

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 HO_2 -Radikals im thermischen Zerfall von H_2O_2

Von J. TROE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

Im thermischen Zerfall von H_2O_2 tritt unter geeigneten Bedingungen das 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 H_2O_2 hinter reflektierten Stoßwellen in Argon als Trägergas im Bereich $950 < T < 1450^\circ\text{K}$ untersucht. Neben dem Absorptionskontinuum von H_2O_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 HO_2 -Radikal zu erwartenden Profil überein. Bei Zuordnung dieses Spektrums zum HO_2 läßt sich nach Analyse der Rolle des HO_2 im Zerfallsmechanismus von H_2O_2 der Verlauf des Absorptionskoeffizienten abschätzen.

Relatively high concentrations of HO_2 as intermediate are formed during the thermal decomposition of H_2O_2 . Therefore, this system is suitable for the detection of an electronic spectrum of the radical. The thermal decomposition of H_2O_2 in argon as carrier gas has been studied in reflected shock waves at $950 < T < 1450^\circ\text{K}$. In addition to the H_2O_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 HO_2 profiles under a wide variety of conditions. Attributing this absorption to HO_2 and analyzing the role of HO_2 during the decomposition of H_2O_2 , the absorption coefficient can be estimated.

Einleitung

Das 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 H₂O₂ ausging, durch besonders hohe HO₂-Ausbeuten aus [14]. Die bisher höchsten Ausbeuten von 0,4% wurden durch Entladung in H₂O₂ erzeugt. Die in diesen Versuchen über Bildung und Verbrauch des HO₂ gewonnenen Erkenntnisse lassen sich weitgehend übertragen auf andere Systeme, in denen HO₂ aus H₂O₂ gebildet wird. Ein solches System ist der thermische Zerfall von H₂O₂. Hier entsteht HO₂ 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 HO₂-Ausbeuten zu erzielen sind als in den bisher verwendeten Systemen. Damit würde der thermische Zerfall von H₂O₂ 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 H₂O₂-Zerfalls gefunden [24]. In der folgenden Arbeit werden diese Beobachtungen genauer überprüft und nach einer Untersuchung der Rolle des HO₂-Radikals im thermischen Zerfall von H₂O₂ eine Identifizierung des beobachteten Spektrums gegeben.

Experimentelle Technik

Die thermische Dissoziation von H₂O₂, während derer nach einem Spektrum des HO₂-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 H₂O₂ 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 H₂O₂ an der Wand) und hatte einen Durchmesser von 10 cm. Die Konzentration des zerfallenden H₂O₂ 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 H₂O₂-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 H₂O₂ 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 H₂O₂ 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 H₂O₂ ebenfalls kontinuierliche Absorption nach längeren Wellenlängen hin schneller abklingt als die H₂O₂-Absorption, konnte bei 2900 Å der H₂O₂-Anteil allein beobachtet werden. Durch Subtraktion des H₂O₂-Anteiles ergab sich dann bei 2200–2700 Å der Verlauf der zusätzlichen Absorption. Dazu mußte jeweils der Ausgangswert der H₂O₂-Absorption direkt hinter der reflektierten Welle bekannt sein.

Da die Absorptionssignale direkt hinter der Welle durch Schliereffekt verfälscht waren, mußte die Bestimmung der H₂O₂-Ausgangsabsorption besonders sorgfältig vorgenommen werden. Bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 1b) und – verglichen mit den Störungen durch Schliereffekt – langsamer Abnahme der H₂O₂-Absorption ergaben sich keine Probleme. Die H₂O₂-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 H₂O₂-Anfangsabsorption aus der H₂O₂-Absorption hinter der einfallenden Welle mit den Absorptionskoeffizienten ϵ aus Tab. 1 rekonstruiert werden.

Ergebnisse

In den Oszillogrammen in Abb. 1a–d ist der Verlauf der bei 2300 Å zusätzlich zum H₂O₂ 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 H₂O₂-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 H₂O₂

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

λ (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

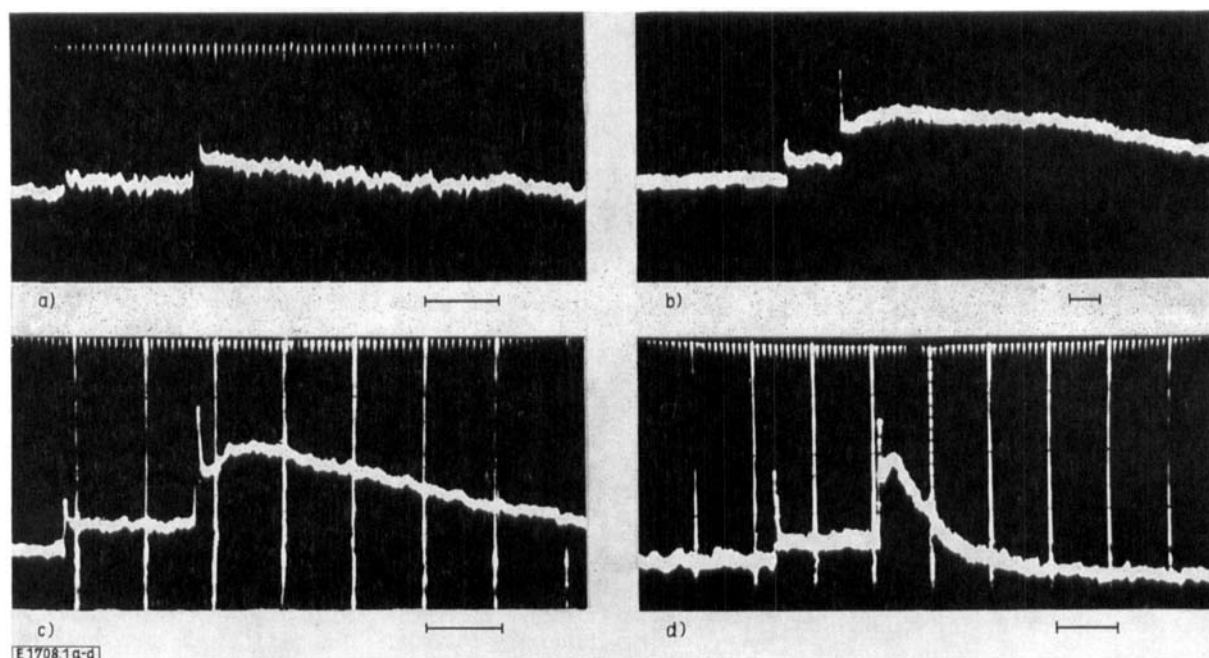


Abb. 1

Absorptionsverlauf während der Dissoziation von H_2O_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 $100 \text{ } \mu\text{sec}$)

Verlaufes der zusätzlichen Absorption weitgehend der Temperaturabhängigkeit des H_2O_2 -Zerfalls: je schneller H_2O_2 zerfällt, um so schneller wird das Absorptions-

maximum erreicht; der zeitliche Abfall der Zusatzabsorption erfolgt ungefähr mit der halben Geschwindigkeitskonstanten des H_2O_2 -Zerfalls. Genauere Bedingungen und zeitlicher Verlauf der bei 2300 \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: $T = 1000 \text{ °K}$, $[\text{Ar}] = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$, $x = 10 \text{ cm}$

$t \text{ (}\mu\text{sec)}$	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: $T = 1060 \text{ °K}$, $[\text{Ar}] = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$, $x = 10 \text{ cm}$

$t \text{ (}\mu\text{sec)}$	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: $T = 1220 \text{ °K}$, $[\text{Ar}] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Ar}] \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$, $x = 10 \text{ cm}$

$t \text{ (}\mu\text{sec)}$	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

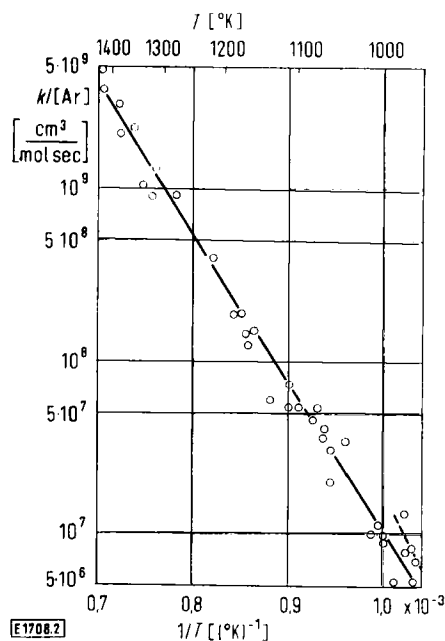


Abb. 2

Effektive Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von H_2O_2 . (\circ = diese Arbeit und Messungen aus [24]; --- = Messungen in Strömungssystemen [29-33])

nung k ergaben sich für den Niederdruckbereich des H₂O₂-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 α_{max} an H₂O₂,

b) der Wert der Extinktion der Zusatzabsorption am Maximum, bezogen auf die Anfangsabsorption von H₂O₂, $\gamma = \epsilon' \cdot [\text{HO}_2]_{\text{max}}/\epsilon \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0$,

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

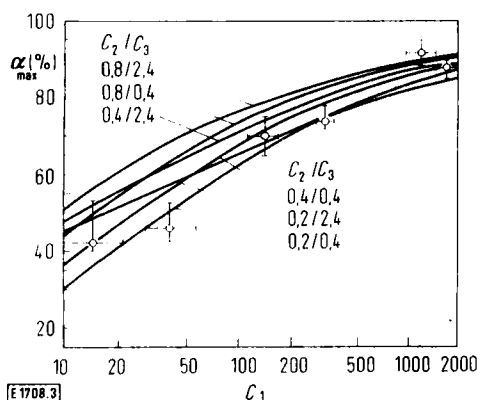


Abb. 3

Zeitpunkt maximaler HO₂-Konzentration im H₂O₂-Zerfall ($\alpha_{\text{max}} = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ zur Zeit des HO₂-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 α_{max} und γ zusammen mit den für das HO₂ im H₂O₂-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 H₂O₂-Zerfallskonstanten k gefunden. Zusätzlich zu den in Abb. 3 und 4 gezeigten repräsentativen Messungen von α_{max} und γ wurde eine große Zahl weiterer Experimente ausgeführt, die innerhalb etwa der in Abb. 3 und 4 gezeigten Grenzen zu denselben Ergebnissen führten.

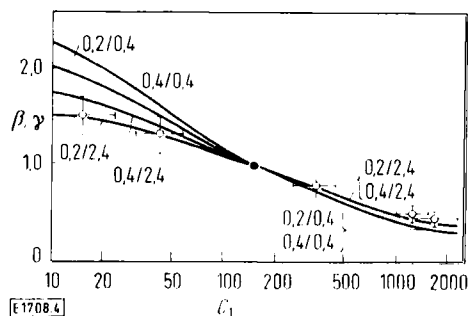


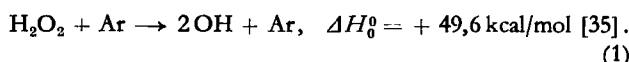
Abb. 4

Maximale HO₂-Konzentrationen im H₂O₂-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 $\lambda = 2300 \text{ Å}$)

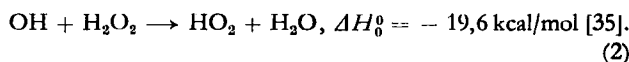
Diskussion

Mechanismus des H₂O₂-Zerfalls

Eingehende frühere Untersuchungen [24, 25, 28–34] des thermischen Zerfalls von H₂O₂ haben den folgenden Zerfallsmechanismus nahegelegt. Im unimolekularen Einleitungsschritt wird OH gebildet:

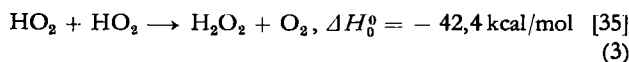


Die Folgereaktion von OH mit H₂O₂ ist sehr schnell, es wird HO₂ gebildet nach:



Als Geschwindigkeitskonstante k_2 ergab sich aus Untersuchungen der Blitzlichtphotolyse von H₂O₂ bei Zimmertemperatur der Ausdruck [18, 36] $k_2 \dots 7^{1/2} \cdot 10^{11,39 \pm 0,05} \cdot \exp\left(-\frac{1,2 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$. 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 H₂O₂ in H₂ 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 HO₂ kann einmal über die Reaktion

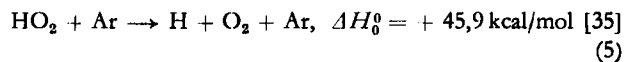


verbraucht werden. Über die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sind indirekte Aussagen [34, 37] sowie aus [14] eine direkte Messung mit direkter Beobachtung des HO₂-Radikals nach Erzeugung in elektrischer Entladung vorhanden. Es wurden $k_3(300 \text{ °K}) = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ und eine Aktivierungsenergie kleiner 2 kcal/mol bestimmt [14]. Da in [14] OH und

HO₂ nie gleichzeitig beobachtet wurden, schätzt man ab [38], daß die ebenfalls HO₂ 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 H₂O₂-Zerfall gewesen sind, läßt sich abschätzen, daß eine Reihe anderer Reaktionen nur von untergeordneter Bedeutung sein dürften. Die thermische Dissoziation von HO₂ nach



und anschließende Reaktionen von H mit H₂O₂, OH, HO₂ 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 HO₂ 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 ΔH -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 H₂O₂ nicht durch eine Kettenreaktion zu beschreiben ist.

Deutet man den Zerfall von H₂O₂ durch die Reaktionen (1) bis (4), so ergibt sich sofort, daß, solange [HO₂] und [OH] quasistationär gesetzt werden dürfen, der H₂O₂-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 H₂O₂-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 H₂O₂ 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 HO₂-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 [HO₂] durch numerische Integration des Reaktionsgleichungssystems mit einer IBM 7040 Rechenmaschine berechnet worden. Dazu wurde das Gleichungssystem durch Beziehen der Konzentrationen auf die H₂O₂-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 α_{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 HO₂ zu erwartenden Verhältnissen überein: für quasistationäre OH und HO₂-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 ϵ' ein. Setzt man näherungsweise vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit von ϵ' 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 β und γ . [Höchstens kann ein schwach negativer Temperaturkoeffizient von ϵ' (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 HO_2 -Konzentrationsverläufe numerisch berechnet worden. Diese Profile stimmen unter den verschiedenen Bedingungen sehr gut mit dem zeitlichen Verlauf der Zusatzabsorption bei 2300 \AA überein. Da massenspektrometrische Überprüfungen der Reinheit des verwendeten H_2O_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 HO_2 verursacht ist, gefunden wurden.

Absorptionskoeffizienten von 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 HO_2 -Konzentration (z.B. 9,5% bei $C_1 = 150$) wurde ϵ' nicht nur für 2300 \AA , sondern auch für andere Wellenlängen in der beschriebenen Weise bestimmt. Damit ergibt sich der in Abb. 5 gezeigte Verlauf. Der Vergleich mit dem

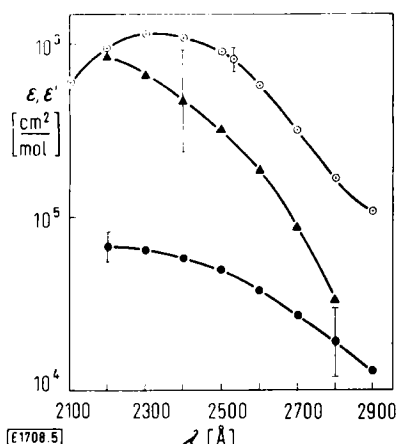


Abb. 5

Absorptionskoeffizienten von H_2O_2 und HO_2 (● = $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$ bei 1100°K , Absolutwert bei 300°K aus [27] und Temperaturkoeffizient aus dieser Arbeit; ▲ = $\epsilon'(\text{HO}_2)$ bei 1100°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°K in wäßriger Lösung aus pulsradiolytischen Untersuchungen [8])

Wert ϵ des H_2O_2 -Kontinuums bei etwa 1100°K (aus Tab. 1) zeigt den ausgeprägt stärkeren Abfall von ϵ' 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 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 HO_2 -Absorption nicht vielleicht doch Bandenstruktur besäße, wurden von uns Blitzlichtaufnahmen des gesamten Absorptionsspektrums während des H_2O_2 -Zerfalls zu Zeiten maximaler 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 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 HO_2 -Konzentrationen für einen Nachweis ohnehin zu klein, oder aber – bei größeren HO_2 -Konzentrationen – wurde die HO_2 -Absorption von der Absorption von H_2O_2 , das von Erzeugung oder Verbrauch des 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 H_2O_2 für Wellenlängen $\lambda \geq 2500 \text{ \AA}$ kein Anzeichen einer 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].