

Untersuchungen zur Reaktion $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ mit Hilfe eines Laser-Magnetischen Resonanz-Spektrometers

F. Temps und H. Gg. Wagner

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Böttinger Straße 6–8, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

Elementarreaktionen / Freie Radikale / Laser-Magnetische Resonanz / Reaktionskinetik

The reaction



was studied at room temperature in several isothermal discharge-flow reactors. OH- and HO_2 -radicals and O-atoms were monitored with an optically pumped lmr-spectrometer. The radicals were produced by the reaction $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$ and $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HF}$ or $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$, respectively. The influence of side reactions due to the presence of H_2O_2 or the possible presence of O- or H-atoms with small concentrations was investigated and eliminated or taken into account by using suitable reaction conditions. The rate constant at room temperature was found to be

$$k_1(296 \text{ K}) = (4.0 \pm 1.4) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}.$$

In the range $2 \text{ mbar} \leq p \leq 14 \text{ mbar}$ k_1 is invariant with pressure.

Einleitung

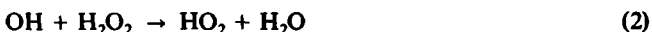
Die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Hydroperoxylradikalen



ist ein wichtiger Kettenabbruchschritt im Knallgassystem. In den Modellen für die Stratosphäre ist sie daher von besonderer Bedeutung für die Kontrolle der Gesamtkonzentration von HO_x -Radikalen und beeinflusst die Effektivität der katalytischen Ozonabbauzyklen [1].

Bisherige Untersuchungen der Reaktion (1) mit verschiedenen Verfahren ergaben Geschwindigkeitskonstanten im Bereich $1,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s} \leq k_1 \leq 1,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ [2–11]. Dabei führten Messungen in Strömungssystemen bei geringem Gesamtdruck zu deutlich niedrigeren Werten als Arbeiten bei Atmosphärendruck. Aus diesem Grunde wurde die Möglichkeit einer Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten diskutiert [3].

Die Untersuchungen wurden zum Teil bei Gegenwart von Wasserstoffperoxid ausgeführt und können daher durch die Reaktion



entscheidend beeinflusst werden. Während frühere Messungen der Geschwindigkeitskonstanten von (2) zu untereinander gut übereinstimmenden Ergebnissen führten, von denen allerdings einige mit nicht bekannten Stöchiometriefaktoren behaftet waren, ergaben neuere Arbeiten etwas höhere Werte [12, 13].

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen der Reaktion (1) bei Zimmertemperatur in der Gasphase in isothermen Strömungssystemen mit Hilfe der Laser-Magnetischen Resonanz zum Nachweis von OH- und HO_2 -Radikalen sowie O-Atomen beschrieben. Frühere Messungen [7] wurden unter besonderer Beachtung von Nebenreaktionen durch die mögliche Anwesenheit geringer O- oder H-Atomkonzentrationen sowie von heterogenen Reaktionen an der Oberfläche der Strömungsreaktoren ergänzt und auf einen größeren Druckbereich erweitert. Die Verwendung von drei verschiedenen Quellen zur Erzeugung

der HO_2 -Radikale ermöglichte die Ausschaltung oder genaue Berücksichtigung der Nebenreaktionen. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) wurde in unabhängigen Untersuchungen bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung aller Messungen ist in [14] enthalten.

Experimentelle Anordnung

Zur Untersuchung der Reaktionen standen verschiedene Strömungsreaktoren aus Pyrex mit Innendurchmessern zwischen $2,2 \text{ cm} \leq d \leq 4,0 \text{ cm}$ zur Verfügung. Als Trägergas diente Helium. Der Druck wurde am unteren Ende des Reaktors mit einem Kapazitätsvakuummeter (MKS) oder einem Anaeroid-Absolutdruckmesser (Wallace und Tiernan) bestimmt. Der viskose Druckabfall entlang der Meßstrecke wurde berücksichtigt.

Die Radikale wurden unabhängig voneinander in Doppelsonden aus Quarz [7], die um eine Strecke von $\Delta z = 66 \text{ cm}$ gegenüber dem Nachweisort verschoben werden konnten, erzeugt. Dadurch war gewährleistet, daß bei jeder Sondenstellung dieselben Anfangskonzentrationen vorhanden waren. Die HO_2 -Radikale wurden bei einigen Messungen auch in einem Seitenarm am Reaktorhals erzeugt. Sämtliche Glasteile wurden vor dem Einbau mit 5%iger Flußsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült. Die Reaktoren wurden anschließend mit einem Halogenkohlenwasserstoffwachsfilm (Halocarbon Products, Nr. 12-00 oder 15-00) versehen, der sich bei Untersuchungen von Reaktionen des OH- und des NH_2 -Radikals bewährt hat [13, 15].

Zum Nachweis der Radikale diente ein LMR-Spektrometer mit einem Ferninfrarot-Molekülgaslaser, der transversal durch einen CO_2 -Laser gepumpt wird, als Strahlungsquelle. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus, der in [16] wiedergegebenen Anordnung ähnlich ist, ist in [17] enthalten.

Die Konzentrationen der OH- und HO_2 -Radikale konnten bei einer Wellenlänge von $\lambda = 163,0 \text{ }\mu\text{m}$ und σ -Polarisation anhand ihrer Übergänge bei Magnetfeldstärken von $H_0 = 1,45 \text{ T}$ ($^2\Pi_{1/2}$, $J'' = 1/2 \rightarrow J' = 3/2$) bzw. $H_0 = 0,23 \text{ T}$ gemessen werden [18]. Sauerstoffatome wurden bei $\lambda = 145,7 \text{ }\mu\text{m}$ und $H_0 = 0,09 \text{ T}$ nachgewiesen [19].

Die folgenden Gase mit den höchsten kommerziell erhältlichen Reinheitsgraden wurden verwendet: He (99,9999% und 99,9999%, Messer Griesheim), Ar (99,999%, Messer Griesheim), O_2 (99,998%, Messer Griesheim), H_2 (99,999%, Messer Griesheim). Helium und Argon strömten durch mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfallen. Fluor (1%ige Mischung in Helium, $[\text{O}_2]/[\text{F}_2] \leq 10^{-3}$; Messer Griesheim) wurde zur Entfernung von HF-Spuren durch eine Stickstoffkühlfalle, eine NaF-Falle und eine weitere, direkt mit den Sonden verbundene Kühlfalle geleitet. Die Gase gelangten über Monel- und Edelstahlleitungen in das Strömungssystem. Die Leckraten waren so gering, daß keine

zusätzlichen Luftverunreinigungen in die Gasströme gelangen konnten. Zur Regulierung und Messung der Volumenflüsse der Trägergase dienten geeichte Massendurchflußregler (Tylan). Der Volumenfluß des F_2 wurde durch Messung des zeitlichen Druckanstiegs in einem bekannten Volumen bestimmt.

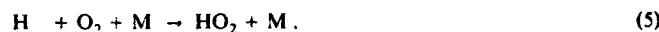
Zur Dosierung der Flüssigkeiten (H_2O , H_2O_2) dienten heliumdurchströmte thermostatisierbare Sättiger. Wasserstoffperoxid (85%ige Lösung in H_2O , Peroxid-Chemie) wurde zuvor durch Abpumpen bei Zimmertemperatur auf etwa 99 Gewichtsprozent angereichert. Es gelangte durch Leitungen aus Glas und Teflon in das Strömungssystem. Der Volumenfluß wurde durch Ausfrieren in einer vor dem System befindlichen Stickstoffkühlfalle und anschließende permanganometrische Titration bestimmt. Mehrere Male wurde das H_2O_2 auch ausgefroren und titriert, nachdem es den Reaktor bei stark herabgesetzten Strömungsgeschwindigkeiten von $v \leq 1$ m/s durchströmt hatte. Beide Verfahren lieferten übereinstimmende Ergebnisse; eine Zersetzung des H_2O_2 an der Reaktoroberfläche kann daher ausgeschlossen werden.

Zur Erzeugung der OH-Radikale diente die Reaktion

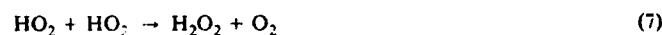


Die F-Atome wurden durch Dissoziation von molekularem Fluor in elektrodenlosen Mikrowellenentladungen, die in Quarzrohren mit eingesetzten dünnwandigen Aluminiumoxidrohren brannten, bei hoher Verdünnung in Helium ($< 0,1\%$) erhalten. Nach Optimierung der Entladungsbedingungen lassen sich Dissoziationsgrade von mehr als 99% erreichen [20]. Die Folgereaktion $\text{F} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HF}$ ist bei den verwendeten H_2O -Überschüssen von $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{F}]_0 \geq 10^3$ vernachlässigbar.

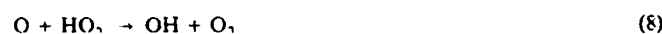
Als HO_2 -Radikalquellen dienten die Reaktionen



Bei Verwendung von Reaktion (4) war die Erzeugung von HO_2 -Radikalen in hohen Konzentrationen neben wenig H_2O_2 möglich, wenn bei niedrigen Überschußverhältnissen im Bereich $1 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{F}]_0 \leq 3,6$ gearbeitet wurde. Für Reaktionszeiten von $12 \text{ ms} \leq t \leq 40 \text{ ms}$ erfolgte ein praktisch vollständiger Umsatz der F-Atome ($[\text{F}]/[\text{F}]_0 \leq 3000$). Unter diesen Bedingungen mußten die nicht verbrauchten H_2O_2 -Konzentrationen jedoch durch rechnerische Simulation des Reaktionssystems unter Berücksichtigung der Reaktionen (4) und



mit $k_4 = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$, $k_6 = 5 \cdot 10^{13} \text{ mol}^3/\text{mol s}$ [21] und $k_7 = 1,5 \cdot 10^{11} - 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ [22] berechnet werden. Wegen des H_2O -Gehaltes des verwendeten Wasserstoffperoxids und der Sauerstoffspuren im F_2 wird über die Reaktionen (3) bzw.



ein geringer Untergrund von OH-Radikalen gebildet. Ein Großteil wird jedoch bei den in der Produktionszone vorhandenen hohen HO_2 - und H_2O_2 -Konzentrationen nach (1) und (2) wieder verbraucht. Für das Verhältnis der gebildeten Radikalkonzentrationen galt $100 \leq [\text{HO}_2]/[\text{OH}] \leq 1000$.

Die Verwendung von Reaktion (5) als Radikalquelle bietet die Möglichkeit, HO_2 bei Abwesenheit von H_2O_2 und ohne einen auf die Benutzung von F-Atomen zurückzuführenden O-Atom-Untergrund zu erzeugen. Zur Vermeidung der schnellen Folgereaktionen



und (1) wurden die Wasserstoffatome in Helium bei Drücken im Bereich $30 \text{ mbar} \leq p \leq 60 \text{ mbar}$ in einem am oberen Ende des Reaktors angesetzten Seitenarm mit überschüssigem molekularem Sauerstoff umgesetzt. Der Gasstrom gelangte dann durch Kapillaren von 2–3 mm Innendurchmesser und 1–3 cm Länge, in denen der Druck auf den im Reaktor herrschenden Wert abfiel, in das Strömungssystem. Die maxi-

mal über (5) im Reaktor erreichbare HO_2 -Konzentration betrug $[\text{HO}_2] \approx 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$; für den gleichzeitig über (9) gebildeten OH-Untergrund galt $[\text{OH}] < 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$.

Die Konzentration der in den Radikalquellen gebildeten O-Atome lag unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers von $5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$. Für H-Atome, die über die Reaktionen



und



entstehen können, wurden in Abhängigkeit von der verwendeten OH-Anfangskonzentration indirekt durch ihre Konvertierung in OH-Radikale bei Zusatz von NO_2 Konzentrationen im Bereich $3 \cdot 10^{-15} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{H}]_0 \leq 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$ gefunden.

Die Absoluteichung der gemessenen LMR-Signale des OH-Radikals erfolgte entweder über Reaktion (3) oder mit Hilfe der schnellen Titrationsreaktion $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ bei Anwesenheit eines Überschusses von H-Atomen gegenüber NO_2 . Die Eichung für HO_2 erfolgte relativ zur Empfindlichkeit für OH entweder über (2) oder über die schnelle Reaktion $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$. Direkte Bestimmungen absoluter HO_2 -Konzentrationen konnten mit Hilfe von Reaktion (4) bei Verwendung hoher H_2O_2 -Konzentrationen ausgeführt werden. Die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Empfindlichkeiten stimmen gut überein. Eine Beeinflussung der Konzentrationsmessungen durch die Druckabhängigkeit der Linienbreiten oder Diffusion der Radikale in die Laserseitenarme wurde dadurch umgangen, daß die Empfindlichkeiten jeweils unter denselben Strömungsverhältnissen wie die kinetischen Messungen und direkt anschließend an diese bestimmt wurden. Für diese Kontrollen dienten meist nur die Reaktionen (3) und (4).

Die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Reaktionen



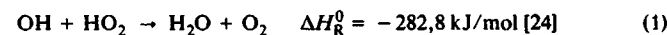
und



wurden bei Abwesenheit der Reaktanden gemessen. Für die Wandaktivitäten (siehe z. B. [23]) ergaben sich Werte von $\gamma_{\text{OH}} = (3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ bzw. $\gamma_{\text{HO}_2} = (1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$.

Ergebnisse

Die Reaktion



wurde bei Zimmertemperatur in drei verschiedenen Reaktionssystemen unter Verwendung der Radikalquellen (3) bzw. (2), (4) und (5) untersucht.

Eine wichtige Nebenreaktion bei diesen Untersuchungen ist die Reaktion



Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) wurde bei Zimmertemperatur bei Gegenwart eines großen Überschusses von H_2O_2 gegenüber OH bestimmt. Für Anfangskonzentrationen von $[\text{OH}]_0 \leq 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$ und $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg k_1 [\text{OH}]_0/k_2$ spielen die Folgereaktionen (1) und (8)–(11) keine Rolle. Die zeitliche Abnahme der OH-Konzentration erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach

$$\frac{\Delta \ln([\text{OH}]_{+\text{H}_2\text{O}_2}/[\text{OH}]_{-\text{H}_2\text{O}_2})}{\Delta t} = -k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (1)$$

bestimmt, wobei $[\text{OH}]_{+\text{H}_2\text{O}_2}$ und $[\text{OH}]_{-\text{H}_2\text{O}_2}$ die OH-Konzentrationen bei An- und Abwesenheit von H_2O_2 sind.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Alle Messungen wurden in mit Halogenkohlenwasserstoff wach beschichteten Reaktoren mit Innendurchmessern zwischen $2,2 \text{ cm} \leq d \leq 3,92 \text{ cm}$ ausgeführt. Ein Einfluß des Verhältnisses Oberfläche/Volumen konnte nicht festgestellt werden. Bei einer Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-1. Ordnung als Funktion der H_2O_2 -Konzentration

Tab. 1
Meßergebnisse für die Reaktion OH + H₂O₂ → HO₂ + H₂O

<i>p</i> [mbar]	<i>v</i> [m/s]	Reaktor- durchmesser [cm]	[OH] ₀ [mol/cm ³]	[H ₂ O ₂] [mol/cm ³]	<i>k</i> ₂ [H ₂ O ₂] ^{a)} [s ⁻¹]	<i>k</i> ₂ ^{a)} [cm ³ /mol s]	<i>k</i> ₂ [H ₂ O ₂] ^{b)} [s ⁻¹]	<i>k</i> ₂ ^{b)} [cm ³ /mol s]
2,33	10,4	3,92	9,5 · 10 ⁻¹⁴	4,0 · 10 ⁻¹²	4	1,1 · 10 ¹²	—	—
2,33	10,5	3,92	9,8 · 10 ⁻¹⁴	6,0 · 10 ⁻¹²	8	1,3 · 10 ¹²	—	—
2,12	13,4	3,00	3,1 · 10 ⁻¹³	2,1 · 10 ⁻¹¹	23	1,1 · 10 ¹²	—	—
2,21	13,0	3,00	1,9 · 10 ⁻¹³	3,0 · 10 ⁻¹¹	34	1,1 · 10 ¹²	34	1,1 · 10 ¹²
6,33	13,9	3,00	3,0 · 10 ⁻¹³	5,5 · 10 ⁻¹¹	61	1,1 · 10 ¹²	54	1,0 · 10 ¹²
5,49	18,4	2,20	4,3 · 10 ⁻¹³	8,7 · 10 ⁻¹¹	87	1,0 · 10 ¹²	81	0,9 · 10 ¹²
2,21	16,3	3,92	2,3 · 10 ⁻¹³	1,0 · 10 ⁻¹⁰	96	9,6 · 10 ¹¹	99	1,0 · 10 ¹²
2,24	26,2	3,00	3,6 · 10 ⁻¹³	1,2 · 10 ⁻¹⁰	125	1,0 · 10 ¹²	126	1,1 · 10 ¹²
2,26	41,5	3,00	3,2 · 10 ⁻¹³	2,0 · 10 ⁻¹⁰	215	1,1 · 10 ¹²	225	1,1 · 10 ¹²

^{a)} Auswertung aus der Abnahme der OH-Konzentration.^{b)} Auswertung aus dem Anstieg der HO₂-Konzentration.Tab. 2
Meßergebnisse für die Reaktion OH + HO₂ → H₂O + O₂ bei Verwendung der HO₂-Quelle (2)

<i>p</i> [mbar]	<i>v</i> [m/s]	[OH] ₀ [mol/cm ³]	[H ₂ O ₂] [mol/cm ³]	<i>k</i> ₁₁ [s ⁻¹]	[HO ₂] _g [mol/cm ³]	[OH] ^{a)} [mol/cm ³]	<i>k</i> ₁ [cm ³ /mol s]
2,19	18,4	5,2 · 10 ⁻¹²	1,1 · 10 ⁻¹¹	3	2,7 · 10 ⁻¹³	3,5 · 10 ⁻¹²	4,0 · 10 ¹³
2,05	22,6	6,3 · 10 ⁻¹²	2,8 · 10 ⁻¹¹	4	7,4 · 10 ⁻¹³	3,6 · 10 ⁻¹²	3,7 · 10 ¹³
2,01	20,8	4,1 · 10 ⁻¹²	5,0 · 10 ⁻¹¹	4	1,2 · 10 ⁻¹²	9,9 · 10 ⁻¹³	3,8 · 10 ¹³
2,11	22,6	4,1 · 10 ⁻¹²	8,0 · 10 ⁻¹¹	4	1,6 · 10 ⁻¹²	5,9 · 10 ⁻¹³	4,3 · 10 ¹³
2,23	20,3	3,2 · 10 ⁻¹²	2,1 · 10 ⁻¹¹	3	4,8 · 10 ⁻¹³	1,5 · 10 ⁻¹²	4,2 · 10 ¹³
2,30	20,3	5,3 · 10 ⁻¹²	2,1 · 10 ⁻¹¹	3	4,8 · 10 ⁻¹³	3,0 · 10 ⁻¹²	4,3 · 10 ¹³

^{a)} Bei quasistationärer HO₂-Konzentration.

erhält man eine durch den Koordinatenursprung verlaufende Gerade. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß sich die Wandaktivität für OH-Radikale bei An- und Abwesenheit von H₂O₂ nicht ändert. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich für Reaktion (2) eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_2(296\text{ K}) = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s}.$$

Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen war die Bildung der HO₂-Radikale nach Reaktion (2) stets schnell im Vergleich zu ihrem vor allem über (13) erfolgenden Verbrauch. Die Geschwindigkeitskonstante wurde daher bei einigen Messungen unter Vernachlässigung von (13) auch aus dem Anstieg der HO₂-Konzentration bei kurzen Reaktionszeiten bestimmt. Dabei ergaben sich mit den aus der [OH]-Abnahme erhaltenen Resultaten gut übereinstimmende Werte.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) ergibt sich, wie bereits in [7] beschrieben, aus der sich einstellenden quasistationären HO₂-Konzentration und der dazugehörigen OH-Konzentration [OH]^{*} im System der Reaktionen (1), (2), (12) und (13) nach

$$k_1 = \frac{k_1[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}_2]_{\text{st}}} - \frac{k_{13}}{[\text{OH}]^*}. \quad (\text{II})$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die quasistationären HO₂-Konzentrationen lagen im Bereich $2,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{HO}_2]_{\text{st}} \leq 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$. Als Mittelwert ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 4,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Unabhängig davon wurde k_1 auch aus der Summe der Differentialquotienten $d[\text{HO}_2]/dt$ und $d[\text{OH}]/dt$ bei festen Reaktionszeiten bestimmt.

Eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist bei getrennter Erzeugung der OH- und HO₂-Radikale nach (3) bzw. (4) und Gegenwart eines Überschusses von HO₂ gegenüber OH möglich. Für $[\text{HO}_2] > k_2[\text{H}_2\text{O}_2]/k_1$ erfolgt der OH-Verbrauch überwiegend nach Reaktion (1), während (2) nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Der Anteil der Wandreaktion kann bei Abwesenheit von H₂O₂ und abgeschaltetem F₂-Fluß direkt gemessen werden. Durch Zusatz von molekularem Fluor der Konzentration $[\text{F}_2] = 8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ wurde gezeigt, daß Reaktionen der OH- und HO₂-Radikale mit F₂, das durch

Rekombination der F-Atome entstehen kann, keine Rolle spielen. Die Abnahme der OH-Konzentrationen erfolgt nach

$$\frac{d \ln \left(\frac{[\text{OH}] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2}{[\text{OH}] - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HO}_2} \right)}{dt} = -k_1[\text{HO}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (\text{III})$$

$[\text{OH}] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$ und $[\text{OH}] - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HO}_2$ sind die OH-Konzentrationen bei Gegenwart bzw. Abwesenheit von H₂O₂ und HO₂. Bei Abwesenheit von HO₂ und Gegenwart von H₂O₂ wird die Abnahme der OH-Konzentration durch Gl. (I) beschrieben.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie wurden bei Drücken und bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen $2,13 \text{ mbar} \leq p \leq 6,34 \text{ mbar}$ bzw. $6,6 \text{ m/s} \leq v \leq 29,0 \text{ m/s}$ erhalten. Die Anfangskonzentrationen lagen in den Bereichen $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$ und $7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{OH}]_0 \leq 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$. Die HO₂-Konzentrationen wurden im Bereich $8,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{HO}_2] \leq 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ variiert. Sie nahmen über die Reaktionen (1), (7) und (13) entlang der Meßstrecke um $8\% \leq \Delta[\text{HO}_2]/[\text{HO}_2]_0 \leq 35\%$ ab. Die experimentellen Bedingungen wurden so gewählt, daß die OH-Konzentrationen zu jeder Reaktionszeit groß gegenüber dem in der HO₂-Quelle gebildeten OH-Untergrund waren.

In Abb. 1 sind die gemessenen OH-Konzentrationen in einer halb-logarithmischen Auftragung als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Wegen des geringfügigen Verbrauchs der HO₂-Radikale entlang der Meßstrecke erhält man für $\ln([\text{OH}] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2)/[\text{OH}] - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HO}_2$ schwach konkav gekrümmte Kurven. Aus den Steigungen und den dazugehörigen HO₂- und H₂O₂-Konzentrationen können die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (1) und (2) bestimmt werden.

Für die Reaktion (2) wurden bei formaler Auswertung nach 1. Ordnung Geschwindigkeitskonstanten zwischen $1,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s} \leq k_2^{\text{eff}} \leq 1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ erhalten. Diese Werte sind zum Teil größer als die bei den direkten Messungen erhaltenen, da Reaktion (1) wegen der verwendeten niedrigeren Überschußverhältnisse von $20 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{OH}]_0 \leq 150$ zum Verbrauch der OH-Radikale beitragen kann. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1) muß entsprechend Gl. (III) der Beitrag von Reaktion (2) berücksichtigt werden.

Tab. 3
Meßergebnisse für die Reaktion OH + HO₂ → H₂O + O₂ bei Verwendung der HO₂-Quelle (4)

p [mbar]	v [m/s]	[OH] ₀ [mol/cm ³]	[H ₂ O ₂] ₀ [mol/cm ³]	k ₂ [H ₂ O ₂] ₀ [s ⁻¹]	k ₂ ^{eff} [cm ³ /mol s]	[H ₂ O ₂] ^{a)} [mol/cm ³]	[HO ₂] ^{b)} [mol/cm ³]	k ₁ [HO ₂] ^{a)} + k ₂ [H ₂ O ₂] ^{b)} [s ⁻¹]	k ₁ [HO ₂] ^{b)} [s ⁻¹]	k ₁ [cm ³ /mol s]
6,34	6,6	3,7 · 10 ⁻¹³	8,1 · 10 ⁻¹²	13	1,6 · 10 ¹²	5,0 · 10 ⁻¹²	8,0 · 10 ⁻¹³	30	25	3,1 · 10 ¹³
2,34	10,4	1,0 · 10 ⁻¹³	3,8 · 10 ⁻¹²	5	1,3 · 10 ¹²	2,4 · 10 ⁻¹²	8,4 · 10 ⁻¹³	29	27	3,2 · 10 ¹³
2,37	8,9	1,9 · 10 ⁻¹³	6,0 · 10 ⁻¹²	6	1,0 · 10 ¹²	2,0 · 10 ⁻¹²	8,9 · 10 ⁻¹³	31	29	3,3 · 10 ¹³
2,33	10,5	1,0 · 10 ⁻¹³	6,0 · 10 ⁻¹²	8	1,3 · 10 ¹²	3,9 · 10 ⁻¹²	9,1 · 10 ⁻¹³	33	29	3,2 · 10 ¹³
6,17	12,0	7,9 · 10 ⁻¹⁴	1,2 · 10 ⁻¹¹	13	1,1 · 10 ¹²	9,7 · 10 ⁻¹²	1,0 · 10 ⁻¹²	47	37	3,7 · 10 ¹³
2,38	9,4	4,3 · 10 ⁻¹³	1,2 · 10 ⁻¹¹	18	1,5 · 10 ¹²	4,3 · 10 ⁻¹²	1,5 · 10 ⁻¹²	58	54	3,6 · 10 ¹³
2,13	13,3	3,3 · 10 ⁻¹³	2,1 · 10 ⁻¹¹	24	1,1 · 10 ¹²	1,2 · 10 ⁻¹¹	1,7 · 10 ⁻¹²	78	66	3,9 · 10 ¹³
6,03	19,6	2,3 · 10 ⁻¹³	1,3 · 10 ⁻¹¹	17	1,3 · 10 ¹²	8,7 · 10 ⁻¹²	1,8 · 10 ⁻¹²	83	74	4,1 · 10 ¹³
2,19	16,9	3,5 · 10 ⁻¹³	1,2 · 10 ⁻¹¹	14	1,2 · 10 ¹²	7,3 · 10 ⁻¹²	2,7 · 10 ⁻¹²	98	91	3,4 · 10 ¹³
6,03	19,6	4,3 · 10 ⁻¹³	2,0 · 10 ⁻¹¹	29	1,5 · 10 ¹²	1,3 · 10 ⁻¹¹	2,7 · 10 ⁻¹²	113	100	3,7 · 10 ¹³
2,14	20,6	2,9 · 10 ⁻¹³	1,5 · 10 ⁻¹¹	17	1,1 · 10 ¹²	8,6 · 10 ⁻¹²	2,8 · 10 ⁻¹²	114	105	3,8 · 10 ¹³
2,23	29,0	2,4 · 10 ⁻¹³	2,3 · 10 ⁻¹¹	27	1,2 · 10 ¹²	1,4 · 10 ⁻¹¹	3,3 · 10 ⁻¹²	125	111	3,4 · 10 ¹³

a) Berechnete Konzentration.
b) Bei mittlerer Reaktionszeit.

Tab. 4
Meßergebnisse für die Reaktion OH + HO₂ → H₂O + O₂ bei Verwendung der HO₂-Quelle (5)

p [mbar]	v [m/s]	[H ₂] [mol/cm ³]	[OH] ₀ [mol/cm ³]	[HO ₂] [mol/cm ³]	k ₁ [HO ₂] [s ⁻¹]	k ₁ [cm ³ /mol s]
6,82	10,2	9,1 · 10 ⁻¹²	3,4 · 10 ⁻¹³	3,4 · 10 ⁻¹³	14	4,1 · 10 ¹³
13,8	9,7	3,30 · 10 ⁻¹¹	3,1 · 10 ⁻¹³	6,2 · 10 ⁻¹³	23	3,7 · 10 ¹³
6,40	10,9	5,7 · 10 ⁻¹²	3,3 · 10 ⁻¹³	6,4 · 10 ⁻¹³	25	3,9 · 10 ¹³
6,08	19,0	2,74 · 10 ⁻¹¹	5,7 · 10 ⁻¹³	7,6 · 10 ⁻¹³	31	4,1 · 10 ¹³
6,36	17,3	1,3 · 10 ⁻¹⁰	3,4 · 10 ⁻¹³	1,1 · 10 ⁻¹²	45	4,1 · 10 ¹³
13,6	9,8	2,45 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹³	1,3 · 10 ⁻¹²	50	3,8 · 10 ¹³

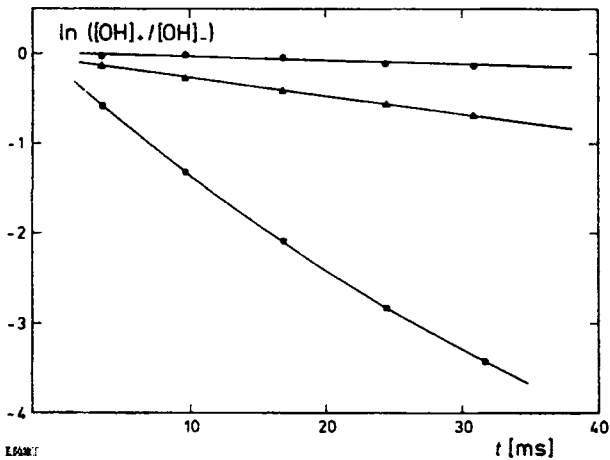


Abb. 1
Konzentrations-Zeit-Profile der OH-Radikale für Reaktion (1) bei Verwendung der HO₂-Quelle (4).

- $\ln \frac{[\text{OH}] - [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}]_0}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{HO}_2] = 0$
- ▲ $\ln \frac{[\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}] - [\text{H}_2\text{O}_2]}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$
- $\ln \frac{[\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2]}{[\text{OH}] - [\text{H}_2\text{O}_2] - [\text{HO}_2]}$ $[\text{HO}_2] = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$

Wegen des Verbrauchs des Wasserstoffperoxids in der HO₂-Produktionszone wurden die noch vorhandenen H₂O₂-Konzentrationen durch Simulation der Reaktionen (4), (6) und (7) berechnet. Sie lagen um 20% ≤ [H₂O₂]/[H₂O₂]₀ ≤ 70% unter den Anfangswerten. Mögliche Fehler wirken sich jedoch wegen des geringen Beitrags von (2) zum Verbrauch der OH-Radikale bei Gegenwart von HO₂ nur wenig auf die Ge-

schwindigkeitskonstante k₁ aus. Nach der Korrektur unter Verwendung des in dieser Arbeit bestimmten Wertes für k₂ ergab sich als Mittelwert aus den Meßdaten für Reaktion (1) eine Geschwindigkeitskonstante von k₁ (296 K) = 3,5 · 10¹² cm³/mol s.

Eine Untersuchung der Reaktion (1) bei Abwesenheit von H₂O₂ ist bei Verwendung der HO₂-Quelle (5) möglich. Die HO₂-Radikale wurden am oberen Ende des Reaktors erzeugt. Aufgrund der Rekombination an der Sondenoberfläche nimmt ihre Konzentration bei Abwesenheit von OH mit wachsendem Abstand der Zumischsonde von der Absorptionszelle geringfügig zu. Bei Gegenwart von OH-Radikalen wird dieser Effekt durch Reaktion (1) teilweise kompensiert. Die Änderung der HO₂-Konzentration entlang der Meßstrecke betrug maximal Δ[HO₂]/[HO₂]₀ = 22%. Die Abnahme der OH-Konzentration erfolgt

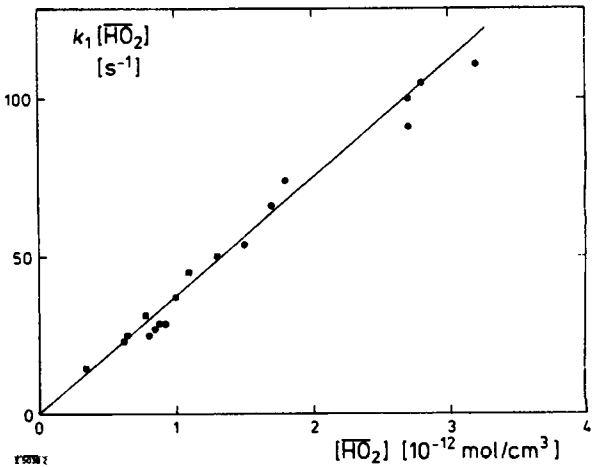


Abb. 2
Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-1. Ordnung für Reaktion (1) als Funktion der mittleren HO₂-Konzentration.
HO₂-Quellen: ● F + H₂O₂, ■ H + O₂ + M

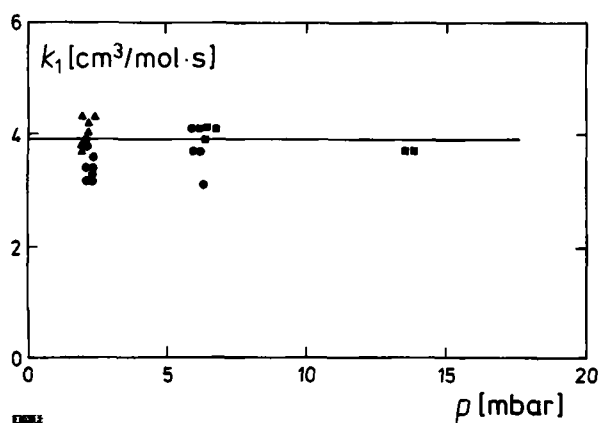


Abb. 3

Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1) in Abhängigkeit vom Druck.

HO_2 -Quellen: \blacktriangle $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$, \bullet $\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2$, \blacksquare $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$

daher im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1. Ordnung.

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Messungen wurden bei Drücken im Bereich $6 \text{ mbar} \leq p \leq 14 \text{ mbar}$ und Strömungsgeschwindigkeiten von $9,7 \text{ m/s} \leq v \leq 19 \text{ m/s}$ ausgeführt. Die mittleren HO_2 -Konzentrationen lagen zwischen $3,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{HO}_2] \leq 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$. Als Mittelwert ergibt sich für Reaktion (1) eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1 (296 \text{ K}) = 4,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$.

In Abb. 2 sind die bei Verwendung der HO_2 -Quellen (4) und (5) aus den experimentellen Daten bei mittleren Reaktionszeiten direkt erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-1. Ordnung als Funktion der mittleren HO_2 -Konzentrationen dargestellt. Man erhält eine durch den Koordinatenursprung verlaufende Gerade. Aus ihrer Steigung ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) ein Wert von $k_1 (296 \text{ K}) = 3,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Abb. 3 zeigt die aus den unkorrigierten Meßdaten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des Druckes. Im Bereich $2 \text{ mbar} \leq p \leq 14 \text{ mbar}$ kann im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit vom Druck festgestellt werden.

Diskussion

Für Reaktion (2) wurde bei Zimmertemperatur eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_2 (296 \text{ K}) = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s}$$

erhalten. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den von Keyser [12] und Kaufman et al. [13] angegebenen Daten. Die Auswertung der Meßergebnisse von Hack et al. [25] unter Berücksichtigung des richtigen Wertes für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ ergibt einen Stöchiometriefaktor von 1 und führt damit zu einem Wert für k_2 , der ebenfalls mit dem hier erhaltenen übereinstimmt [26]. Die übrigen bisherigen Messungen wurden in [13] beschrieben und sollen daher an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) ergibt sich bei gleicher Wichtung der drei angewandten Verfahren aus den unkorrigierten Meßdaten ein Wert von $k_1 = 3,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Für eine genaue Auswertung der Messungen ist eine rechnerische Simulation der einzelnen Reaktionen durch numerische Integration der Differentialgleichungssysteme erforderlich. In den Mikrowellenentladungen werden wegen des Sauerstoffgehaltes im Fluor geringe Konzentrationen von O-Atomen erzeugt. Geringere Mengen von O- oder H-Atomen können auch

über die Reaktionen (10) und (11) entstehen. Aus diesem Grunde können über (8) und (9) OH-Radikale nachgebildet werden. Hierdurch kann man bei den direkten Messungen unter Verwendung der HO_2 -Quellen (4) und (5) etwas zu niedrige Werte für die Geschwindigkeitskonstante k_1 erhalten. Der Einfluß der Reaktionen (8) und (9) wurde durch Simulation der verschiedenen Systeme untersucht. Die berücksichtigten Reaktionen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) wurden im Bereich $10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s} \leq k_1 \leq 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ variiert. Messungen ergaben für die Anfangskonzentrationen der O- und H-Atome obere Grenzen von $[\text{O}]_0 \leq 5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$ bzw. $[\text{H}]_0 \leq 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$. Für die Simulationen wurden verschiedene Werte angenommen, die unterhalb dieser Grenzen lagen. In Abb. 4 sind ein bei Verwendung von

Tab. 5

Zusammenstellung der bei der rechnerischen Simulation berücksichtigten Reaktionen

$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (1)	$k_1 = 4,0 \cdot 10^{13} \text{ a)}$	diese Arbeit
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2)	$k_2 = 1,0 \cdot 10^{12}$	diese Arbeit
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ (5)	$k_3 = 6 \cdot 10^{15}$	[24]
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (7)	$k_7 = 1,5 - 4 \cdot 10^{11} \text{ b)}$	[22]
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ (8)	$k_8 = 2 \cdot 10^{13}$	[28]
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ (9a)	$k_{9a} = 1,9 \cdot 10^{13}$	[29]
$\rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ (9b)	$k_{9b} = 8 \cdot 10^{12}$	[29]
$\rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (9c)	$k_{9c} \leq 6 \cdot 10^{11}$	[29]
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (10)	$k_{10} = 1,1 \cdot 10^{12}$	[24]
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ (11)	$k_{11} = 2,3 \cdot 10^{13}$	[24]
$\text{OH} + \text{Wand} \rightarrow \text{Produkte}$ (12)	$3 \leq k_{12} \leq 8$	diese Arbeit
$\text{HO}_2 + \text{Wand} \rightarrow \text{Produkte}$ (13)	$1 \leq k_{13} \leq 4$	diese Arbeit

a) In $\text{cm}^3/\text{mol s}$, k_5 in $\text{cm}^6/\text{mol}^2 \text{ s}$, k_{12} und k_{13} in s^{-1} .

b) Abhängig vom Gesamtdruck.

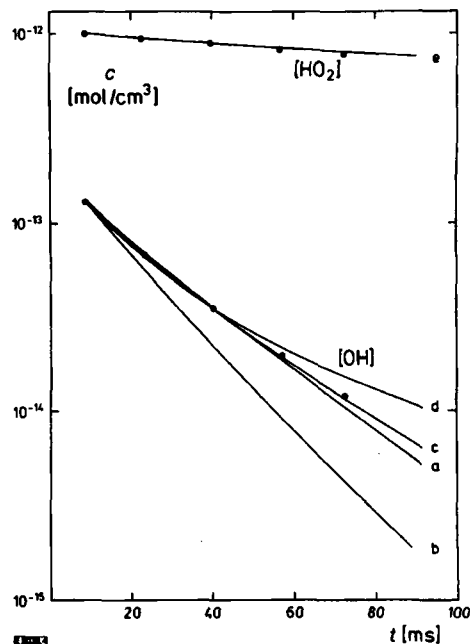


Abb. 4

Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Profile für Reaktion (1) bei Verwendung der HO_2 -Quelle (4) (vgl. Tab. 3, Messung Nr. 3). $[\text{HO}_2] = 8,9 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$.

Anfangsbedingungen der Simulation:

- (a) $[\text{O}]_0 = 0$, $k_1 = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$
- (b) $[\text{O}]_0 = 0$, $k_1 = 5,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$
- (c) $[\text{O}]_0 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$, $k_1 = 4,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$
- (d) $[\text{O}]_0 = 1 \cdot 10^{-13} \text{ mol/cm}^3$, $k_1 = 6,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$
- (e) $[\text{O}]_0 = 2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$, $k_1 = 4,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$

Reaktion (4) als HO_2 -Quelle gemessenes sowie mehrere mit verschiedenen Annahmen berechnete Konzentrations-Zeit-Profile dargestellt. Aufgrund von (8) und (9) wird der $[\text{OH}]$ -Verbrauch bei großen Reaktionszeiten verlangsamt.

Die Simulationen wurden für alle Einzelmessungen durchgeführt. Bei Verwendung der HO_2 -Quelle (4) ergab sich die beste Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Konzentrations-Zeit-Profile für Geschwindigkeitskonstanten von im Mittel $k_1 = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ und Annahme von O- oder H-Anfangskonzentrationen im Bereich $2 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3 \leq [\text{O}]_0 + [\text{H}]_0 \leq 7 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3$. Für die unter Benutzung der Reaktion (5) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergaben die Simulationen denselben Wert wie die direkte Auswertung.

Werte von $k_1 > 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ können ausgeschlossen werden, da selbst für Atomkonzentrationen, die wesentlich über den gemessenen Grenzen lagen, nur noch eine schlechte Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Profile erreicht werden konnte.

Aus den Messungen der quasistationären HO_2 -Konzentrationen ergibt sich in der vorliegenden Arbeit eine obere Grenze für k_1 , da eine Berücksichtigung eventuell vorhandener O- oder H-Atome den angegebenen Wert vermindern würde. Dementsprechend ergaben die Simulationen Geschwindigkeitskonstanten, die um 5 – 15% unter den direkt aus den Meßdaten erhaltenen liegen.

Faßt man die Ergebnisse der Rechnungen zusammen, so erhält man für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) bei Zimmertemperatur einen Wert von

$k_1(296 \text{ K}) = (4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}.$

Der angegebene maximale Fehler schließt mögliche systematische Fehler bei den Eichungen oder durch die Anwesenheit geringer O- oder H-Atomkonzentrationen und Unsicherheiten der berechneten H_2O_2 -Konzentrationen ein.

In einer früheren Arbeit wurde Reaktion (1) von Hack et al. ebenfalls in einem Strömungssystem mit Hilfe der LMR zum Nachweis von OH- und HO_2 -Radikalen untersucht [7, 27]. Als OH-Quelle diente Reaktion (3). Im System der Reaktionen (1),

(2), (12) und (13) ergab die Messung der quasistationären HO_2 -Konzentrationen Geschwindigkeitskonstanten im Bereich $0,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s} \leq k_1 \leq 2,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Zur Auswertung wurde in Gl. (II) für k_2 der Wert eingesetzt, der sich aus der im Experiment selbst oder zuvor bei erhöhter H_2O_2 -Konzentration gemessenen $[\text{OH}]$ -Abnahme ergab.

In weiteren Messungen wurde die Geschwindigkeitskonstante aus der zeitlichen Abnahme der OH-Konzentration bei Gegenwart eines Überschusses von HO_2 -Radikalen, die über (4) erzeugt wurden, bestimmt. Die OH-Radikale wurden entweder getrennt in einer Doppelsonde oder in der HO_2 -Quelle als Nebenprodukt gebildet. Nach einer Korrektur für den Anteil der Reaktion (2) am Verbrauch der OH-Radikale, die zum Teil direkt gemessen, sonst aber aus der bekannten H_2O_2 -Konzentration berechnet wurde, ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstante Werte von $1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s} \leq k_1 \leq 2,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$.

Diese Werte liegen etwas niedriger als die in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. Die früheren Untersuchungen wurden in Strömungssystemen als Glas und Quarz ausgeführt. Heterogene Reaktionen an den Oberflächen kommen jedoch als Ursache der Diskrepanz kaum in Betracht, da sie in der Regel zu noch höheren Geschwindigkeitskonstanten führen würden [13]. Zu niedrige Geschwindigkeitskonstanten können sowohl für Reaktion (1) als auch für (2) erhalten werden, wenn es im Verlauf des Reaktionsgeschehens zu einer Nachbildung von OH-Radikalen kommt. Das Fluor wurde in den früheren Untersuchungen durch Verbindungen, die kurze Stücke Teflonschlauch enthielten, ins System eingeleitet. Im Zusammenhang mit anderen Messungen wurde gefunden, daß der verwendete Teflonschlauch in geringem Umfang luftdurchlässig ist. Dadurch entstehen in der Entladung mehr O-Atome, als dem Sauerstoffgehalt des Fluors entspricht. Ihre Konzentration war so gering, daß sie mit den damals verfügbaren Nachweismethoden nicht gefunden werden konnten. Dennoch reicht diese O-Atomkonzentration – wie Rechnungen zeigen – aus, die Ergebnisse der Messungen in der beschriebenen Weise zu beeinflussen.

Tab. 6
Ergebnisse der bisherigen Messungen von k_1

k_1 [$\text{cm}^3/\text{mol s}$]	Gesamtdruck [mbar]	Methode	Literatur
$(3,1 \pm 1,0) \cdot 10^{13}$	2 – 4	Strömungssystem/LMR (OH , HO_2)	Thrush et al. [4, 5]
$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{13}$	1,4 – 3,1	Strömungssystem/LMR (OH , HO_2)	Hack et al. [7]
$1,2 \cdot 10^{13} - 1,8 \cdot 10^{13}$	2,8 – 5	Strömungssystem/Resonanzfluoreszenz (OH)	Chang, Kaufman [6]
$(4,0 \pm 1,4) \cdot 10^{13}$	2 – 14	Strömungssystem/LMR (O , OH , HO_2)	diese Arbeit
$(7,0 \pm 1,5) \cdot 10^{13}$	1000	Blitzlichtphotolyse/Absorptionsspektroskopie (OH , HO_2)	Hochanadel et al. [8, 9]
$9,6 \cdot 10^{13}$	930	Stationäre Photolyse/Absorptionsspektroskopie (O_3)	DeMore, Tschuikow-Roux [2]
$7 \cdot 10^{13} - 8 \cdot 10^{13}$	1000	Stationäre Photolyse/Absorptionsspektroskopie (O_3)	DeMore [3]
$(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{13}$	1600	Pulsradiolyse/Absorptionsspektroskopie (OH , HO_2)	Lii et al. [10]
$\left(\begin{smallmatrix} 3,7 & + 2,4 \\ & - 1,2 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{13}$	1000	modulierte Photolyse/Absorptionsspektroskopie (OH , HO_2)	Burrows, Cox Derwent [11]

Zum Nachweis dieses Effektes wurden in den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen entsprechende Stücke Teflonschlauch in die Fluorzuleitung eingesetzt. Dabei stieg die Konzentration der in der HO_2 -Produktionszone erzeugten OH-Radikale verglichen mit der Versuchsanordnung ohne diesen Schlauch an. Die früher erhaltenen Ergebnisse konnten reproduziert werden. Die rechnerische Berücksichtigung der O-Atomkonzentration führte zu einer mit den hier vorgelegten Messungen konsistenten Beschreibung der Reaktionssysteme.

Die bisherigen Messungen der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (1) bei Zimmertemperatur sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die meisten Ergebnisse wurden mit Hilfe von indirekten Verfahren in teilweise sehr komplexen Reaktionssystemen erhalten.

Messungen in Strömungssystemen bei Drücken von $p \leq 5$ mbar stammen von Thrush et al. [4, 5] sowie Chang und Kaufman [6]. Thrush et al. bestimmten k_1 relativ zur Geschwindigkeitskonstante k_2 , für die sie einen Wert von $k_2 = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ zugrunde legten, durch Messung der quasistationären OH- und HO_2 -Konzentrationen im System der Reaktionen (1) und (2) zu $k_1 = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Bei Verwendung der neuen Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (2) ändert sich dieser Wert. Chang und Kaufman erzeugten OH- und HO_2 -Radikale über die Reaktionen $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ bzw. $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$. Sie bestimmten k_1 durch rechnerische Simulation der mit Hilfe der OH-Resonanzfluoreszenz gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile, wobei sie die HO_2 -Konzentrationen indirekt durch Konvertierung in OH bei Zusatz von NO bestimmten. Für die Geschwindigkeitskonstante erhielten sie einen wahrscheinlichen Wert von $k_1 = 1,2 \cdot 10^{13} - 1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$ und eine obere Grenze von $k_1 \leq 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$.

Für die Untersuchungen bei Atmosphärendruck wurden die Radikale von DeMore [2, 3] durch stationäre Photolyse, Hochanadel et al. [8, 9] durch Blitzlichtphotolyse und Lii et al. [10] durch Pulsradiolyse von $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ - sowie von Cox et al. [11] durch modulierte Photolyse von $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{O}_3$ -Mischungen bei Zusatz von He, Ar oder N_2 als Inertgasen erzeugt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde entweder durch Computersimulation der mit Hilfe der UV-Absorptionsspektroskopie gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile für OH- und HO_2 -Radikale [8–11] oder durch Messung der stationären O_3 -Konzentrationen [2, 3] in komplizierten Reaktionssystemen bestimmt. Der von Cox et al. erhaltene Wert von $k_1 = 3,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mol s}$, von dem wir während der Vorbereitung des Manuskripts Kenntnis erhielten, befindet sich mit dem in dieser Arbeit gemessenen in guter Übereinstimmung. Die übrigen Ergebnisse liegen etwas höher. Eine Druckabhängigkeit von k_1 erscheint aufgrund der hier vorgelegten Daten und der Messungen von Cox et al. wenig

wahrscheinlich. Weitere Untersuchungen zur endgültigen Klärung dieser Frage sind im Gange.

Herrn Dr. W. Hack danken wir für viele Diskussionen. Die Simulationen wurden auf der Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen ausgeführt.

Literatur

- [1] P. J. Crutzen und C. J. Howard, *Pageoph* 116, 497 (1978).
- [2] W. B. DeMore und E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.* 78, 1447 (1974).
- [3] W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.* 83, 1113 (1979).
- [4] J. P. Burrows, G. W. Harris und B. A. Thrush, *Nature* 267, 233 (1977).
- [5] J. P. Burrows, D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush und J. P. T. Wilkinson, *Proc. R. Soc. A* 368, 463 (1979).
- [6] J. S. Chang und F. Kaufman, *J. Phys. Chem.* 82, 1683 (1978).
- [7] W. Hack, A. W. Preuss und H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1167 (1978).
- [8] C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley und P. J. Ogren, *J. Chem. Phys.* 56, 4426 (1972).
- [9] C. J. Hochanadel, T. J. Sworski und P. J. Ogren, *J. Phys. Chem.* 84, 3274 (1980).
- [10] R.-R. Lii, R. A. Gorse, M. C. Sauer und S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 84, 819 (1980).
- [11] J. P. Burrows, R. A. Cox und R. G. Derwent, *J. Photochem.* 16, 147 (1981).
- [12] L. F. Keyser, *J. Phys. Chem.* 84, 1659 (1980).
- [13] U. C. Sridharan, B. Reimann und F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* 73, 1286 (1980).
- [14] F. Temps und H. Gg. Wagner, *MPI f. Strömungsforschung, Bericht* 18A/1980.
- [15] W. Hack und O. Horie, private Mitteilung, 1980.
- [16] K. M. Evenson, D. A. Jennings, F. R. Petersen, J. A. Mucha, J. J. Jiménez, R. M. Charlton und C. J. Howard, *IEEE J. Quantum Electron.* 13, 442 (1977).
- [17] A. W. Preuss, F. Temps und H. Gg. Wagner, *MPI f. Strömungsforschung, Bericht* 18/1980.
- [18] R. M. Stimpfle, R. A. Perry und C. J. Howard, *J. Chem. Phys.* 71, 5183 (1979).
- [19] P. B. Davies, B. J. Handy, E. K. Murray Lloyd und D. R. Smith, *J. Chem. Phys.* 68, 1135 (1978).
- [20] C. Zetzsch, Dissertation, Göttingen 1971.
- [21] C. D. Walther, Dissertation, Göttingen 1981.
- [22] B. A. Thrush und J. P. T. Wilkinson, *Chem. Phys. Lett.* 66, 441 (1979).
- [23] F. Kaufman, *Prog. React. Kinet.* 1, 12 (1961).
- [24] D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe und R. T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9, 295 (1980).
- [25] W. Hack, K. Hoyer mann und H. Gg. Wagner, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* 1, 329 (1975).
- [26] W. Hack, A. W. Preuss, F. Temps, H. Gg. Wagner und K. Hoyer mann, *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 851 (1980).
- [27] A. Preuss, *MPI f. Strömungsforschung, Bericht* 10/1978.
- [28] W. Hack, A. W. Preuss, F. Temps und H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 1275 (1979).
- [29] W. Hack, A. W. Preuss, H. Gg. Wagner und K. Hoyer mann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 212 (1979).

(Eingegangen am 18. August 1981)

E 5038