrgamma  [-]      Array fuer gamma
Arrrc     [-]      Array fuer rc;

```

```

PARAMETER <#NVert> ArrA
    3000    10    1.4    0.8    0.03 ;
PARAMETER <#NVert> Arralpha
    1        1        3        2        2 ;
PARAMETER <#NVert> Arrgamma
    0.89    1.93    1.05    2.39    3.97 ;
PARAMETER <#NVert> Arrrc
    0.86    4.99    6.2    7.72    15.98 ;

```

* 2. Abgeleitete Groessen

RT	[atm l/mol]	Konstante RGAS * TEMPg
kN2af	[cm3/s]	kN2aflmol in anderen Einheiten
kHdisb	[cm3/s]	kHdisblmol in anderen Einheiten
kN2gf	[cm3/s]	NO2g + NO2g -> N2O4g
kN2gb	[s-1]	N2O4g -> NO2g + NO2g
KN2gas	[cm3]	NO2a + NO2a <-> N2O4a
kNOg	[cm3/s]	NO + O3 -> NO2 (+ O2)
kNO2g	[cm3/s]	NO2 + O3 -> NO3 (+ O2)
k13g	[cm3/s]	NO + NO3 -> NO2 + NO2
k23fg	[cm3/s]	NO2 + NO3 -> N2O5
k23bg	[s-1]	N2O5 -> NO2 + NO3
NO2ages	[cm-3]	Gesamt-NO2 in fluessiger Phase
N2O4ages	[cm-3]	Gesamt-N2O4 in fluessiger Phase
HONOages	[cm-3]	Gesamt-HONO in fluessiger Phase
NO3ages	[cm-3]	Gesamt-NO3 in fluessiger Phase
Nitritges	[cm-3]	Gesamtnitrit
Nitrat5g	[cm-3]	Gesamtnitrat via N2O5
Nitrathg	[cm-3]	Gesamtnitrat via het. Reaktion
Nitratng	[cm-3]	Gesamtnitrat sonst
Nitratgg	[cm-3]	Gesamtnitrat (Summe aller)
Hplusges	[cm-3]	Gesamt-H-plus
ZNO2ages	[-]	Zaehlgroesse
ZN2O4ages	[-]	Zaehlgroesse
ZHONOages	[-]	Zaehlgroesse
ZNO3ages	[-]	Zaehlgroesse
ZNitritges	[-]	Zaehlgroesse
ZNitrat5g	[-]	Zaehlgroesse
ZNitrathg	[-]	Zaehlgroesse
ZNitratng	[-]	Zaehlgroesse
ZNitratgg	[-]	Zaehlgroesse
ZHplusges	[-]	Zaehlgroesse
pHmin	[-]	pH-Wert im kleinsten Kanal
pHmax	[-]	pH-Wert im groessten Kanal
pHmitt	[-]	mittlerer pH-Wert
HENRY	[mol/l/atm]	Henry-Konstante NO2 nach Chameides
HENRYH	[mol/l/atm]	Henry-Konstante HNO2 nach ?????????
HENRYN	[mol/l/atm]	Henry-Konstante N2O4 nach Lee/Schwartz
HENRY3	[mol/l/atm]	Henry-Konstante NO3 nach Lelieveld

HDL	[-]	HENRY dimensionslos
HDLN	[-]	HENRYN dimensionslos
HDLH	[-]	HENRYH dimensionslos
HDL3	[-]	HENRY3 dimensionslos
vmit	[cm/s]	mittlere Molekuelgeschwindigkeit NO2
vmitH	[cm/s]	mittlere Molekuelgeschwindigkeit HONO
vmitN	[cm/s]	mittlere Molekuelgeschwindigkeit N2O4
vmit3	[cm/s]	mittlere Molekuelgeschwindigkeit NO3
vmit5	[cm/s]	mittlere Molekuelgeschwindigkeit N2O5
VolGas	[cm3]	Gasvolumen ohne Troepfchen pro 1 cm3
surfges	[cm2]	Gesamtoberflaeche der Troepfchen
volges	[cm3]	Gesamtvolumen der Troepfchen
Nges	[-]	Gesamtzahl der Tropfen
lwc	[g/m]	liquid water content der Verteilung
gasHONO	[-]	Anteil HONO aus het. Reaktion in Gasphase
pHStart	[-]	Anfangs-Wolken-pH-Wert
hours	[h]	Modellzeit in Stunden

Parameter fuer Wolkentropfchenverteilung:

A	[-]	1. Parameter
alpha	[-]	2. Parameter
gamma	[-]	3. Parameter
rc	[um]	4. Parameter;

```

PARAMETER RT;
PARAMETER kN2af kHdisb;
PARAMETER kN2gf kN2gb KN2gas;
PARAMETER kNOg kNO2g k13g k23fg k23bg;
PARAMETER NO2ages HONOages N2O4ages NO3ages;
PARAMETER Nitritges Hplusges pHmin pHmax pHmitt;
PARAMETER Nitrat5g Nitratng Nitratng Nitratgg;
PARAMETER ZNO2ages ZN2O4ages ZHONOages ZNO3ages;
PARAMETER ZNitritges ZHplusges;
PARAMETER ZNitrat5g ZNitratng ZNitratng ZNitratgg;
PARAMETER HENRY HENRYN HENRYH HENRY3;
PARAMETER HDL HDLN HDLH HDL3;
PARAMETER vmit vmitH vmitN vmit3 vmit5;
PARAMETER VolGas surfges volges Nges lwc;
PARAMETER A alpha gamma rc pHStart gasHONO hours;

```

* 3. Programmvariablen;

* 3.1. eindimensionale Groessen (Gasphase)

NO2g	[cm-3]	Gasphasenkonzentration NO2
N2O4g	[cm-3]	Gasphasenkonzentration N2O4
HONOG	[cm-3]	Gasphasenkonzentration HONO
NOg	[cm-3]	Gasphasenkonzentration NO
NO3g	[cm-3]	Gasphasenkonzentration NO3
N2O5g	[cm-3]	Gasphasenkonzentration N2O5
O3g	[cm-3]	Gasphasenkonzentration O3;

VARIABLE NO2g N2O4g HONOG NOg NO3g N2O5g O3g;

* 3.2. Felder (Fluessigphase)

NO2a	[cm-3]	Fluessigphasenkonzentration NO2
N2O4a	[cm-3]	Fluessigphasenkonzentration N2O4
HONOA	[cm-3]	Fluessigphasenkonzentration HONO
NO3a	[cm-3]	Fluessigphasenkonzentration NO3
Nitrit	[cm-3]	Nitritkonzentration NO2-
Nitrat5	[cm-3]	Nitratkonzentration NO3- via N2O5

Nitrath	[cm-3]	Nitratkonzentration NO3- via het. Reaktion
Nitratn	[cm-3]	Nitratkonzentration NO3- sonst
Hplus	[cm-3]	H-plus-Ionenkonzentration;

```

VARIABLE <#Ndrop> NO2a;
VARIABLE <#Ndrop> N2O4a;
VARIABLE <#Ndrop> HONOa;
VARIABLE <#Ndrop> NO3a;
VARIABLE <#Ndrop> Nitrit;
VARIABLE <#Ndrop> Nitrat5;
VARIABLE <#Ndrop> Nitrath;
VARIABLE <#Ndrop> Nitratn;
VARIABLE <#Ndrop> Hplus;

```

* 4. Anfangsbedingungen;

COMPILE INITIAL;

```

RT = RGAS/1013.25*10*TEMPg;
kN2gf = 8.3E-13*(TEMPg/300)^-1.1;
kN2gb = 7.7E15*(TEMPg/300)^-1.1*EXP(-6460/TEMPg);
KN2gas = kN2gf/kN2gb;
kNOg = 2E-12*EXP(-1400/TEMPg);
kNO2g = 1.4E-13*EXP(-2500/TEMPg);
k13g = 1.7E-11*EXP(150/TEMPg);
k23fg = 8.1E-11*(TEMPg/300)^-4.1;
k23bg = 4.6E16*(TEMPg/300)^-4.4*EXP(-11080/TEMPg);
kN2af = kN2aflmol/NA*1000;
kHdissb = kHdissblmol/NA*1000;
O3g = O3gppb*2.5E10;
NO2g = NO2gppb*2.5E10;
N2O4g = KN2gas*NO2g^2;
HENRY = 2.73E-6*EXP(2500/TEMPa);
HENRYH = 5.28E-6*EXP(4781/TEMPa);
HENRYN = 1.4;
HENRY3 = 15.0;
HDL = HENRY*RT;
HDLN = HENRYN*RT;
HDLH = HENRYH*RT;
HDL3 = HENRY3*RT;
vmit = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMPg/MOLG)*100;
vmith = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMPg/MOLGH)*100;
vmitN = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMPg/MOLGN)*100;
vmit3 = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMPg/MOLG3)*100;
vmit5 = SQRT(8/PI*1000*RGAS*TEMPg/MOLG5)*100;

```

```

ARRAY <#Ndrop> worksp;
  numb = A*rad@alpha*EXP(-alpha/gamma*(rad/rc)^gamma)*Abstand;
  radcm = rad/1E4;
  surfcm = 4*PI*radcm^2;
  volcm = 4/3*PI*radcm^3;
  Hplus = 10^-pHStart*NA/1000;
  NO2a = 0;
  N2O4a = 0;
  HONOa = 0;
  NO3a = 0;
  Nitrit = 0;
  Nitrat5 = 0;
  Nitrath = 0;
  Nitratn = 0;
  korr = vmit*radcm/4/DNO2;
  korrH = vmith*radcm/4/DHONO;
  korrN = vmitN*radcm/4/DN2O4;
  korr3 = vmit3*radcm/4/DNO3;

```

```

    korr5 = vmit5*radcm/4/DN205;
    khetb = khetbeta;
ARRAY END;

VolGas = 1;
surfges = 0;
volges = 0;
Nges = 0;
DO 3 FOR #3=0(1)#Ndrop-1;
    VolGas = VolGas- numb<#3>*volcm<#3>;
    surfges = surfges+ numb<#3>*surfcm<#3>;
    volges = volges+ numb<#3>*volcm<#3>;
    Nges = Nges+ numb<#3>;
LABEL 3;

lwc = volges*1E6;

**;

* 5. Simulationsblock (EQUATION);

COMPILE EQUATION;

* Quellen;

    % NOsource : = NOg ;

* Gasphasenreaktionen;

    % kN2gf % kN2gb : NO2g + NO2g = N2O4g ;
    % kNOg : NOg + O3g = NO2g ;
    % kNO2g : NO2g + O3g = NO3g ;
    % k13g : NOg + NO3g = NO2g + NO2g ;
    % k23fg % k23bg : NO2g + NO3g = N2O5g ;

ARRAY <#Ndrop> worksp;

* Transport durch die Phasengrenze;

    % 0.25/(1/alp+korr)*vmit*surfcm/volcm*NO2g : = NO2a ;
    % 0.25/(1/alpN+korrN)*vmitN*surfcm/volcm*N2O4g : = N2O4a ;
    % 0.25/(1/alpH+korrH)*vmitH*surfcm/volcm*HONOG : = HONOG ;
    % 0.25/(1/alp3+korr3)*vmit3*surfcm/volcm*NO3g : = NO3a ;
    % 0.25/(1/alp+korr)*vmit*numb*surfcm/VolGas : NO2g = ;
    % 0.25/(1/alpN+korrN)*vmitN*numb*surfcm/VolGas : N2O4g = ;
    % 0.25/(1/alpH+korrH)*vmitH*numb*surfcm/VolGas : HONOG = ;
    % 0.25/(1/alp3+korr3)*vmit3*numb*surfcm/VolGas : NO3g = ;
    % 0.25*alp*vmit*surfcm/volcm/HDL : NO2a = ;
    % 0.25*alpN*vmitN*surfcm/volcm/HDLN : N2O4a = ;
    % 0.25*alpH*vmitH*surfcm/volcm/HDLH : HONOG = ;
    % 0.25*alp3*vmit3*surfcm/volcm/HDL3 : NO3a = ;
    % 0.25*alp*vmit*numb*surfcm/VolGas/HDL*NO2a : = NO2g ;
    % 0.25*alpN*vmitN*numb*surfcm/VolGas/HDLN*N2O4a : = N2O4g ;
    % 0.25*alpH*vmitH*numb*surfcm/VolGas/HDLH*HONOG : = HONOG ;
    % 0.25*alp3*vmit3*numb*surfcm/VolGas/HDL3*NO3a : = NO3g ;

* Reaktionen in der fluessigen Phase;

    % kN2HONO : N2O4a = HONOG + Nitratn + Hplus ;
    % kHdissf % kHdissb : HONOG = Nitrit + Hplus ;
    % kN2af % kN2ab : NO2a + NO2a = N2O4a ;

* heterogene Reaktion;

```

```

% khetb*numb*surfcm/VolGas : NO2g + NO2g = ;
% 0.5*khetb*surfcm/volcm*NO2g@2*(1-gasHONO) : = HONOa ;
% 0.5*khetb*numb*surfcm/VolGas*NO2g@2*gasHONO : = HONOG ;
% 0.5*khetb*surfcm/volcm*NO2g@2 : = Nitrath + Hplus ;

% vmit5/4/(1/uptcoeff+korrr5)*numb*surfcm/VolGas : N2O5g = ;
% 2*vmit5/4/(1/uptcoeff+korrr5)*surfcm/volcm*N2O5g : =
      Nitrat5 + Nitrat5 + Hplus + Hplus ;

ARRAY END;

**;

* 6. Ausgabe Ergebnisse;

* 6.1. Ausgabe Header;

COMPILE HEADER;
WRITE 1=10,"Gesamtkonz.: NO2g,N2O4g,HONOG,NO2a,N2O4a,HONOa" % ;
WRITE 3=8,"NO2gppb pHmitt Hplusges Nitritges Nitratgg" % ;
WRITE 4=11,"hours Gesamtkonz.: NOg,NO3g,NO3a,N2O5g,O3g" % ;
WRITE 5=12,"Nitrat: aus N2O5, het., sonst, gesamt" % ;
**;

* 6.2. Ausgabe Zeitverlaeufe;

COMPILE ERGEBNIS;

ZNO2ages = 0;
ZHONOages = 0;
ZN2O4ages = 0;
ZNO3ages = 0;
ZNitritges = 0;
ZNitrat5g = 0;
ZNitrathg = 0;
ZNitratng = 0;
ZNitratgg = 0;
ZHplusges = 0;

DO 61 FOR #61=0(1)#Ndrop-1;
  ZNO2ages = ZNO2ages+NO2a<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZN2O4ages = ZN2O4ages+N2O4a<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZHONOages = ZHONOages+HONOa<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZNO3ages = ZNO3ages+NO3a<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZNitritges = ZNitritges+Nitrit<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZNitrat5g = ZNitrat5g+Nitrat5<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZNitrathg = ZNitrathg+Nitrath<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZNitratng = ZNitratng+Nitratn<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
  ZHplusges = ZHplusges+Hplus<#61>*numb<#61>*volcm<#61>;
LABEL 61;

ZNitratgg = Znitrat5g+ZNitrathg+ZNitratng;

NO2ages = ZNO2ages/volges;
N2O4ages = ZN2O4ages/volges;
HONOages = ZHONOages/volges;
NO3ages = ZNO3ages/volges;
Nitritges = ZNitritges/volges;
Nitrat5g = ZNitrat5g/volges;
Nitrathg = ZNitrathg/volges;
Nitratng = ZNitratng/volges;
Nitratgg = ZNitratgg/volges;

```

```

Hplusges = ZHplusges/volges;

FOR #62 = 0;
FOR #63 = #Ndrop-1;
pHmax = -log10(1000*Hplus<#62>/NA);
pHmin = -log10(1000*Hplus<#63>/NA);
pHmitt = -log10(1000*Hplusges/NA);

hours = TIME/3600;

WRITE 1, :1, NO2g N2O4g HONog NO2ages N2O4ages HONOages % ;
WRITE 3, :3, NO2gppb pHmitt Hplusges Nitritges Nitratgg % ;
WRITE 4, :4, hours NOg NO3g NO3ages N2O5g O3g % ;
WRITE 5, :5, Nitrat5g Nitratthg Nitratng Nitratgg % ;
**;

* 6.3. Ausgabe Parameter-String;

COMPILE DATA;

WRITE 2, :2, A alpha gamma rc pHStart gashONO % ;

PSTREAM 1;
**;

* 7. Ausgabe-Anweisungen;

PSTREAM 1 9 5;

NO2gppb O3gppb NO2g N2O4g;
NOSource NOg NO3g N2O5g;
DNO2 DHONO DN2O4 DNO3 DN2O5;
alp alpH alpN alp3 Da;
HENRY HENRYH HENRYN HENRY3;
HDL HDLH HDLN HDL3;
vmit vmitH vmitN vmit3 vmit5;
MOLG MOLGH MOLGN MOLG3 MOLG5;
TEMPg TEMPa;
Nges surfges volges lwc VolGas;
pHStart pHmitt pHmin pHmax;
a alpha gamma rc;
#Ndrop khetbeta;
kNOg kNO2g k13g k23fg k23bg;
kN2af kN2aflmol kN2ab;
kHdissf kHdissb kHdissblmol;
kN2HONO KN2gas;
**;

COMPILE FORMAT;

1(E11,10);
2(E11,10);
3(E11,10);
4(E11,10);
5(E11,10);
**;

* 8. Whenever-Bedingungen;

WHENEVER TIME = 1000.0 CALL HEADER;
TIME = 35999.0 CALL DATA;

```

```
TIME = 20 * (+1800.0) 1800.0 % CALL ERGEBNIS;
**;

EXEC OPEN 10 "/BOX45-1 CSV A";
EXEC OPEN 7 "/BOX45-2 CSV A";
EXEC OPEN 8 "/BOX45-3 CSV A";
EXEC OPEN 11 "/BOX45-4 CSV A";
EXEC OPEN 12 "/BOX45-5 CSV A";
EXEC OPEN 9 "/BOX45-P DAT A";

EXEC WRITE 2=7,
    "Wolkenverteilungspar: A, alpha, gamma, rc pHStart gashONO" % ;

SAVE;

* 8. Programmschleifen und -durchlaeufe;

COMPILE INSTANT:

DO 91 FOR #91=1(5)#NgashONO-1;
*   gashONO  0: 0.0 - 1: 0.3 - 2: 0.5 - 3: 0.8 - 4: 1.0 ;
    gashONO = ArrgashONO<#91>;
DO 92 FOR #92=0(1)#NVert-1;
*   0-3: Fog - 4-5: Cumulus ;
    A=ArrA<#92>;
    alpha=Arralpha<#92>;
    gamma=Arrgamma<#92>;
    rc=Arrrc<#92>;
DO 93 FOR #93=2(2)#NpH-1;
*   0: 7.0 - 1: 5.0 - 2: 4.5 - 3: 3.5;
    pHStart=ArrpH<#93>;
    BEGIN;
    LABEL 93;
    LABEL 92;
LABEL 91;

STOP;
**;
```

Literaturverzeichnis

[Adamson 1990]

A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1990**

[Appel et al. 1990]

B.R. Appel, A.M. Winer, Y. Tokiwa und W. Biermann, Comparison of Atmospheric Nitrous Acid Measurements by Annular Denuder and Differential Optical Absorption Spectroscopy, *Atm. Environ.*, **24A**, 616-616, **1990**

[Atkins 1990]

P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**

[Bambauer et al. 1994]

A. Bambauer, B. Brantner, M. Paige und T. Novakov, Laboratory Study of NO₂ Reaction with Dispersed and Bulk Liquid Water, *Atm. Environ.*, **28**, 3225-3232, **1994**

[Benning 1994]

L. Benning, Die Annular-Denuder-Anreicherung zur Bestimmung von HNO₂ in der Gasphase, Diplomarbeit, Universität Münster, **1994**

[Bongartz et al. 1991]

A. Bongartz, J. Kames, F. Welter und U. Schurath, Near-UV-Absorption Cross Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1076-1082, **1991**

[Bongartz et al. 1994]

A. Bongartz, J. Kames, U. Schurath, C. George, P. Mirabel und J.L. Ponche, Experimental Determination of HONO Mass Accommodation Coefficients Using Two Different Techniques, *J. Atm. Chem.*, **18**, 149-169, **1994**

[Borrell et al. 1988]

P. Borrell, C. J. Cobos und K. Luther, Falloff Curve and Specific Rate Constants for the Reaction $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, J. Phys. Chem., **92**, 4377-4384, **1988**

[Brignole/Echarte 1981]

E.A. Brignole und R. Echarte, Mass Transfer in Laminar Liquid Jets. Measurements of Diffusion Coefficients, Chem. Eng. Sci., **36**, 695-703, **1981**

[Calvert et al. 1994]

J.G. Calvert, G. Yarwood und A.M. Dunker, An Evaluation of the Mechanism of Nitrous Acid Formation in the Urban Atmosphere, Res. Chem. Intermed., **20**, 463-502, **1994**

[Chameides 1984]

W.L. Chameides, The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, J. Geophys. Res., **89**, 4739-4755, **1984**

[Crank 1975]

J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, **1975**

[Danckwerts 1970]

P.V. Danckwerts, Gas-Liquid-Reactions, McGraw Hill Book Company, New York, **1970**

[Davidovits et al. 1991]

P. Davidovits, J.T. Jayne, S.X. Duan, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of Gas Molecules by Liquids: A Model, J. Phys. Chem., **95**, 6337-6340, **1991**

[Davies/Rideal 1963]

J.T. Davies und E.K. Rideal, Interfacial Phenomena, Academic Press, New York, **1961**

[DeMore et al. 1994]

W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb und M.J. Molina, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 11, NASA Panel for Data Evaluation, Pasadena, Kalifornien, **1994**

[Dentener/Crutzen 1993]

F.J. Dentener und P.J. Crutzen, Reaction of N_2O_5 on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO_x , O_3 and OH , J. Geophys. Res., **98**, 7149-7163, **1993**

[Dignon 1992]

J. Dignon, NO_x and SO_x Emissions from Fossil Fuels: A Global Distribution, Atmos. Environ., **26A**, 1157-1163, **1992**

[Duda/Vrentas 1967]

J.L. Duda und J.S. Vrentas, Fluid Mechanics of Laminar Liquid Jets, Chem. Eng. Sci., **22**, 855-869, **1967**

[Ehhalt 1987]

D.H. Ehhalt, Free Radicals in the Atmosphere, Free Rad. Res. Comms., **3**, 153-164, **1987**

[Ehhalt/Drummond 1982]

D.H. Ehhalt und J.W. Drummond, The Tropospheric Cycle of NO_x , in: Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere ed. by Georgii & Jaeschke, D. Reidel Publishing Company, **1982**

[Ehhalt et al. 1992]

D.H. Ehhalt, F. Rohrer und A. Wahner, Sources and Distributions of NO_x in the Upper Troposphere at Northern Mid-Latitudes, J. Geophys. Res., **97**, 3725-3738, **1992**

[Ertl 1995]

G. Ertl, Dynamik der Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **99**, 1282-1294, **1995**

[Febo/Perrino 1991]

A. Febo und C. Perrino, Prediction and Experimental Evidence for High Air Concentration of Nitrous Acid in Outdoor Environments, Atm. Environ., **25A**, 1055-1061, **1991**

[George 1987]

S.M. George, Surface Diffusion Measured Using Laser Induced Thermal Desorption: Hydrogen on Ru(001), in: Diffusion at Interfaces. Microscopic Concepts. Springer Series in Surface Science 12, ed. by M. Grunze et al., Springer, Berlin, **1987**

[Hanson/Ravishankara 1991]

D.R. Hanson und A.R. Ravishankara, The Reaction Probability of ClONO_2 and N_2O_5 on Polar Stratospheric Cloud Materials, J. Geophys. Res., **96**, 5081-5090, **1991**

[Hanson/Ravishankara 1992]

D.R. Hanson und A.R. Ravishankara, Investigation of the Reactive and Nonreactive Processes Involving ClONO_2 and HCl on Water and Nitric Acid Doped Ice, J. Phys. Chem., **96**, 2682-2691, **1992**

[Hanson/Ravishankara 1993]

D.R. Hanson und A.R. Ravishankara, Uptake of HCl and HOCl onto Sulfuric Acid: Solubilities, Diffusivities, and Reaction, J. Phys. Chem., **97**, 12309-12319, **1993**

[Hanson/Ravishankara 1994]

D.R. Hanson und A.R. Ravishankara, Reactive Uptake of ClONO_2 onto Sulfuric Acid due to Reaction with HCl and H_2O , J. Phys. Chem., **98**, 5728-5735, **1994**

[Hanson et al. 1994]

D.R. Hanson, A.R. Ravishankara und S. Salomon, Heterogeneous Reactions in Sulfuric Acid Aerosols: A Framework for Model Calculations, *J. Geophys. Res.*, **99**, 3615-3629, **1994**

[Harris et al. 1982]

G.W. Harris, W.P.L. Carter, A.M. Winer, J.N. Pitts jr., U. Platt und D. Perner, Observations of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 414-419, **1982**

[Harrison/Kitto 1994]

R.M. Harrison und A.M.N. Kitto, Evidence for a Surface Source of Atmospheric Nitrous Acid, *Atm. Environ.*, **28**, 1089-1094, **1994**

[Heikes/Thompson 1983]

B.G. Heikes und A.M. Thompson, Effects of Heterogeneous Processes on NO_3 , HONO , and HNO_3 Chemistry in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10883-10895, **1983**

[Hinds 1982]

W.C. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley & Sons, New York, **1982**

[Holleman/Wiberg 1985]

A.F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**

[Jenkin et al. 1988]

M.E. Jenkin, R.A. Cox und D.J. Williams, Laboratory Studies of the Kinetics of Formation of Nitrous Acid from the Thermal Reaction of Nitrogen Dioxide and Water Vapor, *Atm. Environ.*, **22**, 487-498, **1988**

[Kirchner 1989]

W. Kirchner, Massen-Akkommodationskoeffizienten atmosphärischer Spurengase für die Grenzfläche Luft/Wasser, Dissertation, Universität Bonn, **1989**

[Kirchner et al. 1990]

W. Kirchner, F. Welter, A. Bongartz, J. Kames, S. Schweighoefer und U. Schurath, Trace Gas Exchange at the Air/Water Interface: Measurements of Mass Accommodation Coefficients, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 427-449, **1990**

[Knudsen 1911]

M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **34**, 593, **1911**

[Lammel/Perner 1988]

G. Lammel und D. Perner, The Atmospheric Aerosol as a Source of Nitrous Acid in the Polluted Atmosphere, *J. Aerosol Sci.*, **19**, 1199-1202, **1988**

[Lee/Schwartz 1981]

Y.-N. Lee und S.E. Schwartz, Reaction Kinetics of Nitrogen Dioxide with Liquid Water at Low Partial Pressure, *J. Phys. Chem.*, **85**, 840-848, **1981**

[Lelieveld/Crutzen 1990]

J. Lelieveld und P.J. Crutzen, Influences of Cloud Photochemical Processes on Tropospheric Ozone, *Nature*, **343**, 227-233, **1990**

[Matheson 1980]

Matheson Gas Products, Gas Data Book, 6th edition, ed. by W. Braker & A.L. Mossmann, Secaucus, **1980**

[Mégie 1991]

G. Mégie, Ozon - Atmosphäre aus dem Gleichgewicht, Springer Verlag, Berlin, **1991**

[Mertes 1992]

S. Mertes, Untersuchung heterogener Reaktionen des Stickstoffdioxids an wäßrigen Oberflächen, Dissertation, Universität Bonn, **1992**

[Mertes/Wahner 1995]

S. Mertes und A. Wahner, Uptake of Nitrogen Dioxide and Nitrous Acid on Aqueous Surfaces, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14000-14006, **1995**

[Notholt et al. 1992]

J. Notholt, J. Hjorth und F. Raes, Simultaneous Long Path Field Measurements of HNO_2 , CH_2O and Aerosol, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 290-293, **1992**

[Pitts et al. 1984]

J.N. Pitts jr., E. Sanhueza, R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, G.W. Harris und C.N. Plum, An Investigation of the Dark Formation of Nitrous Acid in Environmental Chambers, *Int. J. Chem. Kin.*, **16**, 919-939, **1984**

[Platt 1986]

U. Platt, The Origin of Nitrous and Nitric Acid in the Atmosphere, in: *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, NATO ASI Series, Vol. G6, ed. by W. Jaeschke, Springer Verlag, Berlin, **1986**

[Platt et al. 1980]

U. Platt, D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer und J.N. Pitts jr., Observations of Nitrous Acid in an Urban Atmosphere by Differential Optical Absorption, *Nature*, **285**, 312-314, **1980**

[Platt et al. 1981]

U. Platt, D. Perner, J. Schröder, C. Kessler und A. Toennissen, The Diurnal Variation of NO_3 , *J. Geophys. Res.*, **86**, 11965-11970, **1981**

[Ponche et al. 1993]

J.L. Ponche, C. George und P. Mirabel, Mass Transfer at the Air/Water Interface: Mass Accommodation Coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃, J. Atm. Chem., **16**, 1-21, **1993**

[Röth 1994]

E.-P. Röth, Ozonloch - Sommersmog Grundlagen der Ozonchemie, Meyers Forum , Mannheim, **1994**

[Rohrer/Kraus 1996]

F. Rohrer und A. Kraus, persönliche Mitteilung, **1996**

[Rudich et al. 1996]

Y. Rudich, R.K. Talukdar, R.W. Fox und A.R. Ravishankara, Reactive Uptake of NO₃ on Pure Water and Ionic Solutions, submitted to J. Geophys. Res., **1996**

[Sakamaki et al. 1983]

F. Sakamaki, S. Hatakeyama und H. Akimoto, Formation of Nitrous Acid and Nitric Oxide in the Heterogeneous Dark Reaction of Nitrogen Dioxide and Water Vapor in a Smog Chamber, Int. J. Chem. Kin., **15**, 1013-1029, **1983**

[Schneider et al. 1987]

W. Schneider, G.K. Moortgat, G.S. Tyndall und J.P. Burrows, Absorption Cross Sections of NO₂ in the UV and Visible Region (200 - 700 nm) at 298 K, J. Photochem. & Photobiol.: A: Chem., **40**, 195-217, **1987**

[Schwartz 1986]

S.E. Schwartz, Mass-Transport Considerations Pertinent to Aqueous Phase Reactions of Gases in Liquid-Water Clouds, in: Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, NATO ASI Series, Vol. G6, ed. by W. Jaeschke, Springer Verlag, Berlin **1986**

[Schwartz/White 1982]

S.E. Schwartz und W.H. White, Kinetics of Reactive Dissolution of Nitrogen Oxides into Aqueous Solution, in: Trace Atmospheric Constituents (Properties, Transformations, and Fates) in: Adv. in Environ. Sci. & Techn., ed. by. S.E. Schwartz, Wiley & Sons, New York, **1982**

[Schweighofer/Benjamin 1993]

K.J. Schweighofer und I. Benjamin, Dynamics of Ion Desorption from the Liquid-Vapor Interface of Water, Chem. Phys. Lett., **202(5)**, 379-383, **1993**

[Seebauer/Schmidt 1987]

E.G. Seebauer und L.D. Schmidt, Laser Induced Desorption Determinations of Surface Diffusion on Rh(111), in: Diffusion at Interfaces. Microscopic Concepts. Springer Series in Surface Science 12, ed. by M. Grunze et al., Springer, Berlin, **1987**

[Sjødin/Ferm 1985]

Å. Sjødin und M. Ferm, Measurements of Nitrous Acid in Urban Area, Atm. Environ., **19**, 985-992, **1985**

[Stier et al. 1996]

J. Stier, T. Mentel und A. Wahner, persönliche Mitteilung, 1996

[Svensson et al. 1987]

R. Svensson, E. Ljungström und O. Lindqvist, Kinetics of the Reaction Between Nitrogen Dioxide and Water Vapor, Atmos. Environ., **21**, 1529-1539, **1987**

[Tabazadeh/Turco 1993]

A. Tabazadeh und R.P. Turco, A Model for Heterogeneous Chemical Processes on the Surface of Ice and Nitric Acid Trihydrate Particles, J. Geophys. Res., **98**, 12727-12740, **1993**

[Tampieri/Tomasi 1976]

F. Tampieri und C. Tomasi, Size Distribution Models of Fog and Cloud Droplets in Terms of the Modified Gamma Distribution, *Tellus*, **28**, 333-347, **1976**

[Taylor 1988]

J.R. Taylor, Fehleranalyse, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**

[Toon/Tolbert 1995]

O.B. Toon and M.A. Tolbert, Spectroscopic Evidence Against Nitric Acid Trihydrate in Polar Stratospheric Clouds, *Nature*, **375**, 218-221, **1995**

[Turco et al. 1989]

R.P. Turco, O.B. Toon und P. Hamill, Heterogeneous Photochemistry of the Polar Ozone Hole, *J. Geophys. Res.*, **94**, 16493-16510, **1989**

[Turco et al. 1993]

R.P. Turco, K. Drdla, A. Tabazadeh und P. Hamill, Heterogeneous Chemistry of Polar Stratospheric Clouds and Volcanic Aerosols, in: *The Role of the Stratosphere in Global Change*, NATO ASI Series, Vol. I 8, ed. by M.-L. Chanin, Springer Verlag, Berlin, **1993**

[Van Doren et al. 1990]

J.M. van Doren, L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Temperature Dependence of the Uptake Coefficients of HNO_3 , HCl and N_2O_5 by Water Droplets, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3265-3269, **1990**

[Van Doren et al. 1991]

J. M. van Doren, L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb, Uptake of N_2O_5 and HNO_3 by Aqueous Sulfuric Acid Droplets, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1684-1689, **1991**

[Warneck 1988]

P. Warneck, Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, San Diego, **1988**

[Wayne 1991]

R.P. Wayne, The Nitrate Radical: Physics, Chemistry, and the Atmosphere, Atmos. Environ., **25A**, 1-206, **1991**

[White 1942]

J.U. White, Long Optical Paths of Large Aperture, J. Opt. Soc. Am., **66**(5), 411-416, **1942**

[Worsnop et al. 1989]

D.R. Worsnop, M.S. Zahniser, C.E. Kolb, J.A. Gardner, L.R. Watson, J.M. van Doren, J.T. Jayne und P. Davidovits, Temperature Dependence of Mass Accommodation of SO₂ and H₂O₂ on Aqueous Surfaces, J. Phys. Chem., **93**, 1159-1172, **1989**

[Yasumoto 1987]

I. Yasumoto, Accommodation Coefficients of Helium, Neon, Argon, Hydrogen, and Deuterium on Graphitized Carbon, J. Phys. Chem., **91**, 4298-4301, **1987**

Danksagung

Herrn Prof. Dr. D.H. Ehhalt danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit an seinem Institut anzufertigen, und für sein förderndes Interesse.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Urban möchte ich mich für die Übernahme des Referats dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. Wahner für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, seine aktive Unterstützung und die vielen mit ihm geführten konstruktiven Diskussionen.

Herrn Dr. Th. Mentel, Herrn Dr. A. Wahner und Herrn Dr. U. Brandenburger danke ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Für vielfältige Hilfe, Unterstützung und Diskussionen danke ich Frau Dipl.-Phys. Jutta Stier, Frau H. London, Herrn Dr. U. Brandenburger und Herrn Dr. Th. Mentel. Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts ICG-3, insbesondere der Hetero-Arbeitsgruppe, für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, der Elektrowerkstatt und dem Glasbläser Herrn Böhmermann gilt ebenfalls mein Dank.

Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre“, Förderkennzeichen Wa 789/1-2 und 1-3.

Abschließend danke ich besonders meiner Frau für ihr Verständnis und ihre Motivation auch in schwierigen Phasen der Arbeit.

Jül-3280
August 1996
ISSN 0944-2952