

einer Darstellung der erwarteten und gefundenen Werte von  $k_n/k_H$ , läßt sich eine Übereinstimmung erkennen, die über den gesamten Bereich der Mischungen besser ist als der relative Meßfehler der Einzelmessungen.

In der vorliegenden Arbeit können die Ergebnisse der Isomerisierungsreaktion des trans-Diaquo-dioxalatochrom-(III)-Anions in saurer Lösung durch die Annahme eines durch Protonen unterstützten Chelatringöffnungsmechanismus befriedigend erklärt werden. Der angenommene Mechanismus steht im Einklang mit dem bisher untersuchten kinetischen Verhalten der Aquo-oxalato-chrom-(III)-Komplexionen.

Der United States Atomic Energy Commission und der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die großzügige Unterstützung der Arbeit gedankt.

### Literatur

- [1] H. Kelm und G. M. Harris, *Inorg. Chem.* **6**, 706 (1967).
- [2] H. Kelm und G. M. Harris, *Inorg. Chem.* **6**, 1743 (1967); D. Banerjea und M. S. Mohan, *Inorg. nucl. Chem.* **26**, 613 (1964).
- [3] H. L. Schläfer, H. Gausmann und W. Tausch, *Z. physik. Chem. N. F.* **34**, 114 (1962); K. R. Ashley und R. E. Hamm, *Inorg. Chem.* **4**, 1120 (1965).
- [4] A. Werner, *Annalen* **406**, 299 (1914).
- [5] R. E. Hamm, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 609 (1953).
- [6] H. Kelm und G. M. Harris, *Z. physik. Chem. N. F.* **66**, 8 (1969).
- [7] H. Kelm, H. Stieger und G. M. Harris, *Z. physik. Chem. N. F.*, im Druck.
- [8] L. P. Hammett und A. J. Deyrup, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3236 (1954).
- [9] J. F. Bunnett, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4956 (1961).
- [10] M. A. Paul und F. A. Long, *Chem. Rev.* **57**, 1 (1957); K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York, N. Y. (1964).
- [11] R. H. Boyd, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1955 (1963).
- [12] C. A. Bunton, J. H. Carter, D. R. Llewellyn, C. O'Connor, A. L. Odell und S. Y. Yih, *J. chem. Soc. [London]* **4622** (1964).
- [13] J. F. Bunnett, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4968 (1961).
- [14] S. F. Ting, H. Kelm und G. M. Harris, *Inorg. Chem.* **5**, 696 (1966).
- [15] C. K. Rule und Y. K. Lamer, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1974 (1938).
- [16] K. V. Krishnamurty und G. M. Harris, *J. physik. Chem.* **64**, 346 (1960).
- [17] P. Gross et al., *Trans. Faraday Soc.* **32**, 877, 879, 883 (1936); J. A. V. Butler et al., *J. chem. Soc. [London]* **1361** (1936); **330** (1937); **958** (1938).
- [18] E. L. Purlee, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 263 (1959); E. A. Halevi, F. A. Long und M. A. Paul, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 305 (1961).

E 1703

## Ultraviolettpektrum und Reaktionen des $\text{HO}_2$ -Radikals im thermischen Zerfall von $\text{H}_2\text{O}_2$

Von J. TROE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

Im thermischen Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  tritt unter geeigneten Bedingungen das  $\text{HO}_2$ -Radikal als Zwischenprodukt in vergleichsweise hohen Konzentrationen auf. Aus diesem Grunde eignet sich das System besonders zu einer Suche nach einem Elektronenspektrum des Radikals. Dazu wurde der thermische Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinter reflektierten Stoßwellen in Argon als Trägergas im Bereich  $950 < T < 1450^\circ\text{K}$  untersucht. Neben dem Absorptionskontinuum von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde im Bereich  $2200\text{--}2800\text{ Å}$  ein weiteres Absorptionskontinuum gefunden. Der zeitliche Verlauf dieser Absorption stimmt bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen sehr gut mit dem für das  $\text{HO}_2$ -Radikal zu erwartenden Profil überein. Bei Zuordnung dieses Spektrums zum  $\text{HO}_2$  läßt sich nach Analyse der Rolle des  $\text{HO}_2$  im Zerfallsmechanismus von  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Verlauf des Absorptionskoeffizienten abschätzen.

Relatively high concentrations of  $\text{HO}_2$  as intermediate are formed during the thermal decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Therefore, this system is suitable for the detection of an electronic spectrum of the radical. The thermal decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in argon as carrier gas has been studied in reflected shock waves at  $950 < T < 1450^\circ\text{K}$ . In addition to the  $\text{H}_2\text{O}_2$  absorption continuum a second continuum has been found at  $2200 < \lambda < 2800\text{ Å}$ . The time dependence of this second absorption continuum agrees well with predictions about the  $\text{HO}_2$  profiles under a wide variety of conditions. Attributing this absorption to  $\text{HO}_2$  and analyzing the role of  $\text{HO}_2$  during the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the absorption coefficient can be estimated.

### Einleitung

Das  $\text{HO}_2$ -Radikal, ein wichtiges Zwischenprodukt in Verbrennungsprozessen (zusammenfassende Diskussionen z. B. in [1–5]) sowie auch in Bestrahlungsexperimenten an wässrigen Lösungen [6–10], ist in jüngerer Zeit mehrfach direkt beobachtet worden. Während Infrarot-[11, 12] und Elektronenspinresonanz-Spektrum (Zusammenfassung in [3]) in der Tieftemperatur-Argonmatrix identifiziert worden sind, konnte man das Radikal

massenspektrometrisch auch in mehreren Reaktionssystemen aus der Gasphase direkt nachweisen [13–16]. Versuche, in solchen Systemen auch ein Spektrum des Radikals aufzufinden, blieben trotz intensiver Suche [17–19] bisher ohne Erfolg. Beobachtungen eines Emissionsspektrums in dem nach Voraussagen [20, 21] aussichtsreichsten Gebiet  $7000\text{--}8000\text{ Å}$ , die bei Untersuchung der  $\text{H} + \text{O}_2$ -Reaktion gemacht wurden [22], konnten bisher nicht bestätigt werden [23]. Hinweise auf ein Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Radikals

nahe 2300 Å liegen aus pulsradiolytischen Untersuchungen wäßriger Lösungen vor [6–9].

Unter den für den massenspektrometrischen Nachweis bisher verwendeten Reaktionssystemen zeichneten sich solche, in denen man von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausging, durch besonders hohe HO<sub>2</sub>-Ausbeuten aus [14]. Die bisher höchsten Ausbeuten von 0,4% wurden durch Entladung in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugt. Die in diesen Versuchen über Bildung und Verbrauch des HO<sub>2</sub> gewonnenen Erkenntnisse lassen sich weitgehend übertragen auf andere Systeme, in denen HO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet wird. Ein solches System ist der thermische Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hier entsteht HO<sub>2</sub> in der Sekundärreaktion  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und wird anschließend wieder verbraucht. Für dieses System kann man mit den vorliegenden Informationen abschätzen, daß – unter geeigneten Bedingungen – noch höhere HO<sub>2</sub>-Ausbeuten zu erzielen sind als in den bisher verwendeten Systemen. Damit würde der thermische Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besonders gut zu einer Suche nach einem Spektrum des Radikals in der Gasphase geeignet sein. Ein erster Hinweis auf ein Ultraviolett-Absorptionsspektrum im Bereich 2200–2700 Å wurde in einer Stoßwellenuntersuchung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls gefunden [24]. In der folgenden Arbeit werden diese Beobachtungen genauer überprüft und nach einer Untersuchung der Rolle des HO<sub>2</sub>-Radikals im thermischen Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Identifizierung des beobachteten Spektrums gegeben.

### Experimentelle Technik

Die thermische Dissoziation von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, während derer nach einem Spektrum des HO<sub>2</sub>-Radikals gesucht worden ist, wurde hinter reflektierten Stoßwellen im Temperaturbereich 950–1450 °K und bei Konzentrationen des Trärgases Argon  $10^{-5} < [\text{Ar}] < 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  und bei relativen Konzentrationen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von  $10^{-3} < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ar}] < 1,7 \cdot 10^{-3}$  erneut untersucht. Das Stoßwellenrohr war aus Aluminium (möglichst geringe Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an der Wand) und hatte einen Durchmesser von 10 cm. Die Konzentration des zerfallenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde auf optischem Wege über die Lichtabsorption im ultravioletten Spektralbereich (Anordnung: Lampe, Monochromator, Sekundärelektronenvervielfacher, Oszillograph) verfolgt. Experimentelle Einzelheiten sind in [24–26] angegeben.

Da das Einbringen von Reaktionsgemischen (Methode siehe [24, 25]) genau bekannter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen in das Stoßwellenrohr große Schwierigkeiten machte, wurde

die jeweils vorliegende Konzentration über die Lichtabsorption direkt im Experiment bestimmt. Die dazu nötigen Absorptionskoeffizienten (siehe Tab. 1) ergaben sich aus den Zimmertemperaturwerten und den in Stoßwellenexperimenten bestimmten Temperaturkoeffizienten, wie in [24, 25] beschrieben wurde.

Der Fortgang der Dissoziationsreaktion wurde durch Beobachtung des Absorptionsverlaufes mit der Zeit hinter der reflektierten Stoßwelle im Wellenlängenbereich 2200 bis 3000 Å verfolgt. In gelegentlichen Versuchen bei einzelnen Wellenlängen  $\lambda > 3000 \text{ Å}$  wurde keine nennenswerte Absorption gefunden. Beobachtungen im Bereich 2200–2400 und 2800–2900 Å ergaben ein unterschiedliches zeitliches Verhalten der Absorption. Daraus ist zu schließen, daß mindestens zwei Molekülarten absorbiert haben. Während die verglichen mit 2300 Å viel schwächere Absorption bei 2900 Å hinter der reflektierten Welle monoton mit der Zeit abnahm, wie man es für das zerfallende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erwarten muß, stieg bei 2300 Å die Absorption mit der Zeit zunächst an und fiel erst nach einiger Zeit wieder ab. Bei 2300 Å ist offenbar dem Absorptionskontinuum des zerfallenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Absorption eines Teilchens überlagert, das während der Reaktion erst entsteht und dann wieder verbraucht wird. Da diese zusätzliche, bei der angewandten spektralen Auflösung ( $\pm 10 \text{ Å}$ ) wie beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ebenfalls kontinuierliche Absorption nach längeren Wellenlängen hin schneller abklingt als die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Absorption, konnte bei 2900 Å der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anteil allein beobachtet werden. Durch Subtraktion des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anteiles ergab sich dann bei 2200–2700 Å der Verlauf der zusätzlichen Absorption. Dazu mußte jeweils der Ausgangswert der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Absorption direkt hinter der reflektierten Welle bekannt sein.

Da die Absorptionssignale direkt hinter der Welle durch Schliereffekt verfälscht waren, mußte die Bestimmung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ausgangsabsorption besonders sorgfältig vorgenommen werden. Bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 1b) und – verglichen mit den Störungen durch Schliereffekt – langsamer Abnahme der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Absorption ergaben sich keine Probleme. Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anfangsabsorption konnte hier direkt an der Absorption nach dem Schliereffekt, jedoch vor Einsetzen der Zusatzabsorption, abgelesen werden. Bei hohen Temperaturen dagegen (siehe Abb. 1d) mit Überlagerung von Schliereffekt und Anstieg der Zusatzabsorption mußte die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anfangsabsorption aus der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Absorption hinter der einfallenden Welle mit den Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  aus Tab. 1 rekonstruiert werden.

### Ergebnisse

In den Oszillogrammen in Abb. 1a–d ist der Verlauf der bei 2300 Å zusätzlich zum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beobachteten Absorption unter verschiedenen Bedingungen gezeigt. Im mittleren Temperaturbereich, z. B. 1060 °K, ergibt sich das in Abb. 1a und c gezeigte Bild: Hinter der kurzen Schliereffektspitze fällt die Absorption bei 2900 Å (Abb. 1a) monoton ab, während bei 2300 Å (Abb. 1c) der oben beschriebene Anstieg der Absorption auftritt. Bei tieferer Temperatur ( $T = 1000 \text{ °K}$  in Abb. 1b) erfolgt der Anstieg bis zum Absorptionsmaximum sehr viel langsamer, bei höherer Temperatur ( $T = 1220 \text{ °K}$  in Abb. 1d) dagegen so schnell, daß der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anfangswert der Absorption direkt hinter der reflektierten Stoßwelle durch den Schliereffekt verdeckt und aus der Absorption hinter der einfallenden Stoßwelle rekonstruiert werden muß. In jedem Falle entspricht die Temperaturabhängigkeit des zeitlichen

Tabelle 1

Absorptionskoeffizienten von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$\left( \epsilon = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \cdot 10 \log \frac{I_0}{I}, \epsilon \text{ in } 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}, \epsilon(300 \text{ °K}) \text{ aus [27], Temperaturkoeffizienten aus dieser Arbeit} \right)$$

$\lambda$ (Å)	300 °K	600 °K	1100 °K
2200	7,6	7,2	6,7
2300	5,3	6,4	6,4
2400	3,5	5,1	5,7
2500	2,2	3,8	5,0
2600	1,3	2,7	3,8
2700	0,73	1,7	2,6
2800	0,42	1,1	1,9
2900	0,19	0,6	1,3

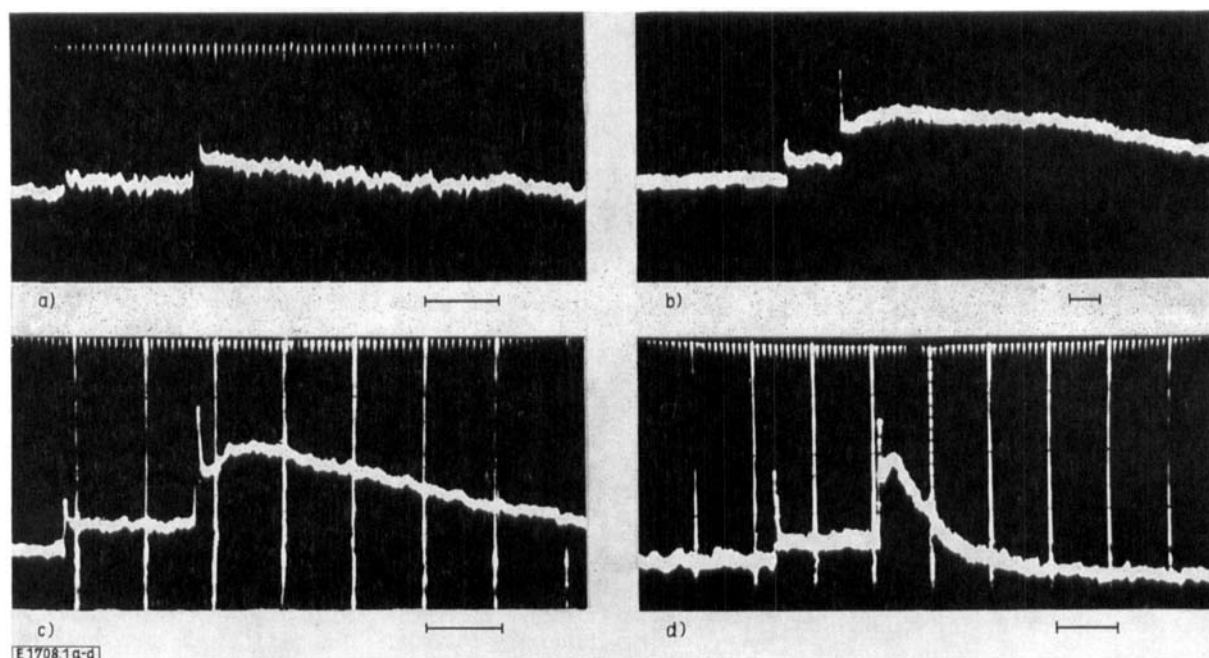


Abb. 1

Absorptionsverlauf während der Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Einzelheiten der Experimente b, c und d in Tab. 2; a:  $\lambda = 2900 \text{ \AA}$ , b-d:  $\lambda = 2300 \text{ \AA}$ ; a, c:  $T = 1060 \text{ K}$ , b:  $T = 1000 \text{ K}$ ; d:  $T = 1220 \text{ K}$ ; die unter dem Oszillogramm angegebenen Zeitintervalle entsprechen  $100 \text{ \mu sec}$ )

Verlaufes der zusätzlichen Absorption weitgehend der Temperaturabhängigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls: je schneller  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerfällt, um so schneller wird das Absorptions-

maximum erreicht; der zeitliche Abfall der Zusatzabsorption erfolgt ungefähr mit der halben Geschwindigkeitskonstanten des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls. Genauere Bedingungen und zeitlicher Verlauf der bei  $2300 \text{ \AA}$  beobachteten Zusatzabsorption sind für die drei Beispiele Abb. 1b-d in Tab. 2 angegeben.

Als effektive Geschwindigkeitskonstanten erster Ord-

Tabelle 2

Konzentrationsprofile und Bedingungen der Experimente in Abb. 1b, 1c und 1d

Abb. 1b:  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $[\text{Ar}] = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $x = 10 \text{ cm}$

$t (\mu\text{sec})$	0	200	400	600	800	1000
$\varepsilon x [\text{H}_2\text{O}_2]$	0,066	0,058	0,051	0,045	0,040	0,035
$\varepsilon' x [\text{HO}_2]$	0	0,029	0,030	0,029	0,027	0,024
$[\text{HO}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ber.	0	0,033	0,034	0,033	0,031	0,029

Abb. 1c:  $T = 1060 \text{ K}$ ,  $[\text{Ar}] = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $x = 10 \text{ cm}$

$t (\mu\text{sec})$	0	50	100	200	300	400
$\varepsilon x [\text{H}_2\text{O}_2]$	0,063	0,055	0,047	0,035	0,026	0,020
$\varepsilon' x [\text{HO}_2]$	0	0,039	0,051	0,044	0,037	0,031
$[\text{HO}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ber.	0	0,058	0,071	0,061	0,053	0,046

Abb. 1d:  $T = 1220 \text{ K}$ ,  $[\text{Ar}] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ ,  $x = 10 \text{ cm}$

$t (\mu\text{sec})$	0	10	30	50	70	100
$\varepsilon x [\text{H}_2\text{O}_2]$	0,069	0,053	0,032	0,019	0,011	0,005
$\varepsilon' x [\text{HO}_2]$	0	0,059	0,092	0,074	0,063	0,041
$[\text{HO}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ber.	0	0,11	0,14	0,11	0,08	0,06

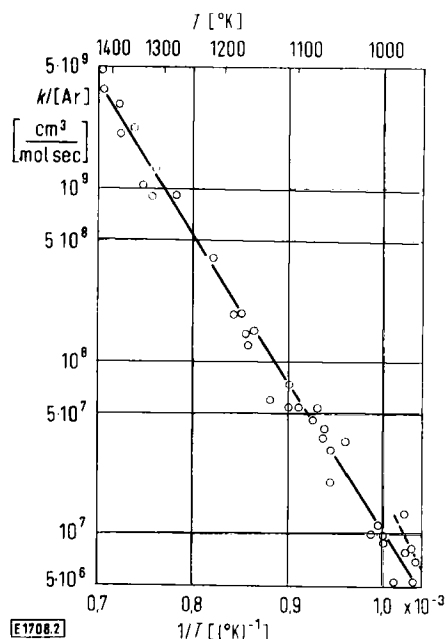


Abb. 2

Effektive Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
 (o = diese Arbeit und Messungen aus [24]; --- = Messungen in Strömungssystemen [29-33])

nung  $k$  ergaben sich für den Niederdruckbereich des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls die in Abb. 2 gezeigten Werte (neue Messungen zusammen mit Messungen aus [24, 25] dargestellt), die befriedigend an die höchsten in Strömungssystemen gewonnenen Ergebnisse anschließen. (Für eine Änderung der Druckabhängigkeit von  $k \sim [\text{Ar}]$  zu einer schwächeren Abhängigkeit bei  $P(\text{Ar}) > 10$  atm siehe [24].) Für die Temperaturabhängigkeit dieser effektiven (siehe unten) Geschwindigkeitskonstanten wurde in Übereinstimmung mit [24]

$$k = [\text{Ar}] \cdot 10^{15,8} \exp\left(-\frac{40 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}}\right]$$

im Temperaturbereich 950–1450 °K, bei  $10^{-5} < [\text{Ar}] < 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  und bei  $10^{-3} < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] < 1,7 \cdot 10^{-3}$  bestimmt.

Zur Charakterisierung des zeitlichen Verlaufs der bei 2300 Å aufgenommenen Zusatzabsorption sollen dienen:

a) der Zeitpunkt des Erreichens des Maximums der Zusatzabsorption, angegeben durch den zu diesem Zeitpunkt noch vorliegenden Bruchteil  $\alpha_{\text{max}}$  an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

b) der Wert der Extinktion der Zusatzabsorption am Maximum, bezogen auf die Anfangsabsorption von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $\gamma = \epsilon' \cdot [\text{HO}_2]_{\text{max}}/\epsilon \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ,

c) die Geschwindigkeit des Abfalls der Zusatzabsorption nach Erreichen des Maximums.

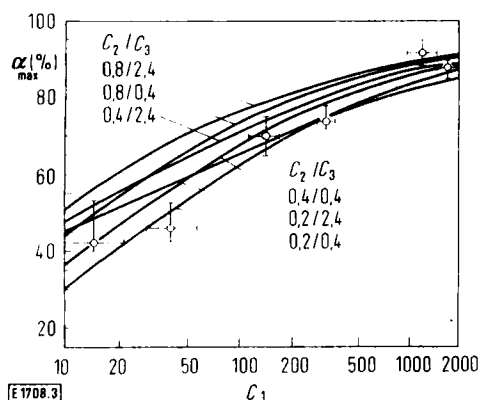


Abb. 3

Zeitpunkt maximaler HO<sub>2</sub>-Konzentration im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall ( $\alpha_{\text{max}} = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  zur Zeit des HO<sub>2</sub>-Maximums,  $C_1 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2]_0/k_1[\text{Ar}]$ ,  $C_2 = k_3/k_2$ ,  $C_3 = k_4/k_2$ ; o = Meßpunkte: eingetragen mit  $k_2 = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  und  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2, 2300 \text{ Å}, 1100 \text{ °K}) \approx 6,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ )

In Abb. 3 und 4 sind  $\alpha_{\text{max}}$  und  $\gamma$  zusammen mit den für das HO<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfallsmechanismus berechneten Größen angegeben. Nach Erreichen des Maximums fiel die Zusatzabsorption etwa nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ab. Als Geschwindigkeitskonstante dieses Abfalls wurde stets mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 50\%$  der halbe Wert der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfallskonstanten  $k$  gefunden. Zusätzlich zu den in Abb. 3 und 4 gezeigten repräsentativen Messungen von  $\alpha_{\text{max}}$  und  $\gamma$  wurde eine große Zahl weiterer Experimente ausgeführt, die innerhalb etwa der in Abb. 3 und 4 gezeigten Grenzen zu denselben Ergebnissen führten.

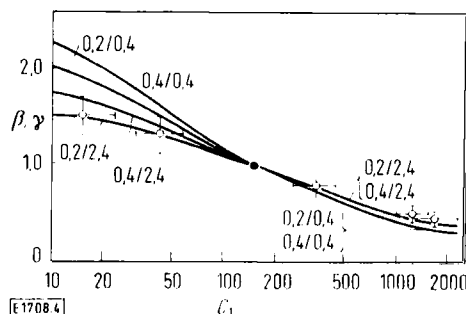


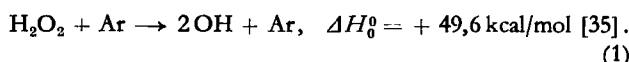
Abb. 4

Maximale HO<sub>2</sub>-Konzentrationen im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall (Parameter der Kurven:  $C_2/C_3$ ; Bedeutung von  $C_1, C_2, C_3$  wie in Abb. 3; Berechnete Kurven:  $\beta = ([\text{HO}_2]_{\text{max}}/[\text{H}_2\text{O}_2]_0)/([\text{HO}_2]_{\text{max}}/[\text{H}_2\text{O}_2]_0)_{C_1=150}$  mit Bezugswerten  $([\text{HO}_2]_{\text{max}}/[\text{H}_2\text{O}_2]_0)_{C_1=150}$  von 13,6% für 0,2/0,4; 10,4% für 0,2/2,4; 10,4% für 0,4/0,4 und 8,4% für 0,4/2,4. o = Meßwerte:  $\gamma = (\epsilon' \cdot [\text{HO}_2]_{\text{max}})/(\epsilon \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$  bei  $\lambda = 2300 \text{ Å}$ )

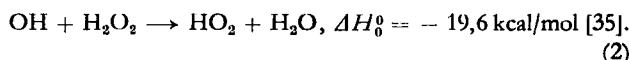
## Diskussion

### Mechanismus des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls

Eingehende frühere Untersuchungen [24, 25, 28–34] des thermischen Zerfalls von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> haben den folgenden Zerfallsmechanismus nahegelegt. Im unimolekularen Einleitungsschritt wird OH gebildet:

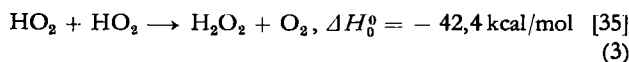


Die Folgereaktion von OH mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist sehr schnell, es wird HO<sub>2</sub> gebildet nach:



Als Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  ergab sich aus Untersuchungen der Blitzlichtphotolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur der Ausdruck [18, 36]  $k_2 \approx 7^{1/2} \cdot 10^{11,39 \pm 0,05} \cdot \exp\left(-\frac{1,2 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ . Aus Untersuchungen im Bereich der zweiten Knallgasexplosionsgrenze wurde  $k_2/k(\text{OH} + \text{H}_2)$  zu 4,7 bei 500 °C und aus dem Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> zu  $4,3 \pm 0,3$  bei 440 °C bestimmt [34]. Mit einem Wert für  $k(\text{OH} + \text{H}_2)$  (Bestwert vieler Untersuchungen nach [37]) von  $10^{11,92} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  bei 770 °K erhält man  $k_2(770 \text{ °K}) = 10^{12,6} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  in guter Übereinstimmung mit dem aus den Blitzlichtphotolysewerten extrapolierten Ergebnis von  $k_2(1100 \text{ °K}) = 10^{12,67 \pm 0,05} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ . Im folgenden wird stets  $k_2(1000\text{--}1200 \text{ °K}) = 10^{12,7} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  benutzt.

Das in Reaktion (2) gebildete HO<sub>2</sub> kann einmal über die Reaktion

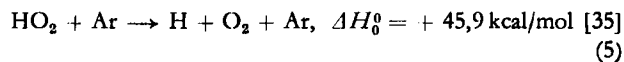


verbraucht werden. Über die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sind indirekte Aussagen [34, 37] sowie aus [14] eine direkte Messung mit direkter Beobachtung des HO<sub>2</sub>-Radikals nach Erzeugung in elektrischer Entladung vorhanden. Es wurden  $k_3(300 \text{ °K}) = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  und eine Aktivierungsenergie kleiner 2 kcal/mol bestimmt [14]. Da in [14] OH und

HO<sub>2</sub> nie gleichzeitig beobachtet wurden, schätzt man ab [38], daß die ebenfalls HO<sub>2</sub> verbrauchende Reaktion  $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ,  $\Delta H_0^\circ = -72,1 \text{ kcal/mol}$  [35] (4)

mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k_4 \geq 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  ablaufen muß (bei 300 °K).

Während unter den vorliegenden Bedingungen die Reaktionen (1) bis (4) wahrscheinlich alle wesentlich für den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall gewesen sind, läßt sich abschätzen, daß eine Reihe anderer Reaktionen nur von untergeordneter Bedeutung sein dürften. Die thermische Dissoziation von HO<sub>2</sub> nach



und anschließende Reaktionen von H mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub> usw. sollten erst bei höheren Temperaturen in die Reaktion eingreifen. Nach [39] berechnet man aus der Geschwindigkeit der gut bekannten Rückreaktion von Reaktion (5) einen Wert von  $k_{5,\text{Ar}} \approx 10^{4,86} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  bei 1000 °K, der um etwa einen Faktor 70 kleiner als der entsprechende Wert von  $k_1$  ist. Verbrauch von HO<sub>2</sub> an der Wand [2, 3] kann in Stoßwellenexperimenten vollständig vernachlässigt werden. Ebenso dürfte  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$  mit  $\Delta H_0^\circ = +29,7 \text{ kcal/mol}$  [35] wegen des großen  $\Delta H$ -Wertes nur von untergeordneter Bedeutung sein. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}$  wurde in [4] zu  $1,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  bei 1100 °K abgeschätzt. Daraus ergibt sich, daß diese Reaktion gegenüber Reaktion (3) zu vernachlässigen ist. Dieser Schluß wird ebenfalls durch die Beobachtung gestützt, daß der Verbrauch von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht durch eine Kettenreaktion zu beschreiben ist.

Deutet man den Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch die Reaktionen (1) bis (4), so ergibt sich sofort, daß, solange [HO<sub>2</sub>] und [OH] quasistationär gesetzt werden dürfen, der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch durch den Ausdruck

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -2k_1[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (6)$$

zu beschreiben ist. Integration des Reaktionsgleichungssystems mit  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  in der Größenordnung  $10^{12,7}$ ,  $10^{12,3}$  und  $10^{12,8} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  zeigt, daß diese Annahme für den untersuchten Bereich an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei  $T \leq 1200 \text{ °K}$  berechtigt ist. Für  $T = 1400 \text{ °K}$  geht dagegen der Ausdruck (6) für den beobachteten Teil von etwa 70% Zerfall des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> langsam über in

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{Ar}][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (7)$$

Damit ist die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k$  in Abb. 2 gleich  $2k_1[\text{Ar}]$  bei  $T \leq 1200 \text{ °K}$ , geht bei  $T = 1400 \text{ °K}$  jedoch immer mehr gegen  $k_1[\text{Ar}]$ . Es ergibt sich also im Bereich  $950 \leq T \leq 1450 \text{ °K}$  und  $[\text{Ar}] < 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  nach Abb. 2 ungefähr

$$k_1 = 10^{16,2} \exp\left(-\frac{43 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol sec}}\right]. \quad (8)$$

Eine genauere Diskussion dieses Ausdrucks im Hinblick auf Theorien unimolekularer Reaktionen ist in [24] gegeben.

Die vorgenommene Interpretation von  $k$  ist nicht besonders empfindlich gegen kleinere Unsicherheiten von  $k_2$ ,  $k_3$  oder  $k_4$ . Wesentlich empfindlicher dagegen hängt das während der Reaktion zu erwartende Profil der HO<sub>2</sub>-Konzentration von  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  ab. Aus diesem Grunde sind im folgenden für verschiedene in Frage kommende Bereiche dieser Konstanten Profile von [HO<sub>2</sub>] durch numerische Integration des Reaktionsgleichungssystems mit einer IBM 7040 Rechenmaschine berechnet worden. Dazu wurde das Gleichungssystem durch Beziehen der Konzentrationen auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anfangskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  sowie Einführung von  $k_1[\text{Ar}]t$  als Zeitskala auf dimensionslose Form gebracht. Als Konstanten des Gleichungssystems kommen dann nur noch die stark temperaturabhängige Kombination  $C_1 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2]_0/k_1[\text{Ar}]$  sowie die höchstens schwach temperaturabhängigen Quotienten  $C_2 = k_3/k_2$  und  $C_3 = k_4/k_2$  vor. Mit diesen Konstanten ist in Abb. 3 der jeweilige Wert von  $\alpha_{\text{max}}$  berechnet und den für die Zusatzabsorption experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt worden. Dabei wurde für die experimentellen Punkte bei den einzelnen Temperaturen  $C_1$  mit  $k_2 = 10^{12,7} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ ,  $k_1[\text{Ar}]$  aus  $1/2 k$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  aus den Absorptionssignalen direkt hinter der reflektierten Stoßwelle bestimmt. Innerhalb der Genauigkeit der vorliegenden Messungen ergibt sich gute Übereinstimmung im Temperaturgang, wenn  $C_2 \approx 0,2$  bis  $0,4$  und  $C_3 \approx 0,4$  bis  $2,4$  angenommen wird. Die entsprechenden Werte von  $k_3 \approx 10^{12,0}$  bis  $10^{12,3} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  und von  $k_4 \approx 10^{12}$  bis  $10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$  stehen in Einklang mit den Zimmertemperaturangaben über diese Geschwindigkeitskonstanten [14, 38].

Neben dem zeitlichen Eintreffen des Maximums der Zusatzabsorption stimmt auch die Geschwindigkeit des anschließenden Abfalls sehr gut mit den für HO<sub>2</sub> zu erwartenden Verhältnissen überein: für quasistationäre OH und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen sollte der Abfall eine Geschwindigkeitskonstante  $1/2 k$  haben, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen über die Zusatzabsorption.

In die Höhe der Extinktion am Maximum der Zusatzabsorption geht zusätzlich zu den bisher diskutierten Faktoren noch der unbekannte Wert des Absorptionskoeffizienten  $\epsilon'$  ein. Setzt man näherungsweise vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon'$  im untersuchten Bereich  $1000 \leq T \leq 1300 \text{ °K}$  an, so kann man wenigstens den Temperaturgang des Maximums der Zusatzabsorption überprüfen. Dazu sind in Abb. 4 die experimentellen Werte von  $\gamma = \epsilon' \times [\text{HO}_2]_{\text{max}} / \epsilon \times [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  den berechneten Werten von  $\beta = ([\text{HO}_2]_{\text{max}} / [\text{H}_2\text{O}_2]_0) / ([\text{HO}_2]_{\text{max}} / [\text{H}_2\text{O}_2]_0)_{C_1=150}$  gegenübergestellt. Es zeigt sich mit den in Abb. 3 bestimmten Bereichen von  $C_2$  und  $C_3$  befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Verlauf von  $\beta$  und  $\gamma$ . [Höchstens kann ein schwach negativer Temperaturkoeffizient von  $\epsilon'$  (2300 Å) vermutet werden.]

Mit den Werten  $C_2 = 0,4$  und  $C_3 = 1,2$  in Übereinstimmung mit den Zimmertemperaturangaben [14, 38] sind für die in Abb. 1b–d gezeigten Beispiele in Tab. 2 die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationsverläufe numerisch berechnet worden. Diese Profile stimmen unter den verschiedenen Bedingungen sehr gut mit dem zeitlichen Verlauf der Zusatzabsorption bei  $2300 \text{ \AA}$  überein. Da massenspektrometrische Überprüfungen der Reinheit des verwendeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ar keinen Hinweis auf störende Verunreinigungen erbracht haben und kaum ein sonst im System auftretendes Teilchen für die Zusatzabsorption in Frage kommt, sind insgesamt keine Argumente gegen die Annahme, daß die Zusatzabsorption durch  $\text{HO}_2$  verursacht ist, gefunden wurden.

#### Absorptionskoeffizienten von $\text{HO}_2$

Aus dem Wert der Extinktion  $\epsilon' \times [\text{HO}_2]_{\text{max}}$  am Maximum der Zusatzabsorption und den für  $C_2 = 0,4$  und  $C_3 = 1,2$  berechneten Maximalwerten der  $\text{HO}_2$ -Konzentration (z.B. 9,5% bei  $C_1 = 150$ ) wurde  $\epsilon'$  nicht nur für  $2300 \text{ \AA}$ , sondern auch für andere Wellenlängen in der beschriebenen Weise bestimmt. Damit ergibt sich der in Abb. 5 gezeigte Verlauf. Der Vergleich mit dem

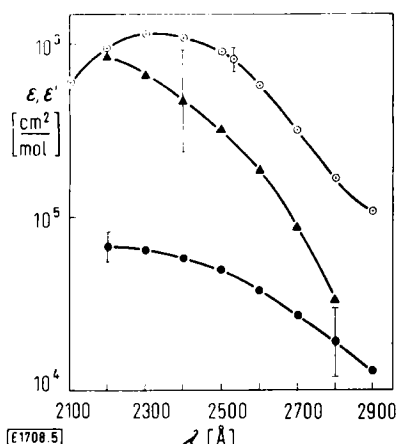


Abb. 5

Absorptionskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HO}_2$  (● =  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$  bei  $1100^\circ\text{K}$ , Absolutwert bei  $300^\circ\text{K}$  aus [27] und Temperaturkoeffizient aus dieser Arbeit; ▲ =  $\epsilon'(\text{HO}_2)$  bei  $1100^\circ\text{K}$ , aus der Zusatzabsorption dieser Arbeit, mit  $C_2 \approx 0,4$  und  $C_3 \approx 1,2$  und  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$ ; ○ =  $\epsilon(\text{HO}_2)$  bei  $298^\circ\text{K}$  in wäßriger Lösung aus pulsradiolytischen Untersuchungen [8])

Wert  $\epsilon$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Kontinuums bei etwa  $1100^\circ\text{K}$  (aus Tab. 1) zeigt den ausgeprägt stärkeren Abfall von  $\epsilon'$  nach langen Wellenlängen. Außerdem ist in Abb. 5 der Verlauf einer bei der Pulsradiolyse wäßriger Lösungen aufgenommenen Absorption gezeigt, die nach [8, 9] ebenfalls dem  $\text{HO}_2$  zugeschrieben wird und die ebenfalls an Hand der Zeitabhängigkeit der Absorption identifiziert worden ist. Beide Absorptionskoeffizienten passen im Absolutwert relativ gut zueinander. Da beides offenbar Kontinua sind, ist die gute Übereinstimmung der Absorptionskoeffizienten verständlich. Zu einer Klärung

der Frage, ob die in der vorliegenden Arbeit beobachtete  $\text{HO}_2$ -Absorption nicht vielleicht doch Bandenstruktur besäße, wurden von uns Blitzlichtaufnahmen des gesamten Absorptionsspektrums während des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls zu Zeiten maximaler  $\text{HO}_2$ -Absorption aufgenommen. Es ergab sich dabei bisher kein Hinweis auf eine Bandenstruktur, obgleich eine solche wegen der kleinen Absorption vielleicht auch nicht beobachtbar gewesen sein kann.

Geht man davon aus, daß die beobachtete Zusatzabsorption dem  $\text{HO}_2$  zuzuordnen ist, so muß abschließend gefragt werden, warum dieses Spektrum offenbar so schwierig aufzufinden ist. Nach der vorliegenden Arbeit ergibt sich die folgende Antwort: entweder waren die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen für einen Nachweis ohnehin zu klein, oder aber – bei größeren  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen – wurde die  $\text{HO}_2$ -Absorption von der Absorption von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das von Erzeugung oder Verbrauch des  $\text{HO}_2$  wohl meist mit anwesend war, überdeckt. So wurden in der vorliegenden Arbeit beide Spektren nur durch ihr unterschiedliches Zeitverhalten getrennt. Insofern widersprechen unsere Ergebnisse nicht den Resultaten von [19], daß bei der Blitzlichtphotolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  für Wellenlängen  $\lambda \geq 2500 \text{ \AA}$  kein Anzeichen einer  $\text{HO}_2$ -Absorption zu finden sei.

Ich danke den Herren Professor Dr. W. Jost, Dr. H. A. Olschewski, Dr. H. Richtering und Professor Dr. H. Gg. Wagner für ihr großes Interesse an dieser Arbeit.

#### Literatur

- [1] W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer-Verlag, Berlin 1939.
- [2] H. Richtering, in Low Temperature Oxidation, Ed. W. Jost, S. 37, Gordon & Breach Science Publ., New York–London–Paris 1965.
- [3] M. Venugopalan und R. A. Jones, Chemistry of Dissociated Water Vapor and Related Systems, Interscience Publ., J. Wiley & Sons, New York–London–Sydney 1968.
- [4] B. Lewis und G. v. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, New York, 2. Auflage 1961.
- [5] R. R. Baldwin, und L. Mayor Trans. Faraday Soc. 56, 80, 103 (1960); sowie weitere Arbeiten von R. R. Baldwin und Mitarbeitern, z.B. Trans. Faraday Soc. 56, 93 (1960); 57, 1578 (1961); 58, 60, 1768, 1782, 2410 (1962); usw.
- [6] J. H. Baxendale, Radiation Res. 17, 312 (1962).
- [7] G. E. Adams, J. W. Boag und B. D. Michael, Proc. Roy. Soc. [London] 289, 321 (1966).
- [8] G. Czapski und L. M. Dorfman, J. phys. Chem. 68, 1169 (1964).
- [9] S. Gordon, E. J. Hart und J. K. Thomas, J. phys. Chem. 68, 1262 (1964).
- [10] G. Czapski und B. H. J. Bielski, J. phys. Chem. 67, 2180 (1963).
- [11] D. E. Milligan und M. E. Jacox, J. chem. Physics 38, 2627 (1963); 40, 605 (1964).
- [12] T. V. Yagodovskaya und L. I. Nekrasov, J. phys. Chem. (russ.) Fiz. Khim. 40, 1304 (1966).
- [13] S. N. Foner und R. L. Hudson, J. chem. Physics 21, 1608 (1953); 23, 1364 (1955).
- [14] S. N. Foner und R. L. Hudson, J. chem. Physics 36, 2676, 2681 (1962); Adv. Chem. Ser. 36, 34 (1962).

- [15] K. U. Ingold und W. A. Bryce, *J. chem. Physics* **24**, 360 (1956).  
[16] K. H. Homann, unveröffentlichte Messungen, Göttingen 1962.  
[17] H. Richtering, Dissertation, Göttingen 1960.  
[18] N. R. Greiner, *J. phys. Chem.* **72**, 406 (1968).  
[19] K. H. Hoyer mann, Diplomarbeit, Göttingen 1964.  
[20] G. J. Minkoff, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 151 (1947).  
[21] A. D. Walsh, *J. chem. Soc. [London]* 1948, 331; 1953, 2288; *Adv. in Mol. Spectroscopy I* (Ed. A. Mangini) Pergamon Press, London 1962, S. 159.  
[22] R. N. Dixon und B. F. Mason, *Nature [London]* **197**, 1198 (1963).  
[23] R. N. Dixon, Mitteilung, zitiert in [3], S. 115.  
[24] E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe und H. Gg. Wagner, XII. Intern. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh 1968, S. 345).  
[25] E. Meyer, Diplomarbeit, Göttingen 1967.  
[26] H. A. Olschewski, J. Troe und H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 450, 1060 (1966).  
[27] W. C. Schumb, C. N. Satterfield und R. L. Wentworth, *Hydrogen Peroxide*, Reinhold Publ. Co., New York 1955, S. 291, Tab. 55.  
[28] C. K. McLane, *J. chem. Physics* **17**, 379 (1949).  
[29] C. N. Satterfield und T. W. Stein, *J. phys. Chem.* **61**, 537 (1957).  
[30] P. A. Giguère und I. D. Lin, *Canad. J. Chem.* **35**, 283 (1957).  
[31] W. Forst, *Canad. J. Chem.* **36**, 1308 (1958).  
[32] D. E. Hoare, J. B. Protheroe und A. D. Walsh, *Nature [London]* **182**, 654 (1958); *Trans. Faraday Soc.* **55**, 548 (1959).  
[33] R. R. Baldwin und D. Brattan, VIII. Intern. Symp. on Combustion (Williams & Wilkins, Baltimore 1962), S. 110.  
[34] R. R. Baldwin, D. Jackson, R. W. Walker, und S. J. Webster, X. Intern. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh 1965), S. 430.  
[35] JANAF Thermochemical Tables, Dow Chem. Co., Midland, Mich. 1965.  
[36] N. R. Greiner, *J. chem. Physics* **46**, 2795 (1967).  
[37] K. Schofield, *Planat. Space Sci.* **15**, 643 (1967).  
[38] F. Kaufman, *Ann. Geophysique* **20**, 106 (1964).  
[39] K. N. Bascombe, M. Cowperthwaite und R. Shaw, *J. chem. Soc. [London]* 1965, 3868.

E 1708

## Flow Method with Integrating Observation for Very Fast Irreversible Reactions

By H. GERISCHER, J. HOLZWARTH, D. SEIFERT, and L. STROHMAIER

Institut für Physikalische Chemie I, Technische Hochschule München, 8 München 2, Arcisstraße 21

(Eingegangen am 24. Juli 1969)

The continuous flow method, with observation along the concentration profile in the direction of flow, has previously been used to measure the rate constants of very rapid irreversible reactions up to  $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Improvements in the cell design and in the monitoring facilities now permit the study of reactions with rate constants greater than  $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . The rate constants of eight electron transfer reactions of transition metal complexes are reported in this article.

Die Strömungsmethode mit Beobachtung des Konzentrationsprofils in Strömungsrichtung zur Messung schneller irreversibler Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten bis zu  $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  wurde bereits beschrieben. In vorliegender Arbeit wird über eine neue Meßzelle und eine empfindlichere Anzeigeeinrichtung berichtet, die es ermöglichen, Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten schneller als  $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  zu messen. Die Geschwindigkeitskonstanten von acht Elektronenübertragungsreaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen wurden mit der neuen Meßanordnung bestimmt.

### Introduction

For the investigation of very fast irreversible redox reactions, the flow method is the only technique available. In the conventional flow apparatus, the progress of the reaction is analyzed spectrophotometrically at various distances along the observation tube [1]. This technique allows in favourable cases the measurement of second order rate constants up to  $10^7 - 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  by increasing the sensitivity of the photometric indication of the concentration differences [2]. Gerischer and Heim have developed a procedure in which the steady state of the reaction is observed photometrically in the direction of the flow [3]. This "flow method with integrating observation" achieves greater sensitivity than other flow techniques.

Further work with the original apparatus [3] showed that the results for reactions with rate constants greater than  $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  contained a systematic error. This resulted from the two-plane mixer not fulfilling the optimal mixing conditions which were thought to

occur. In addition it was not possible to extend the technique to include the mixing kinetics in the analysis [4]. We have therefore attempted to improve the mixing conditions in the measuring cell. At the same time we were able to increase the sensitivity of the absorbance measurements and thus make accessible the study of electron transfer reactions with second order rate constants greater than  $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

### Experimental Section

#### Reagents

Potassium hexacyanoferrate(II) (Riedel de Haen A.G.), ceric sulfate, perchloric acid, sulfuric acid, *p*-nitrophenol, hydrochloric acid and sodium hydroxide were used without further purification (E. Merck A.G.). Potassium pentacyanonitrosylmanganate(III), potassium octacyanomolybdate(IV), potassium octacyanotungstate(IV) and solutions of tris-(1,10-phenanthroline)-iron(III) perchlorate and tris-(2,2'-dipyridine)-iron(III) perchlorate in concentrated perchloric acid were prepared according to published procedures [5-8].