

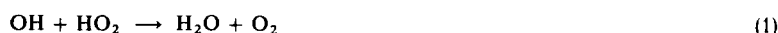
Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von OH- und HO₂-Radikalen mit Hilfe der Laser-Magnetischen Resonanz

W. Hack, A. W. Preuss und H. Gg. Wagner

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

Freie Radikale / Gase / Laser-Magnetische-Resonanz / Reaktionskinetik

Die Reaktion



wurde in verschiedenen isothermen Strömungssystemen mit He als Trägergas bei Drücken um 250 Pa bei Zimmertemperatur untersucht. Mit der Methode der Laser-Magnetischen Resonanz wurden die Konzentrationen der OH- und HO₂-Radikale mit hoher Empfindlichkeit direkt gemessen. Mit einer Doppelsondenanordnung und F + H₂O und F + H₂O₂ als OH bzw. HO₂-Quelle war es möglich, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) aus den gemessenen OH-Konzentrations-Zeitprofilen und den gemessenen absoluten HO₂-Konzentrationen direkt zu bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstante hat den Wert:

$$k_1 (293 \text{ K}) = (1,8 \pm 0,6) 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

Dieser Wert wird durch Simulation des Reaktionssystems bestätigt.

The reaction



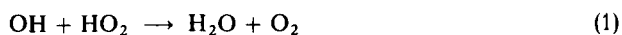
was investigated in several isothermal discharge flow reactors with He as the main carrier gas at room temperature and pressures around 250 Pa. OH and HO₂ were produced in the reactions F + H₂O and F + H₂O₂, respectively and directly detected with the Laser Magnetic Resonance technique with high sensitivity. In a flow reactor with a double injector to produce OH and HO₂ independently, the rate constant of reaction (1) was determined directly from the OH-concentration profile and the absolute HO₂-concentrations. The rate constant of reaction (1) is:

$$k_1 (293 \text{ K}) = (1.8 \pm 0.6) 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}.$$

This value is verified by the computer simulation of the reaction system.

Einleitung

Die Reaktion von Hydroxyl- und Hydroperoxyradikalen ist als entscheidender Kettenabbruch im Knallgassystem anzusehen, da gezeigt wurde, daß die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Hydroperoxyradikalen nicht zum Kettenabbruch, sondern im wesentlichen zu Hydroxylradikalen führt [1]. Die Bedeutung der Reaktion



für nahezu alle Verbrennungsvorgänge und für die Chemie der Atmosphäre wird deutlich, wenn man sich die entscheidenden Einflüsse dieser beiden Radikale für diese Reaktionssysteme vor Augen hält.

Die bisher vorliegenden Messungen [2–9] für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) sind alle mehr oder weniger indirekt. In der vorliegenden Arbeit sollen Experimente beschrieben werden, bei denen die Geschwindigkeitskonstante möglichst direkt gemessen wurde. Die Methode der Laser-Magnetischen Resonanz ist hierfür sehr gut geeignet, da man mit ihr die beteiligten Radikale OH und HO₂ nebeneinander spezifisch direkt und mit hoher Empfindlichkeit messen kann. Voraussetzung für die Experimente sind geeignete Radikalquellen und geeignete Strömungsreaktoren; diese sollen im folgenden zunächst beschrieben werden.

Experimentelle Anordnung

Die Reaktion wurde in verschiedenen isothermen Strömungssystemen mit Helium als Trägergas bei Drücken zwischen $145 \leq P \leq 310$ [Pa] untersucht.

Die Messung der absoluten OH- und HO₂-Konzentrations-Zeitprofile erfolgte mit einem Laser-Magnetischen-Resonanz-Spektrometer. Mit der 79 µ-Linie des H₂O-Laser können die OH- und HO₂-Radikale bei verschiedenen Magnetfeldstärken nebeneinander nachgewiesen werden. Da sich das Absorptionsvolumen innerhalb des optischen Resonators befindet, wird eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht.

Die benutzten Strömungsreaktoren sollen hier nicht einzeln beschrieben werden. Einer von ihnen ist in Abb. 1 dargestellt. Dieser Reaktor ist mit einer coaxialen Quarz-Doppelsonde (S₁ äußerer Durchmesser 28 mm, S₂ äußerer Durchmesser 14 mm) ausgestattet, so daß die in ihnen vorhandenen OH- und HO₂-Anfangskonzentrationen von der Sondenstellung unabhängig waren. Der maximale Verschiebeweg betrug 50 cm. In zwei elektrodlosen stabilisierten Mikrowellenentladungen werden F-Atome in großer Verdünnung mit Helium erzeugt. In die Quarz-Entladungsröhre eingebrachte dünnwandige Degussit-Röhrchen (Al₂O₃ gesintert) erwiesen sich als geeignet zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen an der Rohroberfläche im Bereich der Fluor-Entladung.

Die Quarzsysteme wurden mehrere Stunden mit F-Atomen konditioniert. Eine Beschichtung der Reaktoroberfläche mit o-H₃PO₄ ist für F-Atome nicht geeignet, da sich zahlreiche Phosphor-Fluor-Verbindungen bilden [10].

Die Verwendung von zwei Entladungen ermöglicht, die OH- und HO₂-Konzentrationen unabhängig voneinander in weiten Grenzen zu variieren, wobei sowohl die Fluoratomkonzentration in jeder Sonde als auch die Konzentrationen von H₂O₂ und H₂O, die durch zwei weitere coaxiale Einlässe zugemischt wurden, getrennt verändert werden können.

Nach Optimierung der Entladungsbedingungen wird das F₂ nahezu vollständig dissoziiert. Die nachfolgenden Gase mit höchster im Handel erhältlicher Reinheit wurden benutzt. Ar (99,9999% Messer Griesheim), NO₂ (99,5% min. Matheson), H₂ (99,9999% Messer Griesheim). Das He (99,9996 Messer Griesheim) wurde durch eine Silicagel gefüllte Kühlfalle (N₂-fl) geleitet. Das F₂

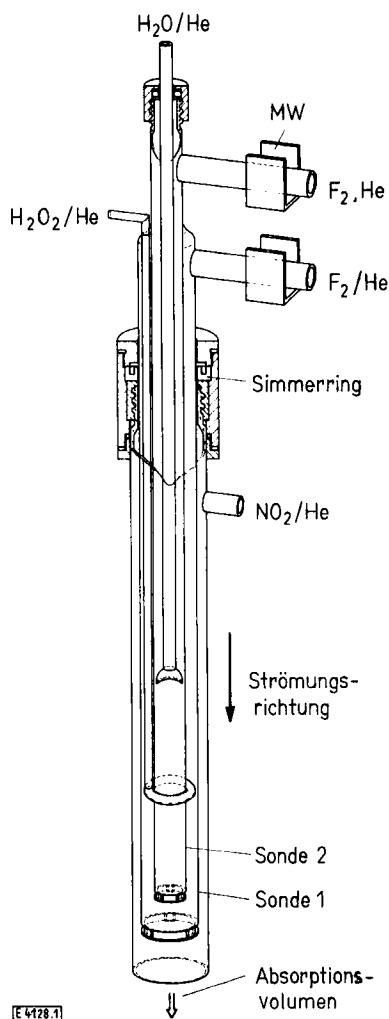


Abb. 1
Doppelsonden-Strömungssystem

(99% Kali Chemie) wurde durch eine mit NaF (Granulat) gefüllte Falle und anschließend durch eine Kühlfalle (N₂-fl) geleitet.

Das H₂O₂ (85% wäßrige Lösung, Peroxid Gesellschaft München) wurde durch Abpumpen bei Zimmertemperatur auf weniger als ein Drittel des Anfangsvolumens eingengt. Der permanganometrisch bestimmte Molenbruch dieser Lösung betrug $x_1 \geq 0,99$. Zur Bestimmung der H₂O₂-Konzentration in der Gasphase wurde der mit H₂O₂ gesättigte Trägergasstrom über eine Umwegleitung durch eine Kühlfalle (N₂-fl) geleitet, das H₂O₂ quantitativ ausgefroren und nach Lösung in bidestilliertem Wasser in schwefelsaurem Medium permanganometrisch titriert [11].

Auswertung

Die OH-Radikale wurden in der Reaktion



erzeugt. Die Reaktionen von Fluoratom sind im allgemeinen sehr schnell [12, 13] und daher zur Erzeugung von Radikalen gut geeignet. Wird in der Reaktion ein Wasserstoffatom abstrahiert, so entsteht neben dem gewünschten Radikal nur das stabile HF, das in einigen Fällen, wie bei den hier benutzten Reaktionen (2) und (6), die Reaktionsenergie als Schwingungsenergie aufnehmen kann, während sich das erzeugte Radikal im Schwingungsgrundzustand befindet [14]. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) wurde von Zetzsch zu $k_2 = 1,3 \cdot 10^{13} \exp(-200 \text{ K}/T)$ cm³/mol sec bestimmt [12]. Mit diesem Wert für die Geschwindig-

keitskonstante (2) wurde der Überschuß von [H₂O] gegenüber [F] so gewählt, daß die Folgereaktion $F + OH \rightarrow HF + O$ ohne Einfluß blieb. Der Überschuß lag zwischen $8 \cdot 10^2 \leq [H_2O]/[F] \leq 10^4$. Die Eichung der Absolutkonzentration des OH erfolgte mit Hilfe der schnellen Titrationsreaktion:



in einem Überschuß von H-Atomen gegenüber NO₂ bei so geringen OH-Konzentrationen, daß die OH-Abnahme praktisch ausschließlich über die Reaktion



erfolgt.

Die HO₂-Radikale wurden entweder in der Reaktion:



oder ebenfalls aus F-Atomen nach:



erzeugt. Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ erwies sich wegen der schnellen Folgereaktion der H-Atome mit HO₂ bei den verwendeten Strömungssystemen und Reaktordrücken als nicht ganz so gut geeignet.

Die Absoluteichung der gemessenen LMR-Absorptionssignale des HO₂ erfolgte über das – wie oben beschrieben – geeichte OH-Signal. Als Reaktion zur Konvertierung von OH in HO₂ dienten die Reaktion (5) und die bekannte Reaktion:



Darüber hinaus ist es möglich, eine gegebene F-Atomkonzentration mit einem großen Überschuß einmal von H₂O₂ und zum anderen von Wasser reagieren zu lassen. In Abb. 2 ist die Empfindlichkeit des HO₂-LMR-Signals gegen die des OH-LMR-Signals aufgetragen.

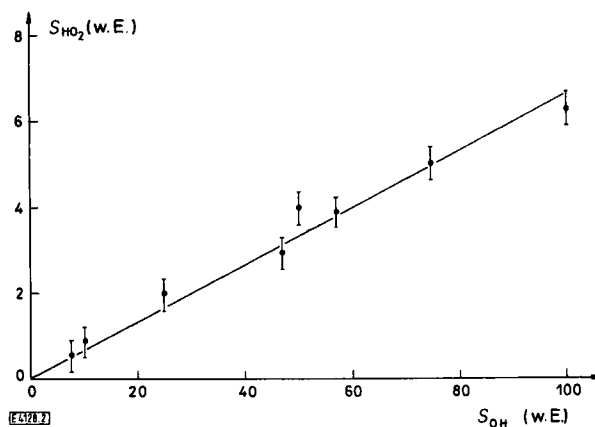


Abb. 2
Relative Empfindlichkeit des LMR-HO₂-Signals, bezogen auf das LMR-OH-Signal

Die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Reaktionen von OH- und HO₂-Radikalen mit der Wand wurden mit den oben genannten Radikalquellen in unabhängigen Messungen für die einzelnen Reaktionen direkt bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen von OH mit HO₂-Radikalen



kann als Folgereaktion in dem System:



und



aus der Messung der quasistationären HO₂-Konzentrationen bestimmt werden:

$$k_1 = (k_5[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HO}_2]_{\text{st}}) - (k_7/[\text{OH}]) \quad (I)$$

Unabhängig davon kann k_1 in diesem System auch aus der Summe der Differentialquotienten ($d[\text{HO}_2]/dt$) und ($d[\text{OH}]/dt$), den Steigungen der OH- und HO₂-Profile bei einer festen Zeit t und den dazugehörigen Absolutkonzentrationen $[\text{HO}_2](t)$ und $[\text{OH}](t)$ bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in dem Strömungsreaktor mit der in Abb. 1 dargestellten Doppelsondenanordnung und getrennter Erzeugung der Radikale nach Reaktion (2) und (6) ist möglich, wobei $[\text{HO}_2]$ im Überschuß gegenüber $[\text{OH}]$ vorhanden ist. Die Abnahme der OH-Radikale erfolgt unter diesen Bedingungen überwiegend nach:



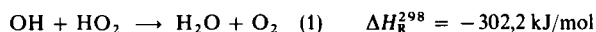
während die Reaktion (5), die HO₂ erzeugt und OH verbraucht, nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Die Änderung der OH-Konzentration mit der Zeit wird unter Berücksichtigung der Reaktion (4) durch die Gleichung:

$$d \ln [\text{OH}]/dt = -k_1[\text{HO}_2] - k_5[\text{H}_2\text{O}_2] - k_4 \quad (II)$$

beschrieben. Aus der Messung der Konzentrationszeitprofile für OH und aus der Messung der Absolutkonzentration für HO₂ wird nach Gleichung (II) k_1 erhalten, wenn k_5 bekannt ist. Eine Auftragung von $d \ln [\text{OH}]/dt$ korrigiert mit dem Summanden ($k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$) als Funktion der zugehörigen HO₂-Konzentration, sollte eine Gerade ergeben, deren Steigung k_1 und deren Ordinatenabschnitt der Geschwindigkeitskonstanten für die Wandreaktion entspricht.

Ergebnisse

Die Geschwindigkeit der Reaktion



wurde mit Reaktion (5) und Reaktion (6) als HO₂-Quelle gemessen.

Die Ergebnisse, die mit Reaktion (5) als HO₂-Quelle erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Tab. 1 sind die Werte, die in einem Strömungsreaktor mit einer einfachen Reaktanden-Zumischsonde erhalten wurden, nicht mit aufgeführt, weil bei dieser Anordnung infolge der heterogenen Reaktionen des OH-Radikals die OH-Konzentrationen am Ort der H₂O₂-Zumischung unterschiedlich sind. Auch diese Messungen konnten jedoch ausgewertet werden und führen zu Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1), die mit den in der Tab. 1 aufgeführten übereinstimmen.

Die Ergebnisse wurden bei Drücken zwischen $167 \leq P \leq 310$ [Pa] und Strömungsgeschwindigkeiten zwischen $4,2 \leq \bar{v} \leq 20$ [m/sec] erhalten. Die quasistationären HO₂-Konzentrationen wurden zwischen $7,5 \cdot 10^{-13} \leq [\text{HO}_2]_{\text{st}} \leq 3,5 \cdot 10^{-12}$ [mol/cm³] variiert. Der in Tab. 1 enthaltene Ausdruck $k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$ wurde entweder im Experiment selbst bestimmt oder mit dem unabhängig bestimmten Wert für k_5 und der vorhandenen H₂O₂-Konzentration berechnet. Die in Tab. 1 aufgeführten OH-Konzentrationen $7 \cdot 10^{-14} \leq [\text{OH}] \leq 1,3 \cdot 10^{-12}$ [mol/cm³] wurden an dem Ort der stationären HO₂-Konzentration gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Wandreaktionen k_4 und k_7 wurden in jedem Experiment direkt bestimmt.

Diese Experimente liefern entsprechend Tab. 1 und bei einer differentiellen Auswertung der Konzentrations-Zeitprofile aus der Summe der Steigungen von $[\text{OH}](t)$ und $[\text{HO}_2](t)$ einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) von $k_1 = (1,6 \pm 0,6) 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$.

Die Ergebnisse, die im Strömungsreaktor der Abb. 1 und mit den Radikalquellen (2) und (6) entstanden, sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

P_{ges} [Pa]	\bar{v} [m/sec]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/cm ³]	$[\text{HO}_2]_{\text{st}}$ [mol/cm ³]	$[\text{OH}]$ [mol/cm ³]	$k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$ [sec ⁻¹]	k_7 [sec ⁻¹]	k_4 [sec ⁻¹]	k_1 [cm ³ /mol sec]
166,7	20,5	$8,06 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	40,3	2,5	12	$1,4 \cdot 10^{13}$
186,6	15,3	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,30 \cdot 10^{-12}$	34,0	10,0	42	$1,3 \cdot 10^{13}$
226,6	18,3	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-13}$	51,5	17,0	54	$1,3 \cdot 10^{13}$
230,6	21,3	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	39,0	2,5	27	$1,3 \cdot 10^{13}$
232,0	7,9	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$	29,5	2,5	8	$1,5 \cdot 10^{13}$
238,6	7,5	$2,09 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	104,5	2,5	9	$1,7 \cdot 10^{13}$
240,0	19,0	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$	50,0	23,0	65	$1,6 \cdot 10^{13}$
274,6	15,7	$9,30 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$	46,5	2,5	20	$1,2 \cdot 10^{13}$
309,3	7,4	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-13}$	51,0	2,5	8	$1,0 \cdot 10^{13}$
309,3	4,2	$6,32 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-13}$	31,6	2,5	8	$1,5 \cdot 10^{13}$

Tabelle 2

P_{ges} [Pa]	\bar{v} [m/sec]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/cm ³]	$[\text{HO}_2]_t$ [mol/cm ³]	$\frac{[\text{HO}_2]_0}{[\text{OH}]_0}$	$[\text{H}_2\text{O}]$ [mol/cm ³]	$k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$ [sec ⁻¹]	$\frac{d \ln [\text{OH}]}{dt}$ [sec ⁻¹]	k_4 [sec ⁻¹]
145,3	16,4	$2,91 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	26,7	$1,36 \cdot 10^{-9}$	13,9	63,0	20,0
136,0	18,0	$1,38 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	13,2	$6,70 \cdot 10^{-10}$	6,6	89,4	29,0
172,0	23,5	$6,53 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	4,4	$2,03 \cdot 10^{-9}$	31,3	140,0	14,0
242,6	10,1	$2,46 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	10,0	$1,20 \cdot 10^{-9}$	11,8	55,5	20,0
250,6	9,7	$2,60 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	1,8	$6,40 \cdot 10^{-10}$	12,5	43,2	15,0
254,6	14,5	$2,29 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	16,8	$1,48 \cdot 10^{-9}$	11,0	72,9	14,5
254,6	14,5	$2,29 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	4,2	$1,48 \cdot 10^{-9}$	28,9	82,5	14,5
268,0	9,0	$1,14 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	1,3	$3,38 \cdot 10^{-9}$	5,5	30,7	15,0
281,3	9,7	$1,74 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	1,6	$2,40 \cdot 10^{-9}$	8,4	42,8	12,6
281,3	9,7	$1,74 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	1,2	$2,40 \cdot 10^{-9}$	18,3	37,4	12,6
286,6	11,6	$3,47 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	4,8	$1,86 \cdot 10^{-9}$	16,7	53,0	14,5
297,3	10,7	$3,67 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	30,0	$2,28 \cdot 10^{-9}$	17,6	58,0	14,3
297,3	10,7	$3,67 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	7,8	$2,28 \cdot 10^{-9}$	12,5	71,5	14,3
273,7	11,1	$4,31 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	30,9	$1,08 \cdot 10^{-9}$	20,5	66,3	13,8

Bei Drücken zwischen 130 und 300 [Pa] wurden Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor von $10 \leq \bar{v} \leq 23$ m/sec erzeugt. Bei den in Tab. 2 aufgeführten Messungen war H₂O₂ im Überschuß gegenüber F-Atomen vorhanden. $4 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{F}]_0 \leq 35$. Messungen, bei denen die in Reaktion (6) nicht vollständig verbrauchten F-Atome ($[\text{F}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 1$) mit einem großen H₂O-Überschuß in OH-Radikale am unteren Ende der Koaxialsonde überführt und deren Abnahme entlang des Reaktors gemessen wurde, führen zu einem gleichen Wert von k_1 wie die Messungen, bei denen die OH- und HO₂-Radikale getrennt erzeugt wurden. Diese Messungen sind jedoch nicht in Tab. 2 enthalten. Die H₂O-Konzentration war in allen Fällen groß gegen die F-Atomkonzentration ($9,6 \cdot 10^2 \leq [\text{H}_2\text{O}]/[\text{F}] \leq 4,0 \cdot 10^4$).

Der Beitrag von Reaktion (5) an der Gesamtabnahme der OH-Konzentration wurde mit dem in unabhängigen Messungen bestimmten Wert für $k_5 = 4,8 \cdot 10^{11}$ [cm³/mol sec] und mit der titrierten H₂O₂-Konzentration berechnet. Der Einfluß von [H₂O₂] auf die Bestimmung von k_1 wurde dadurch überprüft, daß [H₂O₂] bei sonst unveränderten Bedingungen nahezu verdoppelt wurde, ohne daß sich dadurch der Wert für k_1 (nach Korrektur mit $k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$) geändert hätte.

Die Konzentrations-Zeitprofile für [OH] und [HO₂] wurden gemessen. In Abb. 3 sind solche Profile für [OH] in logarithmischer

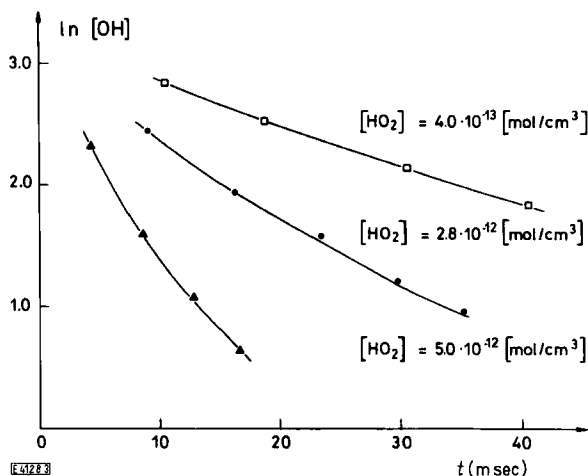


Abb. 3

Konzentrations-Zeitprofile des OH-Radikals in logarithmischer Auftragung

Auftragung gegen die Zeit für drei unterschiedliche HO₂-Konzentrationen dargestellt. Angegeben sind dabei mittlere HO₂-Konzentrationen; denn die HO₂-Konzentration nimmt infolge der Reaktion (1) und (7) entlang der Reaktionsstrecke geringfügig ab, da die Neubildung nach Reaktion (5) den Verbrauch der HO₂-Radikale nicht kompensiert. Die Auftragungen von [OH](t) in Abb. 3 können daher nicht durch Geraden beschrieben werden. Die Auftragung nach Gleichung (II) mit den in Tab. 2 angegebenen Werten von $d \ln [\text{OH}]/dt$ und $k_5[\text{H}_2\text{O}_2]$ erfolgt in Abb. 4. Die Auftragung von $(d \ln [\text{OH}]/dt + k_5[\text{H}_2\text{O}_2]) = (d \ln [\text{OH}]/dt)_{\text{kor}}$ gegen die HO₂-Konzentration bei der betreffenden Reaktionszeit ergibt eine Gerade mit der Steigung, die die Geschwindigkeitskonstante k_1 angibt, und einem Ordinatenabschnitt, der einer mittleren Wandgeschwindigkeitskonstante des OH-Radikals entspricht. Der Achsenabschnitt von $16 [\text{sec}^{-1}]$ liegt in dem Bereich, den die direkten Messungen für k_4 im allgemeinen ergeben $13 \leq k_4 \leq 20 [\text{sec}^{-1}]$.

Die Steigung der Geraden in Abb. 4 ergibt einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1)

$$k_1(293 \text{ K}) = (1,8 \pm 0,6) 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem überein, der sich mit der oben beschriebenen Anordnung im System OH + H₂O₂ ergab.

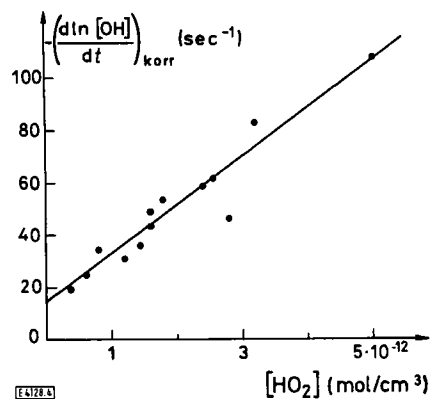
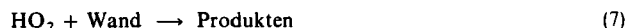


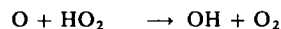
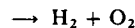
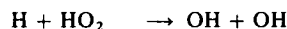
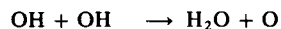
Abb. 4

Steigung des OH-Konzentrationszeit-Profiles zu einer bestimmten Reaktionszeit (korrigiert bezüglich der Reaktion OH + H₂O₂) als Funktion der HO₂-Konzentration zu dieser Zeit

Das Reaktionssystem wurde mit den Reaktionen



und den Nebenreaktionen:



im Rechner simuliert. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_4 und k_7 wurden variiert; für k_5 wurde der oben angegebene Wert $k_5 = (4,8 \pm 1) 10^{11}$ cm³/mol sec benutzt. Bei der Simulation der Konzentrations-Zeitprofile für OH, unter den Bedingungen der Tab. 2, führt nur die Veränderung von k_1 und k_4 zu wesentlichen Veränderungen des OH-Profiles. Mit den gemessenen Werten für k_4 in Tab. 2 und dem oben bestimmten Wert für $k_1 = (1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$ cm³/mol sec erhält man für alle experimentellen Bedingungen die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten OH- und HO₂-Konzentrations-Zeitprofilen.

Diskussion

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH- mit HO₂-Radikalen wurde bisher nur indirekt oder aus den Messungen der quasistationären Konzentrationen erhalten.

Kaufman [4] hat aufgrund der Beobachtung, daß in der Arbeit von Foner und Hudson [5] HO₂- und OH-Radikale nur in geringen Konzentrationen gleichzeitig auftraten, eine untere Grenze für $k_1 \geq 6 \cdot 10^{12}$ cm³/mol sec abgeschätzt. Hochanadel et al. [6] geben die Geschwindigkeitskonstante mit $k_1 = 1,2 \cdot 10^{14}$ cm³/mol sec an. Dieser Wert wird aus der Blitzlichtphotolyse von Wasserdampf (3%) in einer etwa 2% O₂ enthaltenden Argonatmosphäre durch Beobachtung der HO₂-Abnahme mit Hilfe der UV-Absorptionsspektroskopie gewonnen und ist als eine obere Grenze anzunehmen. Die Arbeit von Friswell und Sutton [7] rechtfertigt diese Annahme. Sie fanden durch Untersuchung der Radikal-

rekombinationen in $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ -Flammen einen Wert von $k_1 = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ bei $T = 2130 \text{ K}$. Troe [8] schlägt bei 1000 K die Grenzen $10^{-12} \leq k_1 \leq 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ vor. Hack et al. [9] fanden aus der Untersuchung des Reaktionssystems $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ bei Zusatz von wachsenden NO-Mengen eine obere Grenze von $k_1 \leq 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$. Der von Thrush et al. [2] mit $k_1 = (3,1 \pm 1) 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ berichtete Wert ist etwas größer als der in dieser Arbeit gemessene. Thrush et al. [2] haben mit Hilfe der LMR die quasistationären HO_2 -Konzentrationen im System $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ gemessen. Als OH-Quelle dient Reaktion (3); damit ließ sich nicht vermeiden, daß das in (3) gebildete NO über die Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ das Reaktionsgeschehen beeinflussen konnte. Die absolute HO_2 -Konzentration wird nicht direkt, sondern aus dem berechneten Verhältnis der Empfindlichkeit für (OH) und (HO_2)-Radikale ermittelt. Das System $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$ wurde mit NO_2 und O_3 als H-Atomfänger für die nach längeren Reaktionszeiten noch nicht verbrauchten H-Atome untersucht. Es wird angenommen, daß sich über die Reaktion $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ und über die Reaktionen (5) und (1) quasistationäre Konzentrationen für OH und HO_2 einstellen.

Die Temperaturabhängigkeit von k_1 ist bisher nicht bestimmt worden. Eine Verknüpfung von dem Zimmertemperaturwert dieser Arbeit und den von Troe [8] vorgeschlagenen Grenzen bei 1000 K würde zu einer mehr oder weniger schwachen Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur führen. Die Abschätzung aus den gaskinetischen Querschnitten führt zu einer schwachen Zunahme für $k(T)$. Für das Hydroxylradikal kann man aus dem binären Diffusionskoeffizienten in Helium näherungsweise $\sigma_{\text{OH}} = 2,2 \text{ Å}$ berechnen [15, 16]. Für den Querschnitt von HO_2 wurde ein Wert $\sigma_{\text{HO}_2} = 3,5 \text{ Å}$ angenommen, der zwischen dem von H_2O_2 und O_2 liegt [15, 17]. Die Stoßzahl, die man mit diesen

Werten berechnet, beträgt $1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$. Setzt man den oben berechneten Wert als Vorfaktor ein, so erhält man: $k_1(T) = 1,2 \cdot 10^{14} \exp(-550 \text{ K}/T) \text{ cm}^3/\text{mol sec}$.

Bei der Benutzung dieser Temperaturabhängigkeit, die eine obere Grenze darstellt, darf jedoch nicht übersehen werden, daß sie nicht besser sein kann als die Annahmen, mit der sie erhalten wurde.

Wir danken Herrn Dr. K. Hoyer mann für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- [1] W. Hack, H. Gg. Wagner und K. Hoyer mann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (im Druck).
- [2] B. A. Thrush, G. W. Harris und J. P. Burrows, Nature 267, 233 (1977).
- [3] E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe und H. Gg. Wagner, XIIth Symposium (International) on Combustion, p. 345 (1969).
- [4] F. Kaufman, Ann. Geophys. 20, 106 (1964).
- [5] S. N. Foner und R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 36, 2681 (1962).
- [6] C. J. Hochenadel, J. A. Ghormley und P. T. Orgen, J. Chem. Phys. 56, 4426 (1972).
- [7] N. J. Friswell und M. M. Sutton, Chem. Phys. Lett. 15, 108 (1972).
- [8] J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 946 (1969); H. Kijewski und J. Troe, Int. J. Chem. Kinet. 3, 223 (1971).
- [9] W. Hack, K. Hoyer mann und H. Gg. Wagner, Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1, 329 (1975).
- [10] K. Hoyer mann und R. Sievert (private Mitteilung).
- [11] G. O. Müller, Praktikum der quantenchem. Analyse, Hinzl, Leipzig 1967.
- [12] C. Zetzsch, Dissertation Göttingen (1971).
- [13] J. Warnatz, Dissertation Göttingen (1971).
- [14] H. W. Chang, D. W. Setser und M. J. Perona, Chem. Phys. Lett. 9, 587 (1971).
- [15] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York 1967.
- [16] R. V. Poirier und R. C. Carr jr., J. Phys. Chem. 75, 1593 (1971).
- [17] J. Troe und H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 937 (1967).

E 4128

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Sauerstoffatomen mit potentiellen Photosmog-Inhibitoren *)

W. G. Filby und H. Güsten

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 7500 Karlsruhe

O(³P)-Atom-Reaktivität / Photochemischer Smog / Photosmog-Inhibitor / Reaktionskinetik

Vor zwei Jahren wurde von J. Hecklen et al. vorgeschlagen, die Bildung des photochemischen Smogs über Städte und Ballungsgebiete durch Versprühen von Photosmog-Inhibitoren, bevorzugt aliphatische Amine, zu verhindern bzw. zu mildern. Die Photosmog-Inhibitoren sollen in die durch die NO_2 -Photolyse ausgelösten Radikalkettenreaktionen eingreifen und dabei auch die schnelle Rückbildung des NO_2 verhindern. Der in Smogkammerversuchen ermittelte Inhibitoreffekt hat eine beachtliche Diskussion über seine praktische Anwendbarkeit ausgelöst [1, 2].

Es wurden deshalb die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $\text{O}(\text{P})$ -Atomen mit potentiellen Photosmog-Inhibitoren (Äthylamin, Triäthylamin, N,N'-Diäthylhydroxylamin, Anilin und Benzaldehyd) in einem Elektronenspinresonanz-Strömungssystem bei Raumtemperatur und 4,7 Torr gemessen. Die Sauerstoffatome im Grundzustand wurden durch kalte Mikrowellenentladung des moleku-

*) Ausführliche Veröffentlichung: W. G. Filby und H. Güsten, Rate Constants for the Reaction of Oxygen Atoms with Some Potential Photosmog Inhibitors. Atmos. Environ 12, 1563 (1978).