

Br_2^- at a micelle is substantially longer than $5 \cdot 10^{-7}$ s. The fact that two-dimensional reaction occurs very efficiently (under conditions, where the concentration ratio of Br_2^- to micelles is large) shows that this prerequisite is fulfilled. The rate constant k_3 can thus be equated to the rate constant k_+ in the equilibrium of Equation (2). Since $k_- = k_+ \cdot K$, k_- is obtained as $6.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, and the residence time of a Br_2^- radical at a micelle of hexadecyl trimethyl ammonium bromide is $1/k_- = 1.5 \cdot 10^{-5}$ s. This time is long enough to allow a high efficiency of the two-dimensional reaction when two Br_2^- radicals happen to be adsorbed at the same micelle, and it is also long enough to cause a substantial retardation of the three-dimensional component of reaction (1).

k_3 may be estimated from the size of the micelles and the diffusion coefficient of Br_2^- . Using a radius of 40 Å for micelles of an aggregation number of 221 and a diffusion coefficient of $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, one obtains a value of $1.5 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ from Smoluchowski's equation. Taking also into account the electrostatic attraction between a cationic micelle and Br_2^- , one may expect k_3 to be close to $2 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$. The equilibrium constant K is therefore calculated as $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ under these conditions.

The adsorption of Br_2^- at cationic micelles of hexadecyl trimethyl ammonium bromide is much less pronounced than that of Ag_2^+ cation radicals at anionic micelles [3]. The residence time of Ag_2^+ radicals was found to be much longer. Furthermore, a direct reaction of adsorbed Ag_2^+ radicals was observed. Why these different micelle-radical systems behave

so differently, cannot be explained at the present time. Attention should also be drawn to the fact, that both the radicals Br_2^- and Ag_2^+ for which these effects have been observed were produced in Br^- or Ag^+ containing solutions in which rapid exchange reactions of the type $\text{M}_2^{+(-)} + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{M}_2^{+(-)}$ ($\text{M} = \text{Br}_2^-$ or Ag_2^+) may occur. If $\text{M}^{+(-)}$ is a counter ion in the Stern layer of a micelle, the migration of $\text{M}_2^{+(-)}$ may not necessarily involve the movement of $\text{M}_2^{+(-)}$ as a whole at the micellar surface but only the transfer of the atom M from one counter-ion to the other. The reaction of adsorbed radicals may also be compared to reactions of organic radicals produced by radiation in tenside molecules. Similar mechanisms as in the present work have been postulated for the mutual deactivation of tenside radicals in micelles [2].

References

- [1] A. J. Frank, M. Grätzel, and J. J. Kozak, J. Am. Chem. Soc. 98, 3317 (1976).
- [2] A. Henglein and Th. Proske, Makromol. Chem., in press.
- [3] A. Henglein and Th. Proske, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 471 (1978).
- [4] A. Henglein, W. Schnabel, and J. Wendenburg, Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [5] M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. L. Weeks, and J. Rabani, J. Phys. Chem. 70, 2092 (1966).
- [6] B. Cercek, M. Ebert, L. W. Gilbert, and A. J. Swallow, in: Pulse Radiolysis, edited by M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow, and J. H. Baxendale, p. 83, Academic Press, London and New York, 1965.

(Eingegangen am 14. März 1978) E 3985

Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Hydroperoxyradikalen I. Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionskanäle*)

W. Hack, H. Gg. Wagner

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Böttinger Straße 6–8, 3400 Göttingen, W.-Germany

K. Hoyer mann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Elektronenspinresonanz / Elementarreaktionen / Freie Radikale / Reaktionskinetik

Die Reaktion von Wasserstoff-Atomen mit Hydroperoxy-Radikalen wurde in der Gasphase in zwei isothermen Strömungssystemen bei Drücken um $5 \cdot 10^2$ [Pa] mit Helium als Trägergas bei 293 K untersucht. Die absoluten Konzentrationen von H, O und OH wurden mit der ESR gemessen. Als HO_2 -Quelle diente die Reaktion:



Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wird zu: $k_1(293 \text{ K}) = (9,0 \pm 1) 10^{15} [\text{cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec}]$ gemessen. — Aus der Messung der Konzentrationszeitprofile für kurze Reaktionszeiten wurden die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionskanäle



*) Vorgetragen auf der Bunsentagung 1977 in Braunschweig.

bestimmt. Dabei wurde ausgenutzt, daß durch NO eine homogene Katalyse der Reaktion (2a) nach:



möglich ist. Aus der relativen Änderung der OH-Konzentration bei hinreichend großem NO-Zusatz kann das Verhältnis k_{2c}/k_{2a} unmittelbar angegeben werden: $k_{2c}/k_{2a} = 0,42$. – Aus der Beobachtung, daß die O-Atomkonzentration bei NO-Zusatz zunimmt, wurde geschlossen, daß die Reaktion (2b) als Reaktionskanal der Reaktion (2) unbedeutend ist. Für die Anteile der einzelnen Reaktionskanäle bezogen auf die Gesamtreaktion erhält man: $k_{2a}/k_2 = 0,69$; $k_{2b}/k_2 \leq 0,02$; $k_{2c}/k_2 = 0,29$ und mit $k_2 = (3,6 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$ die Absolutwerte $k_{2a} = (2,5 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$, $k_{2b} \leq 7 \cdot 10^{11} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$ und $k_{2c} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$.

The reaction of hydrogen atoms with hydroperoxyl radicals was studied in two different types of isothermal discharge flow reactors with and without sampling. The main carrier gas was He at a total pressure of about $5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ and at a temperature of 293 K. The absolute concentrations of the reactive species H, O, and OH were measured by ESR technique. The reaction:



was used as the HO_2 -source. The rate constant of reaction (1) is found to be: $k_1(293 \text{ K}) = (9,0 \pm 1) 10^{15} \text{ [cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec]}$. – Measurements of the concentration profiles at small reaction times gave the specific rate constants of the reaction channels:



Using homogeneous acceleration of reaction (2a) by NO-addition via:

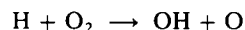


The relative increase of [OH] at large amounts of NO present in the system gives the ratio $k_{2c}/k_{2a} = 0,42$. – The increase of [O]-atom concentration when adding NO leads to the conclusion that the channel (b) is of minor importance. The ratios of the rate constants of specific channels to the rate constant of the over all reaction are: $k_{2a}/k_2 = 0,69$; $k_{2b}/k_2 = 0,02$; $k_{2c}/k_2 = 0,29$ leading to the absolute rate constants $k_{2a} = (2,5 \pm 1) 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$, $k_{2b} \leq 7 \cdot 10^{11} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$ and $k_{2c} = (1,0 \pm 0,5) 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$, when the overall rate constant $k_2 = (3,6 \pm 1) 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$ is used.

Einleitung

Zentrales Problem in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist, über welche Reaktionen der primäre Angriff des Kohlenwasserstoffes und des Oxidationsmittels O_2 erfolgt. Während der Angriff des Kohlenwasserstoffs häufig durch Hydroxylradikale erfolgt, reagieren die Sauerstoffmoleküle primär mit Wasserstoffatomen.

Die bimolekulare Reaktion von Wasserstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen:



verläuft mit einer Aktivierungsenergie von etwa 70 kJ/mol, so daß diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen für den Verbrauch von H-Atomen in Gegenwart von Sauerstoffmolekülen keine Rolle spielen kann. In diesem Temperaturbereich überwiegt die Dreierstoß-Reaktion



Das chemische Verhalten des Hydroperoxylradikals bestimmt dann die Chemie des H_2/O_2 -Systems, wobei die Produktverteilung der Reaktion:



auf die Kanäle a, b und c von entscheidender Bedeutung ist; denn im Falle a) werden zwei reaktive Radikale, im Fall c) dagegen zwei stabile Moleküle gebildet. Alle der drei Reaktionsschritte sind exotherm [1]. Die Rückreaktion:



die als eine mögliche Startreaktion im H_2/O_2 -System diskutiert wird, ist mit etwa 240 kJ/mol endotherm, so daß die hier ausgeführten Messungen zur Bestimmung von k_{-2c} interessant sind.

In Berechnungen von Flammengeschwindigkeiten wirken sich Annahmen über die Bedeutung der Kanäle a, b und c stark aus; so findet Dixon-Lewis, daß eine Erhöhung des Anteils der Reaktion (2a) an der Gesamtreaktion (2) um 7% die berechnete Flammengeschwindigkeit einer mageren Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoffflamme um etwa einen Faktor drei vergrößern kann [2]. Es ergibt sich auf der anderen Seite auch die Möglichkeit, durch Anpassung von gerechneten und gemessenen Flammendaten bei sonst geklärtem Reaktionsmechanismus die Geschwindigkeitskonstanten $k_{2a,b,c}$ zu bestimmen. Dies ist jedoch ein sehr indirektes Verfahren, weil außer den zahlreichen Reaktionen infolge der dort auftretenden starken Konzentrations- und Temperaturgradienten Transportprozesse wie Diffusion und Thermoeffusion in einem System sich ändernder Zusammensetzung betrachtet werden müssen.

In einem isothermen Strömungssystem wurde die Reaktion (2) bei 293 K von Clyne und Thrush [3] untersucht. Es wird für die Reaktion (2c) ein Anteil von 30% an der Gesamtreaktion gefunden; weiter geben die Autoren an, daß Reaktion (2b) weniger als das Doppelte (2a) ausmacht [4]. Dodonov et al. [5] haben mit einem Massenspektrometer H, O, OH und H_2O in einem Strömungssystem gemessen und daraus das Verhältnis für $k_{2a}:k_{2b}:k_{2c}$ bestimmt. Mit einem ESR-Nachweis der stationären Konzentration von O

und OH in einem Strömungssystem hat Westenberg et al. [6] die Anteile der einzelnen Kanäle an der Gesamtreaktion unter der Annahme der Quasistationarität für HO_2 bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit sollen aus der Messung der absoluten Konzentrationsprofile für H- und O-Atome und OH-Radikale die relative Aufteilung der einzelnen Kanäle (2a–c) bestimmt werden. Dies ist möglich, wenn die Absolutkonzentrationen der instabilen Teilchen bei kleinen Reaktionszeiten unter Berücksichtigung der heterogenen Reaktionen unter wohldefinierten Bedingungen (Strömung, Probenahme) gemessen werden.

Experimentelle Anordnung

Die Messungen werden in zwei verschiedenen Strömungssystemen ausgeführt, wobei der Nachweis der Atome und Radikale einmal direkt im Strömungssystem und zum anderen über eine kontinuierliche Probenahme jeweils mit der ESR erfolgte.

Elektronenspinresonanz-Spektrometer

Zur Messung der Konzentration von H, O und OH wurde die paramagnetische Resonanz (Varian E-12-Spektrometer X-Band TE_{01n} -Hohlraumresonator) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes wurde bereits in (7) gegeben. Der Hohlraumresonator ermöglicht die Durchführung für ein etwa 2,5 cm dickes Rohr, das entweder der Strömungsreaktor selbst (System (I)) oder eine Probenahmesonde (System (II)) ist. Beide Systeme sollen nachfolgend beschrieben werden.

Strömungssystem ohne Probenahmesonde (System I)

Das Strömungssystem ohne Probenahmesonde wurde schon in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [7]. Daher soll hier nur das Prinzip wiedergegeben werden. Das System (Durchmesser 2,2 cm, Länge 140 cm, SUPRASIL) kann bezüglich des ESR-Resonators bewegt werden, so daß an verschiedenen Stellen entlang des Resonators die Konzentrationen gemessen werden können. Der mögliche Verschiebeweg beträgt etwa 50 cm. Die H-Atome werden an einem festen Ort in kleinen Konzentrationen durch eine elektrodenlose Mikrowellenentladung in einem H_2/He -Gemisch

(H_2 1%) erzeugt. Das O_2 wird durch eine bewegliche Sonde zugeführt, so daß die Reaktionszeit sowohl durch Verschieben des gesamten Systems bezüglich des Resonators als auch durch Verschieben der Sonde variiert werden kann. Diese Anordnung erlaubt die gesonderte Messung der Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Reaktionen der H- und O-Atome und der OH-Radikale. Als Quellen der aktiven Teilchen standen dabei zur Verfügung: für H die Mikrowellenentladung in einem H_2/He -Gemisch; für O die Mikrowellenentladung in einem O_2/He -Gemisch und die Reaktion $\text{N} + \text{NO}$ und für OH die Reaktion $\text{H} + \text{NO}_2$. Längs des Reaktionsrohres ist der Druckgradient bei den vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten auch bei der großen Länge und geringen Querschnitt zu vernachlässigen. Diese Anordnung ist für Messungen bei Drücken beschränkt, bei denen im ESR-Signal noch keine wesentliche Druckverbreiterung beobachtet wird. Höhere Drücke werden in einem im folgenden beschriebenen Reaktor mit Probenahmesonde erreicht, in dem Reaktordruck und Druck am Nachweisort (Sondendruck) entkoppelt sind.

Strömungssystem mit Probenahmesonde (System II)

Der Strömungsreaktor mit Probenahmesonde ist in Abb. 1 dargestellt. Dieser Reaktor besteht aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 3,2 cm, mit einer Mikrowellenentladung zur Erzeugung der Atome und einer beweglichen Zumschsonde, wie sie auch im System I verwandt wurden. In den Gasstrom ragt eine Sonde aus Spektrosil, deren Querschnitt sich von 1–2 Millimeter an der Spitze unter einem Winkel von annähernd 30° auf 2,2 cm vergrößert. Die Verwendung zweier Pumpen (Pumpe (1) E 150 Leybold-Heraeus; Pumpe (2) E 250 Leybold-Heraeus, vgl. Abb. 1) ermöglicht es, den Druck im Reaktor (P_1) und den Druck in der Sonde (P_2) unabhängig voneinander zu variieren. Die Hauptmenge (etwa 97%) wird mit der Pumpe (1) abgepumpt und nur die verbleibende Menge strömt durch die Sonde. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Sonde kann durch Wahl der Sondenöffnung verändert werden. Die überwiegende Zahl der Experimente wurde mit einer Sondenöffnung von 1,75 mm und einer Strömungsgeschwindigkeit in der Sonde, die größer als die im Reaktor war, ausgeführt. Die Anordnung war so konstruiert, daß der Abstand zwischen Sonden spitze und aktivem Volumen möglichst gering war; dieser Abstand wird in der vorliegenden Anordnung allein durch die Abmessungen des vorgegebenen ESR-Resonators begrenzt (16 cm). Der Aufbau ist so gewählt, daß der Abstand zwischen Sonden spitze und Nach-

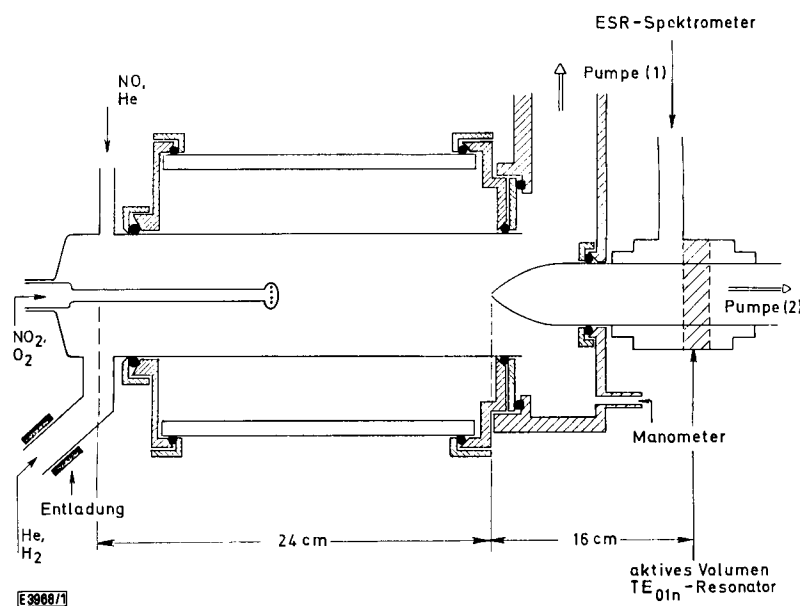


Abb. 1
Experimentelle Anordnung (System II)

weisort verändert werden kann, indem die gesamte experimentelle Anordnung (wie bei System I) bezüglich des im Zentrum des Magneten feststehenden Resonators bewegt werden kann. Dies gibt die Möglichkeit der Extrapolation auf den Wert der Konzentration an der Sondenspitze.

Beide Systeme wurden mit 5% HF gereinigt und anschließend mit dest. Wasser gründlich gespült.

Reinheit und Dosierung der Gase

Die Messungen wurden mit Gasen höchster im Handel erhältlicher Reinheit ausgeführt. Der Sauerstoff (99,995% Messer Griesheim GmbH) und der Wasserstoff (Gemisch H₂/He mit 2,5% H₂ in He jeweils 99,995 Vol-% Messer Griesheim GmbH) wurden durch eine Kühlfalle (N₂(fl)) geleitet. Das Helium, das mit dem H₂/He-Gemisch durch die Entladung strömte (He 99,9996% Messer Griesheim GmbH) wurde durch eine mit Silikagel gefüllte Kühlfalle (N₂(fl)) geleitet und unmittelbar vor der Entladung zusammen mit dem H₂/He-Gemisch durch eine weitere Kühlfalle (N₂(fl)) geleitet. Auf diese Weise wurde erreicht, daß in der H₂-Entladung nur O-Atome oder OH-Radikale in Konzentrationen gebildet werden, die unter der Nachweisgrenze der ESR liegen. Das NO₂ (99,5% min Matheson) wurde ohne weitere Reinigung benutzt.

Das NO wurde einem Vorratskolben entnommen, der mit CO₂ (fest) gekühlt wurde. Die hinreichende Reinheit bezüglich NO₂ wurde dadurch nachgewiesen, daß bei NO-Zusatz zum H-Atomstrom keine OH-Radikale mit der ESR nachgewiesen werden konnten.

Ausführung und Auswertung der Messungen

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion:



läßt sich nach der einfachen Beziehung:

$$\frac{\Delta \ln [\text{H}]}{\Delta t} = k_{\text{eff}} [\text{O}_2] [\text{M}] \quad (1)$$

bestimmen, wenn der Reaktand (O₂) in großem Überschuß vorhanden ist. Zur Berechnung von k_1 aus k_{eff} muß noch der Anteil der H-Atome berücksichtigt werden, der in Folgereaktionen verbraucht wird.

Im System II ist darauf zu achten, daß die Reaktionen in der Sonde langsam sind, verglichen mit den Reaktionen im Reaktor. Dies ist für eine termolekulare Reaktion leicht durch Erniedrigung des Druckes zu erreichen; aber auch für bimolekulare Folgereaktionen ergibt sich bei einer Erniedrigung des Druckes in der Sonde auf 1/10 des Reaktionsdruckes in Folge der Erniedrigung der Gesamtdichten eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als einen Faktor 100, selbst wenn man annimmt, daß die Verweilzeiten in der Sonde und im Reaktor gleich groß sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Reaktionskanäle der Reaktion (2); hierzu ist die Bestimmung der absoluten Konzentrationen erforderlich. Die Elektronenspinresonanz ist zur direkten Messung absoluter Konzentrationen von H- und O-Atomen und OH-Radikalen geeignet [9]. Als stabile paramagnetische Teilchen sind O₂ und NO als Bezugssubstanzen für magnetische bzw. elektrische Dipolübergänge verwandt worden [9,10]. Die Absolutkonzentrationen von H und OH wurden unter den experimentellen Bedingungen jeweils neu über die Titrationsreaktion:



bestimmt.

Der Anteil der OH-Bildung am Bruttoumsatz der Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ wird durch den Quotienten $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ beschrieben; er gibt an, wieviel OH-Radikale in Folgereaktionen pro verbrauchtes H-Atom gebildet worden sind. Aus der Messung der absoluten H-, O- und OH-Konzentrationen mit der Zeit und damit des Quotienten $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ werden die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2a}:k_{2b}:k_{2c}$ bestimmt.

Hierzu wurden Messungen ausgeführt in reinen Mischungen von H + He mit O₂ und in Mischungen von H + He mit O₂, denen NO zugesetzt wurde.

NO reagiert hier mit dem HO₂-Radikal nach:



Das entstehende NO₂ bildet dann ein weiteres OH-Radikal nach Reaktion (10). Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (9) werden voneinander stark abweichende Werte angegeben [11, 12]. Die NO-Konzentration kann jedoch so groß gewählt werden, daß für $k_9 \geq 2,0 \cdot 10^{11} [\text{cm}^3/\text{mol sec}]$ die Bedingung $k_9 [\text{NO}] \gg k_2 [\text{H}]$ erfüllt wird. (Ein direkter Einfluß des NO auf die Messung der Radikalkonzentrationen mit der ESR z. B. über Sättigungseffekte wurde nicht festgestellt.)

Die Reaktionsfolge (9), (10) stellt den NO-katalysierten Reaktionskanal (2a) dar



Die Messung der OH-Zunahme bei NO-Zusatz erlaubt die Untersuchung der Reaktionskanäle (2b) und (2c). Eine unabhängige Aussage über die Bedeutung von Reaktion (2b) liefert die Messung der O-Atomkonzentration im System $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ bei Bedingungen mit (+) und ohne (–) NO-Zusatz. Nimmt die O-Atomkonzentration + NO ab, werden die O-Atome im wesentlichen in Reaktion (2b) erzeugt, bleibt sie dagegen konstant bzw. nimmt sie zu, so werden die O-Atome im wesentlichen in der Reaktion



erzeugt.

Zur quantitativen Auswertung der Meßergebnisse bei NO-Zusatz wird zunächst festgestellt, ob sich die effektive Geschwindigkeit (k_{eff}) der H-Atomabnahme bei den Bedingungen (+ NO) meßbar ändert. Bei hohen NO-Konzentrationen kann HO₂ nur noch nach der Bruttogleichung



verbraucht werden. Es ergibt sich für $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ der Wert eins, wenn Reaktion (3) und die heterogenen Reaktionen vernachlässigt werden. Wenn sich k_{eff} bei NO-Zusatz nicht ändert, muß die Differenz zwischen der gemessenen OH-Konzentration „bei (+ NO)“ gerade dem HO₂ entsprechen, das bei NO-Abwesenheit nach Kanal (b) und (c) verbraucht wurde. Damit erhält man eine Beziehung zwischen den OH-Konzentrationen an einer Stelle im Strömungssystem und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten:

$$(k_{2b} + k_{2c})/k_{2a} = ([\text{OH}]_{+\text{NO}} - [\text{OH}]_{-\text{NO}})/[\text{OH}]_{-\text{NO}} \quad (11)$$

Mit dem Index NO_{*} in Gleichung (11) ist der Wert bezeichnet, der sich für so große NO-Konzentrationen ergibt, daß weiterer NO-Zusatz das Verhältnis $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ nicht mehr ändert.

Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden gleichzeitig die Geschwindigkeit der Abnahme von Wasserstoffatomen und die Geschwindigkeit der Produktbildung gemessen. Die Ergebnisse der Messung $[\text{H}](t)$ werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



wurde bei Zimmertemperatur bei Drücken um $10^3 [\text{Pa}]$ mit und ohne NO-Zusatz gemessen.

Die Meßergebnisse für k_{eff} , die ausschließlich im Strömungssystem (II) erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammen-

Tabelle 1
Meßwerte zur Bestimmung von k_1

$P_1 \cdot 10^{-3}$ [Pa]	$P_2 \cdot 10^{-2}$ [Pa]	\bar{v} [m/sec]	$[O_2] \cdot 10^9$ [mol/cm ³]	$[O_2]/[H]$ 10^{-2}	m [sec ⁻¹]	$k_{eff} \cdot 10^{-16}$ [cm ⁶ /mol ² sec]
0,92	0,56	37,85	3,47	0,62	36,67	2,86
1,19	0,76	35,66	13,97	7,85	116,7	1,72
1,20	0,73	34,80	14,40	11,0	119,0	1,69
1,21	0,80	36,74	12,20	4,54	120,0	1,99
1,28	0,69	32,75	15,10	12,1	151,1	1,92
1,28	0,69	32,64	15,10	10,1	131,9	1,67
1,33	0,76	31,43	15,70	11,3	152,9	1,79
1,33	0,76	31,43	15,70	11,9	163,2	1,91
1,35	0,80	34,60	12,40	4,01	86,3	1,28
1,35	0,80	34,90	15,60	4,74	116,7	1,38
1,35	0,71	33,65	8,13	1,96	66,7	1,50
1,37	1,13	25,79	10,50	4,20	133,3	2,27
1,40	1,15	27,39	15,90	10,6	170,0	1,89
1,41	0,80	28,17	16,90	7,35	163,3	1,70
1,47	0,76	27,29	21,50	27,6	178,3	1,40

$m = \Delta \ln [H] / \Delta t$ (vgl. Gleichung (I)).

gestellt. Der Überschuß von $[O_2]$ über $[H]$ wurde in einem weiten Bereich variiert, $62 \leq [O_2]/[H] \leq 2760$. M war in allen Fällen Helium und betrug $3 \cdot 10^{-7} \leq [M] \leq 6 \cdot 10^{-7}$ [mol/cm³]. Das in Tab. 1 angegebene k_{eff} wurde nach Gleichung (I) berechnet.

Als Mittelwert aus den 15 Meßwerten ergibt sich $k_{eff} = 1,8 \cdot 10^{16}$ [cm⁶/mol² sec]. Aus den Messungen mit NO-Zusatz, bei denen das nicht über Reaktion (2) ein weiteres H-Atom verbrauchende HO_2 über (9) und (10) ein weiteres H-Atom verbraucht, kann k_1 zu

$$k_1(293 \text{ K}) = (9,0 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ [cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec]}$$

bestimmt werden.

Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem Wert $k_1 = 8,3 \cdot 10^{15}$ [cm⁶/mol² sec], der von Baulch et al. [1] vorgeschlagen wird, und eine Zusammenfassung aus den Ergebnissen zahlreicher Arbeiten mit sehr verschiedenen Methoden darstellt. Ein neuerer Wert von Wong et al. [13] aus Messungen erhalten, bei denen die H-Atome in einer CH_4 -Blitzphotolyse erzeugt und mit Resonanzfluoreszenz nachgewiesen wurden, liegt um etwa 10% niedriger als der in (1) empfohlene Mittelwert.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurden in unseren Untersuchungen dem System verschiedene Mengen NO zugesetzt. Hier soll zunächst der Einfluß von NO auf die Geschwindigkeit der H-Atom-Abnahme beschrieben werden, wobei die NO-Konzentration im Bereich $0 \leq [NO] \leq 4,0 \cdot 10^{-10}$ [mol/cm³] variiert wurde.

Die H-Atom-Konzentration, die an einer bestimmten Stelle im Strömungssystem gemessen wurde, und damit k_{eff} ändert sich bei Zusatz von NO nicht (Abb. 2). Die Reaktion (9)



allein sollte durch Verbrauch des HO_2 zu einer geringeren zeitlichen H-Atomabnahme führen; dies wird durch die schnelle Folgereaktion (10)



mit $k_{10} = 2,9 \cdot 10^{13}$ [cm³/mol sec] kompensiert. Damit ergibt sich, daß $k_1 = k_{eff}/2$ ist.

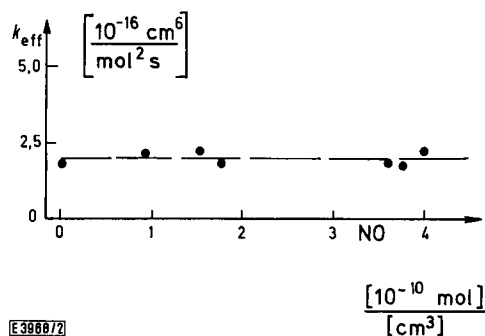


Abb. 2
 k_{eff} (Reaktion (1)) als Funktion der NO-Konzentration

Produktbildung in der Reaktion $H + HO_2$

Die Produkte der Reaktion von H-Atomen mit HO_2 -Radikalen werden nach den drei möglichen Kanälen:



gebildet.

Die Messungen wurden sowohl im System (I) als auch im System (II) durchgeführt, um zu prüfen, ob die Probenahme-sonde die OH-Radikalkonzentration beeinflusst. Der Druckbereich, in dem im System (I) Messungen möglich sind, ist begrenzt, $4,2 \cdot 10^2 \leq P \leq 5,3 \cdot 10^2$ [Pa].

Die Größe $\Delta[OH]/\Delta[H]$ ist geeignet, die Messungen in System (I) und System (II) zu vergleichen, da das Verhalten von H-Atomen in Sonden gut bekannt ist [14]. Ein Vergleich solcher Messungen zeigt, daß eine Sonde zur quantitativen Messung von OH-Radikalkonzentrationen geeignet ist.

Die absoluten O-Atomkonzentrationen wurden ebenfalls gemessen. Die Konzentrationen waren jedoch selbst in System (I) so klein, daß Profile für O-Atome nicht aufgenommen werden konnten; es ist zu erwarten, daß die O-Atome im wesentlichen in Reaktion (4) und nicht in Reaktion (2b) gebildet werden. Diese wird durch die Ergebnisse mit NO-

Zusatz bestätigt; denn hier nehmen die O-Atome zu. Diese beobachtete Zunahme läßt sich damit erklären, daß die im System vorhandenen O-Atome in Reaktion (4) gebildet werden. Eine obere Grenze für k_{2b} erhält man aus

$$k_{2b}[\text{H}][\text{HO}_2] < k_4[\text{OH}]^2.$$

Mit den direkt gemessenen H- und OH-Konzentrationen und einer Abschätzung für HO_2 und dem bekannten k_4 folgt, daß die Reaktion k_{2b} für die Produktbildung unbedeutend ist

$$k_{2b} \leq 7 \cdot 10^{11} [\text{cm}^3/\text{mol sec}].$$

Zu diskutieren bleiben die beiden übrigen Kanäle

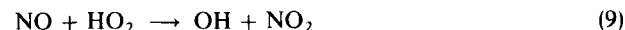


und



Im Strömungsreaktor mit Probenahmesonde (System II) wurde bei Drücken um $1,3 \cdot 10^3$ [Pa] der Quotient $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 30 [m/sec]. Das Überschußverhältnis $[\text{O}_2]/[\text{H}]_0$ wurde in einem weiten Bereich $28 \leq [\text{O}_2]/[\text{H}]_0 \leq 3470$ variiert.

In Gegenwart von NO wird das HO_2 über die Reaktionschritte:



in OH übergeführt. Es sollte daher eine Zunahme von OH bei (\pm NO) beobachtet werden.

Die gemessenen OH-Profile bei verschiedenen NO-Konzentrationen sind in Abb. 3 aufgetragen. Bei Zusatz von NO nimmt das Verhältnis $\Delta[\text{OH}]/\Delta[\text{H}]$ zu, da sich die H-Atomkonzentration nicht ändert. Die NO-Konzentration wurde im Bereich $0 \leq [\text{NO}] \leq 4,0 \cdot 10^{-10}$ [mol/cm³] variiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Aufgetragen ist die „relative OH-Zunahme“ ($[\text{OH}]_{+\text{NO}} - [\text{OH}]_{-\text{NO}}/[\text{OH}]_{-\text{NO}}$) (geschrieben als $\Delta[\text{OH}](\pm)/[\text{OH}]$) als Funktion des Quotienten $[\text{NO}]/[\text{H}]_0$.

Man erkennt in Abb. 4, daß das Verhältnis von gebildetem OH zu verbrauchtem H sich mit steigender NO-Konzentration zunächst stark ändert.

Aus dem Verhalten von $[\text{OH}](\pm)/[\text{OH}]$ als Funktion des Überschusses von NO über H-Atomkonzentration und der Beobachtung, daß k_{eff} bei \pm NO konstant ist, kann gefolgert werden, daß die Reaktion k_{2c} einen Beitrag zum Reaktionsablauf liefert.

Es ist ersichtlich, daß die Kurve der Abb. 4 durch den Koordinatenursprung geht. Aus dieser Auftragung erhält man nach Gleichung (II) das Verhältnis k_{2c}/k_{2a} , mit der Tatsache, daß die Reaktion (2b) zu vernachlässigen ist. Aus Abb. 4 ergibt sich

$$k_{2c}/k_{2a} = 0,42.$$

Aus den gemessenen Profilen für H und OH kann man für k_{2a} näherungsweise einen Absolutwert berechnen. Hiermit erhält man:

$$1,5 \cdot 10^{13} \leq k_{2a} \leq 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}.$$

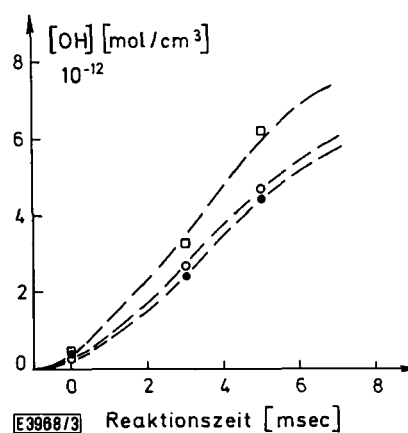


Abb. 3

Gemessene OH-Konzentrationsprofile bei drei NO-Konzentrationen. ($[\text{H}]_0 = 2,7 \cdot 10^{-11}$ [mol/cm³]; $[\text{O}_2] = 1,22 \cdot 10^{-8}$ [mol/cm³]; $[\text{M}] = 4,95 \cdot 10^{-7}$ [mol/cm³]; ● $[\text{NO}] = 0$ [mol/cm³]; ○ $[\text{NO}] = 3,62 \cdot 10^{-11}$ [mol/cm³]; □ $[\text{NO}] = 35,24 \cdot 10^{-11}$ [mol/cm³] gemessen im System II)

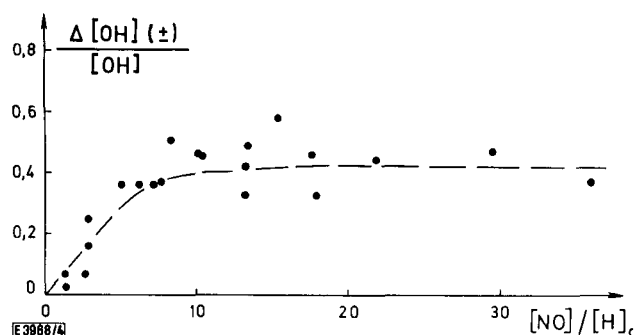


Abb. 4

Relative OH-Zunahme mit und ohne NO bezogen auf die OH-Konzentration in Abwesenheit von NO als Funktion des Quotienten $[\text{NO}]/[\text{H}]_0$

Mit der oberen Grenze für k_{2b} ergibt sich, daß der Kanal (2b) weniger als 2% ausmacht.

Für die Anteile der einzelnen Reaktionskanäle auf die Gesamtreaktion ($k_2 \equiv k_{2a} + k_{2b} + k_{2c}$) erhält man:

$$k_{2a}/k_2 = 0,69; \quad k_{2b}/k_2 = 0,02; \quad k_{2c}/k_2 = 0,29.$$

Mit $k_2 = (3,6 \pm 1) \cdot 10^{13}$ [cm³/mol sec] [17] erhält man für die Absolutwerte der einzelnen Kanäle:

$$k_{2a} = (2,5 \pm 1) \cdot 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol sec}]$$

$$k_{2b} \leq 7 \cdot 10^{11} [\text{cm}^3/\text{mol sec}]$$

$$k_{2c} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} [\text{cm}^3/\text{mol sec}].$$

Dodonov et al. [5] haben die Reaktion (2) bei Zimmertemperatur und Drücken um $2,8 \cdot 10^3$ Pa in He als Trägergas untersucht, wobei H, O und OH und als stabiles Produkt H_2O mit dem Massenspektrometer gemessen wurden. Als HO_2 -Quelle dient Reaktion (1); HO_2 wurde nicht direkt beobachtet, heterogene Reaktionen wurden nicht berücksichtigt. Das Verhältnis $k_{2c}:k_{2b}:k_{2a} = 1,0:1,2:0,11$ wird angegeben, entsprechend $k_{2a}/k_2 = 0,05$; $k_{2b}/k_2 = 0,52$; $k_{2c} = 0,43$; im Gegensatz zu den hier berichteten Messungen. Die

scheinbare Bedeutung der Reaktionskanäle würde sich in Richtung auf die in [5] angegebenen Werte verschieben, wenn die Reaktionen (4) und (3) und die heterogenen Reaktionen, insbesondere von OH, eine Rolle spielten.

Wie in der vorliegenden Arbeit, wurde die Reaktion (2) von Westenberg et al. [15] ebenfalls mit der ESR im Strömungssystem ($v \cong 3$ [m/sec], $P \cong 3 \cdot 10^2$ [Pa], He, Ar als Trägergas) mit $H + O_2 + M$ als HO_2 -Quelle untersucht. In [15] wurden jedoch nicht die Profile im Anfangsbereich, sondern die stationären Konzentrationen von OH und O gemessen und unter der Annahme der Quasistationarität für HO_2 die Verhältnisse $k_{2a}/k_2 = 0,27$, $k_{2b}/k_2 = 0,11$, $k_{2c}/k_2 = 0,62$ angegeben. Als einzige heterogene Reaktion wird $H + O_2 + Wand \rightarrow HO_2$ berücksichtigt.

Auch die Ergebnisse in [5] und in [15] stimmen nicht überein; insbesondere unterscheiden sie sich bezüglich der Bedeutung von Reaktion (2b). Im Vergleich der Ergebnisse in [15] mit den Werten der vorliegenden Arbeit fällt die unterschiedliche Bedeutung von (2c) bzw. von (2a) auf; dies kann mit der unterschiedlichen Wandaktivität für OH und O erklärt werden. Eine Abnahme von [OH] nach Reaktion (7) verschiebt den scheinbaren Anteil der Reaktionskanäle zugunsten der stabilen Produkte.

Clyne und Thrush [3] geben in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten für das Verhältnis von Reaktion (2c) zur Gesamtreaktion ein Verhältnis $k_{2c}/k_2 = 0,33$ an.

Aus der Anpassung von gerechneten und gemessenen Flammendaten (Konzentrationsprofile, Flammgeschwindigkeit) für Knallgasflammen erhält Dixon-Lewis [2, 16] Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{2a-c} ; für 293 K:

$$k_{2a} = 2,52 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]};$$

$$k_{2b} = 1,74 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]};$$

$$k_{2c} = 1,42 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^3/\text{mol sec]}$$

oder entsprechend für die Verhältnisse:

$$k_{2a}/k_2 = 0,61; \quad k_{2b}/k_2 = 0,04 \quad \text{und} \quad k_{2c}/k_2 = 0,34.$$

Diese Verhältnisse und die Absolutwerte stimmen gut mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten überein.

Literatur

- [1] D. L. Baulch, D. D. Drydale, D. G. Horne und A. C. Lloyd, Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Vol. 1, Butterworths, London 1972.
- [2] G. Dixon-Lewis, Proc. R. Soc. London, Ser. A 317, 235 (1970).
- [3] A. A. Clyne und B. A. Thrush, Proc. R. Soc. London, Ser. A 275, 559 (1963).
- [4] B. A. Thrush, Prog. Reaction Kinet. 3, 80 (1965).
- [5] A. F. Dodonov, G. K. Lavrovskaya und V. L. Tal'roze, Kinitika i Kataliz 10, 537 (1969).
- [6] A. A. Westenberg und N. de Haas, J. Phys. Chem. 76, 1586 (1972).
- [7] W. Hack, K. Hoyer mann und H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 386 (1974).
- [8] A. A. Westenberg, Prog. Reaction Kinet. 7, 23 (1973).
- [9] S. Krongelb und M. W. P. Strandberg, J. Chem. Phys. 31, 1196 (1959).
- [10] A. A. Westenberg, J. Chem. Phys. 43, 1544 (1965).
- [11] W. Hack, K. Hoyer mann und H. Gg. Wagner, Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1, 329 (1975).
- [12] R. F. Hampson jr. und D. Garvin, NBS TN 866 (1975); C. J. Howard und K. M. Evenson, Geophys. Res. Lett. 4, 437 (1977).
- [13] W. Wong und D. D. Davis, Int. J. Chem. Kinet. 6, 401 (1974).
- [14] K. Hoyer mann, Dissertation, Göttingen 1968.
- [15] A. A. Westenberg und N. de Haas, J. Chem. Phys. 76, 1586 (1972).
- [16] G. Dixon-Lewis und P. Rhodes, 2. Europ. Symp. on Combustion Orleans 1975, p. 473.
- [17] W. Hack, K. Hoyer mann, A. Preuss und H. Gg. Wagner, in Vorbereitung.

(Eingegangen am 20. Februar 1978) E 3968

Der thermische Zerfall von C_2F_4 in der Gasphase. Zur Bildungsenthalpie von Difluorcarben*)

K. P. Schug und H. Gg. Wagner

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, 3400 Göttingen

Absorptionsspektren, sichtbar und ultraviolett / Freie Radikale / Reaktionskinetik / Stoffeigenschaften / Stoßwellen

Der thermische Zerfall von C_2F_4 wurde im Temperaturbereich von 1150 bis 1600 K und bei Drücken von 0,07 bis 46 bar in stark verdünnten Gemischen mit Argon als Trägergas hinter einfallenden und reflektierten Stoßwellen untersucht. C_2F_4 zerfällt unter Bruch der C-C-Doppelbindung in zwei CF_2 -Radikale. Die Reaktion folgt einem einfachen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus. Aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{1,0}$ des Zerfalls erhält man unter Anwendung von Theorien unimolekularer Reaktionen für die Grenzbereiche sehr niedriger und sehr hoher Drücke die Arrhenius-Ausdrücke

$$k_0 = [Ar] \cdot 8,5 \cdot 10^{17} \exp\left(\frac{(-197 \pm 13) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol s}}; \quad k_r = 2,8 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{(-285 \pm 13) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}.$$

Eine Auswertung der chemischen Gleichgewichte ergibt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der kinetischen Messungen eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{R,298}^0 = (290,8 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$. Daraus wurde für die Bildungsenthalpie des CF_2 -Radikals ein Wert von $\Delta H_{f,298}^0 = (-184 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt.

*) Vorgetragen bei der Bunsentagung 1976 in Saarbrücken.