

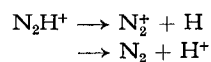
trischen Kräften (Ion-induzierter Dipol) zwischen den Stoßpartnern Rechnung trägt, welche bei hohen Energien praktisch vernachlässigt werden können. Aber auch bei diesen Versuchen kann die thermische Rotation der Wasserstoffmolekeln im Stoßraum eine Bandenverschiebung zu höheren Geschwindigkeiten und Verbreiterung hervorrufen, so daß es wieder verfrüht erscheint, auf Details im Stoßmechanismus zu schließen.

Zusammenfassend läßt sich gegenwärtig aus allen diesen Versuchen schließen, daß das Abstreifmodell erstaunlich gut auch bei Energien von wenigen eV den Stoßvorgang beschreibt. Es sind jedoch noch weitere Messungen erforderlich, um den Einfluß der Temperaturbewegung der Molekeln im Stoßraum endgültig zu klären. Versuche mit einem tiefgeköhlten Stoßraum werden gegenwärtig in unserem Laboratorium vorbereitet.

Massenanalyse der Produktionen bei höheren Ionenenergien

Im Falle der Reaktion des N_2^+ mit H_2 und ähnlichen Reaktionen von CO^+ mit H_2 und D_2 war früher beobachtet worden, daß im Geschwindigkeitsspektrum die Bande des Produktions selbst dann noch nachzuweisen war, wenn die kinetische Energie im Schwerpunktsystem die Bindungsenergie des Ions bei weitem übertraf [3]. Als Mangel erwies sich damals das Fehlen der Massenanalyse der Produktionen. Denn es konnte nicht entschieden werden, ob die Bande durch stabile N_2H^+ -Ionen hervorgerufen wird oder ob solche Ionen mit überschüssiger Energie zunächst bei dem Stoßvorgang entstehen und sofort dissoziieren, so daß man

ihre mit der gleichen Geschwindigkeit fliegenden Fragmentionen



registriert. Bei Wiederholung dieser Experimente mit dem nachgeschalteten Massenspektrometer wurde gefunden, daß die N_2H^+ -Ionen tatsächlich stabil sind und bis zum Ionenauffänger der Apparatur gelangen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- [1] A. Henglein, K. Lacmann und G. Jacobs, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 279 (1965).
- [2] K. Lacmann und A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 286 (1965).
- [3] K. Lacmann und A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 292 (1965).
- [4] A. Henglein, K. Lacmann und B. Knoll, J. chem. Physics 43, 1048 (1965).
- [5] A. Henglein, in „Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase“, Advances in Chemistry Series, Amer. chem. Soc. Vol. 58, 63 (1966).
- [6] J. B. Homer, R. S. Lehrle, J. C. Robb und D. W. Thomas, Nature [London] 202, 795 (1964).
- [7] D. P. Stevenson und D. O. Schissler, J. chem. Physics 29, 282 (1958).
- [8] F. S. Klein und L. Friedman, J. chem. Physics 41, 1789 (1964).
- [9] M. A. Berta, B. Y. Ellis und W. S. Koski, in „Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase“, Advances in Chemistry Series, Amer. chem. Soc. Vol. 58, 80 (1966).
- [10] L. D. Doverspike, R. L. Champion und T. L. Bailey, J. chem. Physics 45, 4385 (1966).
- [11] Z. Herman, J. D. Kerstetter, T. L. Rose und R. Wolfgang, J. chem. Physics, im Druck. E 1161

Zur Reaktion $O + H_2 \rightarrow OH + H$

Von K. HOYERMANN, H. Gg. WAGNER und J. WOLFRUM

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bochum und Göttingen

(Eingegangen am 28. März 1967)

Die Reaktion $O + H_2 \xrightarrow{k_1} OH + H$ wurde in einem Strömungssystem zwischen 373 und 478 °K mit einem ESR- und einem Massenspektrometer untersucht. Dazu wurden die Nachweisempfindlichkeiten von H- und O-Atomen mit der ESR bestimmt, wodurch die vorteilhafte gleichzeitige Messung der H- und O-Atome möglich war.

Im Temperaturbereich zwischen 373 und 478 °K kann die Geschwindigkeitskonstante k_1 dargestellt werden durch

$$k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp \left(- \frac{9400 \text{ cal/mol}}{RT} \right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right].$$

The reaction $O + H_2 \xrightarrow{k_1} OH + H$ has been investigated in a flow system between 373 °K and 478 °K using an ESR- and a mass spectrometer. The sensitivity of detection of H- and O-atoms using ESR was determined, and the simultaneous determination of the H- and O-atoms was possible.

In the temperature range from 373 to 478 °K the velocity constant k_1 is given by

$$k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp \left(- \frac{9400 \text{ cal/mole}}{RT} \right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right].$$

Einleitung

Die Reaktion $O + H_2 \rightarrow OH + H$ spielt in der Knallgasreaktion und auch in anderen Oxydationsreaktionen eine Rolle. Es hat daher nicht an Bemühungen gefehlt, ihre Geschwindigkeit möglichst genau zu bestimmen. Solange man die Reaktionsgeschwindigkeiten aus Flammen oder Explosionsgrenzen bestimmt, können Störungen durch andere Reaktionen nur schwer vermieden werden [1]. Erfolgversprechender sind deshalb Messungen, bei denen Sauerstoffatome und Wasserstoffmoleküle als Ausgangssubstanzen gewählt werden [2–5]. Während Wong und Potter [5] auf diesem Wege in einem Rührreaktor („stirred-reactor“) – bedingt durch starke Schwankungen der Empfindlichkeit ihres Massenspektrometers – nur eine geringe Genauigkeit erreichen konnten, sind die Werte von Clyne und Thrush [4] übersichtlicher und mit größerer Genauigkeit gewonnen. Ein Nachteil ihrer Anordnung (Photometrie in einem Strömungssystem) ist jedoch, daß es nicht möglich war, neben dem Verbrauch der O-Atome auch die Zunahme der H-Atome während der Reaktion zu verfolgen, da unter diesen Bedingungen eine sichere Zuordnung von H-Atomkonzentration und Lichtintensität nicht mehr möglich ist.

Wir untersuchten die Reaktion $O + H_2 \rightarrow OH + H$ in einem Strömungssystem bei verschiedenen Temperaturen, indem wir gleichzeitig die O- und H-Atome mit einem Elektronen-Spin-Resonanz-(ESR)-Spektrometer und die stabilen Produkte mit einem Massenspektrometer bestimmten.

Apparatives

Die Apparatur unterscheidet sich nicht wesentlich vom früheren Versuchsaufbau [6]. Er ist in Abb. 1 dargestellt. Das Strömungssystem besteht aus Pyrex, nur für den oberen

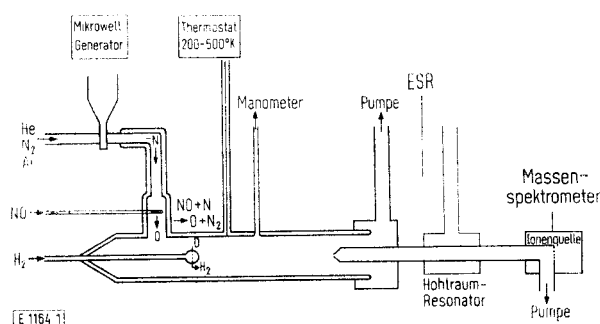


Abb. 1
Versuchsaufbau

Seitenraum wurde ein Quarzrohr von 12 mm Innendurchmesser verwandt. Hier gelangt N_2 mit einem hohen Anteil von He oder Ar in eine elektrodlose Mikrowellenentladung. Damit führt man an definierter Stelle konstante Energien zu, so daß man eine gleichbleibende Ausbeute von N-Atomen erhält, die dann quantitativ mit genau dosierten NO-Mengen zu $N_2 + O$ reagieren. Eine hier nur angedeutete, mehrfache Schleife sorgt für eine ausreichende Zahl von Wandstößen zur Desaktivierung angeregter Atome und Moleküle [7] und

für den Temperatenausgleich nach der Entladung. Außerdem trennt sie Entladungsraum und NO-Einlaß räumlich so voneinander, daß keine störenden photochemischen Effekte auftreten können [8]. Dann gelangt das Gasgemisch ($He, Ar, N_2 + O$) in das eigentliche Reaktionsrohr. Die Abweichungen der Gastemperatur – kontrolliert mit einem Platin-Widerstands-Thermometer mit Pyrexüberzug – von der mit Hilfe des Thermostaten in dem Bereich von 200–500 °K vorgegebenen Temperatur betragen weniger als 1 °C. An der Stelle D wird H_2 durch einen beweglichen, kugelförmigen Einlaß (8 Löcher; 0,5 mm Durchmesser) senkrecht zur Strömungsrichtung so zugesetzt, daß die Mischung – kontrolliert mit dem Massenspektrometer – innerhalb 1 ms erfolgt. Es wurde darauf geachtet, daß die Strömung im Meßbereich so verlief, daß die Zeitachse sauber definiert ist. Durch den relativ hohen Druck (5–15 Torr) und die hohe Strömungsgeschwindigkeit werden die Längsdiffusion und durch die Begrenzung des Abstandes zwischen Mischstelle und Meßstelle, so daß Querdiffusion von der Wand her nicht stört, der Wandeinfluß weitgehend eliminiert. Aus dem Reaktionsgemisch wurden Proben mit einer besonderen Sonde auf 0,1 Torr gebracht (womit die Folgeschritte unterbrochen werden) und schnell durch den Hohlraumresonator der ESR gesaugt. Hier können O- und H-Atome gleichzeitig registriert werden. Anschließend gelangt das Gemisch zur Analyse durch einen kontinuierlichen Einlaß in ein empfindliches Massenspektrometer (MAT CH 4). Die Dosierung der nichtaggressiven Gase N_2, He, Ar, H_2 erfolgte über geeichte Kapillarströmungsmesser. Die Mengen der aggressiven Gase NO und NO_2 werden grob mit einem Rotameter eingestellt, anschließend jedoch über den Druckanstieg – gemessen mit einem Membranmanometer (MAT) – in einem geeichten Volumen genau gemessen. Da der gesamte Raum thermostatisiert war, konnten alle Durchflußmengen auf 1% genau bestimmt und konstant gehalten werden.

Messungen

1. Eichfaktoren der Atome O, H in der ESR

Für die Auswertung unserer Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von $O + H_2$ kommt es entscheidend darauf an, die ESR-Linienstärken der H- und O-Atome genau zu kennen. Die nochmalige Bestimmung erwies sich trotz der beiden bisher erschienenen Arbeiten [9, 10] als notwendig.

Dies ist für O-Atome mit unserer Anordnung relativ leicht: Sauerstoffatome – erzeugt durch Titration $N(^4S) + NO(^2\Pi) \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^3P)$ [11] – werden bei einer Modulationsamplitude bestimmt, die ein maximales ESR-Signal liefert, aber die Feinstruktur noch nicht auflöst. Aus der genauen NO-Menge und der anschließenden Messung der F-O₂-Linie in reinem O₂ folgt für die relative Empfindlichkeit gegen F-O₂ der Wert $Q_0 = 3,7 \cdot 10^{-2}$.

Bei der Feststellung der H-Atom-Empfindlichkeit aus der Titration der H-Atome mit NO_2 tauchen in der Literatur zwei Schwierigkeiten auf. Einmal ergab die Titrationskurve (H-Atome gegen zugesetzte NO_2 -Menge) keine Gerade, wie es erwartet wird [10] – bei kleinen H-Atom-Mengen und großen NO_2 -Mengen war ein noch relativ großes H-Atom-Signal festzustellen – zum anderen wurde für die Stöchiometrie $NO_2/H = 1 \dots 1,5$ angenommen [12, 13]. Da wir vermuteten, daß bei Westenberg, de Haas [10] die H-Atom-Linien noch gesättigt waren und diese Sätti-

gung mit zunehmender NO_2 -Menge – also auch größerer NO -Menge – aufgehoben wurde, setzten wir einem bekannten Gemisch von H , H_2 , He , Ar entsprechende NO -Mengen zu. Dabei fanden wir eine Zunahme des H -Atom-Signals mit steigender NO -Menge. Da die Reaktion $H + NO + M$ [14], die bei unseren Bedingungen jedoch keine wesentliche Rolle spielen kann, höchstens zu einer Abnahme der H -Atom-Menge führen könnte, müssen wir bei der Interpretation die Sättigung heranziehen. Deshalb setzten wir bei der Titration von H mit NO_2 etwa 1% O_2 zu, der bekanntlich die Sättigung stark herabsetzt und hier nicht in die Reaktion eingreifen kann. Die so erhaltene Titrationskurve ist in Abb. 2 gezeigt. Sie entspricht der theoretischen Forderung.

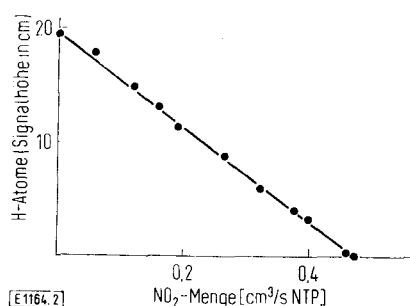
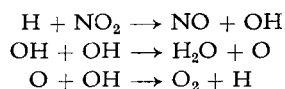


Abb. 2

Änderung der H -Atomkonzentration in Abhängigkeit von der zugesetzten NO_2 -Menge. Druck: 6,4 Torr, Temperatur 303 °K, Reaktionszeit: 8 ms, He -Menge: 33,7 cm³/sec NTP

Die Feststellung der Stöchiometrie der Umsetzung von H mit NO_2 ist mit dem nachgeschalteten Massenspektrometer möglich. Die festgestellte relative Abnahme der H_2 -Konzentration – verbraucht als 2 H zu H_2O – bei der Reaktion gegenüber der Ausgangskonzentration kann in den Molenbruch der H -Atome umgerechnet und die NO_2 -Menge am gut definierten Titrationspunkt genau gemessen werden. Es ergibt sich für $NO_2/H = 1,49$. Folgender Mechanismus ist möglich



und würde die neben dem H_2 -Verbrauch ebenfalls gemessene NO - und H_2O -Zunahme erklären (0,1 mol-% NO und H_2O konnten sicher quantitativ bestimmt werden.)

Die ESR-Empfindlichkeit für H -Atome (1 Linie) gegen O_2 (F-Linie) ergibt sich zu $Q_H = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

2. Messung von $O + H_2$

Bei einem Überschuß von 5–20% H_2 gegen 0,5% O -Atome und Drucken von 5–15 Torr werden nun die Abnahme der O -Atome und die Zunahme der H -Atome während der Reaktion z. B. durch Verschieben der Einlaßdüse D mit der ESR bestimmt und gleichzeitig mit dem Massenspektrometer die stabilen Produkte verfolgt. Mit den vorher bestimmten Empfind-

lichkeiten für H - und O -Atome finden wir, bei Beachtung der oben genannten Vorsichtsmaßnahmen, daß die absolute Abnahme der O -Atome gleich ist der Zunahme der H -Atome (Abb. 3).

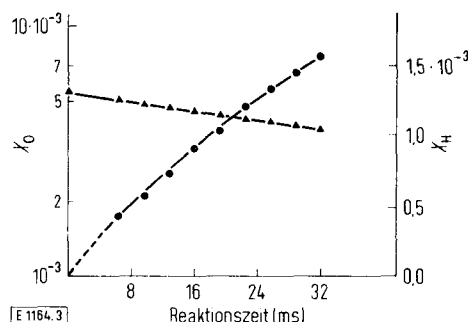


Abb. 3

Änderung der O - und H -Atomkonzentration mit der Reaktionszeit. Δ = O -Atome; \bullet = H -Atome; x_O , x_H = Molenbrüche von O - und H -Atomen. Druck: 9,0 Torr, Temperatur: 373 °K

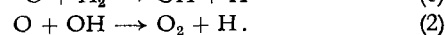
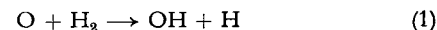
Die Analysen mit dem Massenspektrometer ergeben, daß auf der Meßstrecke kein Wasser oder andere Produkte als H_2 und O_2 gebildet und abgesaugt werden. Dadurch ist eine empfindliche Prüfung der Massenbilanz möglich; denn dann müssen die eingesetzten Mengen von O (rekombiniert zu $1/2 O_2$) und H_2 ohne Reaktion gleich der während der Reaktion entstandenen Mengen O_2 und H_2 (aus Rekombination) sein. Das war im Rahmen der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers von besser als $\pm 2\%$ für H_2 und für O_2 auch während der ganzen Reaktion der Fall. Mit diesen drei Feststellungen

$$1. -\frac{d[O]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} \pm 2\%,$$

2. keine nachweisbare Wasserbildung usw.,

3. Massenbilanz für O_2 und H_2 gut erfüllt,

ist, wie man sich leicht überlegt, nur der schon früher ausführlich diskutierte Mechanismus [4] möglich.



Dabei sind die Messungen mit dem Massenspektrometer zwei wesentliche Konsistenzprüfungen des Reaktionsschemas. Die Auswertung nach der Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktion (1) erfolgt, da Reaktion (2), wie man aus diesen Messungen und aus Literaturwerten schließen kann unter den hier angewandten Bedingungen sehr viel schneller als Gleichung (1) ist, nach

$$-\frac{d[O]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = 2k_1[O][H_2].$$

Die genaue Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zu einer Abnahme der O -Atome um 20% sicher über

$$-\frac{d \ln [O]}{dt} = 2k_1[H_2]$$

vorzunehmen.

Bei sehr kleinem O-Verbrauch – also niedrigen Temperaturen – ist der Anstieg der H-Atome sehr viel empfindlicher zu registrieren als der O-Atom-Verbrauch. Deshalb wurde hier genauer nach der Formel

$$\frac{d[H]}{dt} \cdot \frac{1}{[O]} = 2k_1[H_2]$$

ausgewertet, was erst durch die vorher sorgfältig bestimmten ESR-Empfindlichkeiten der Atome möglich wurde (siehe Abb. 3).

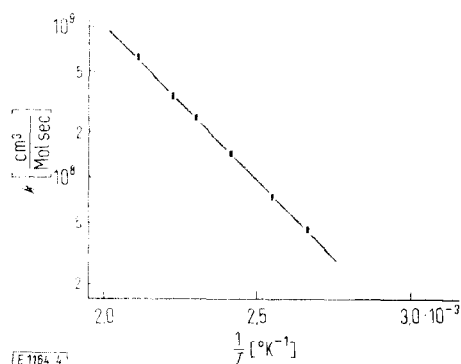


Abb. 4

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1

In Abb. 4 sind die bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 aufgetragen. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von mehreren Monaten wiederholt. Die Größe der Meßpunkte stellt den Schwankungsbereich der zu verschiedenen Zeiten unter variierten Bedingungen bei einer Temperatur erhaltenen Meßergebnisse dar.

Approximiert man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen durch einen Arrhenius-Ausdruck, dann ergibt sich für Temperaturen zwischen 373 und 478 °K

$$k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp \left(- \frac{9400 \text{ cal/mol}}{RT} \right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right].$$

Der Fehler beträgt, bezogen auf die scheinbare Aktivierungsenergie $\pm 0,15 \text{ kcal/mol}$.

Die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von Clyne und Thrush [4] gefundenen ist gut. Größere Abweichungen ergeben sich zu der von Wong und Potter angegebenen Geschwindigkeitskonstanten, doch liegen deren gemittelte Absolutwerte im entsprechenden Temperaturbereich nur um etwa 20% höher.

Extrapoliert man die Reaktionsgeschwindigkeit mit obigem Ausdruck auf 1000 °K, so stimmt der Wert mit Daten, die unabhängig aus Knallgas-Niederdruckflammen erhalten wurden, auf besser als einen Faktor zwei überein [15].

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. W. Jost für sein Interesse an dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte.

Literatur

- [1] W. Jost (Herausgeber), *Low Temperature Oxidation*, Gordon and Breach, New York 1965, p. 44.
- [2] P. Harreck und U. Kopsch, *Z. physik. Chem. B* **12**, 327 (1931).
- [3] F. Kaufman, *J. chem. Physics* **28**, 352 (1958).
- [4] M. A. A. Clyne und B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **275**, 544 (1963).
- [5] E. L. Wong und A. E. Potter, *J. chem. Physics* **39**, 2211 (1963); *J. chem. Physics* **43**, 3371 (1965).
- [6] K. H. Hoyer mann, H. Gg. Wagner und J. Wolfrum, *Z. physik. Chem.* (im Druck).
- [7] J. E. Morgan und H. J. Schiff, *Canad. J. Chem.* **41**, 903 (1963).
- [8] H. Gesser und S. Hussain, *Nature [London]* **201**, 290 (1964).
- [9] A. A. Westenberg und N. de Haas, *J. chem. Physics* **40**, 3087 (1964).
- [10] A. A. Westenberg und N. de Haas, *J. chem. Physics* **43**, 1550 (1965).
- [11] G. B. Kistiakowsky und G. B. Volpi, *J. chem. Physics* **27**, 1141 (1957).
- [12] M. A. A. Clyne und B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2176 (1961).
- [13] L. F. Phillips und H. J. Schiff, *J. chem. Physics* **37**, 1233 (1962).
- [14] M. A. A. Clyne und B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1305 (1961).
- [15] H. Eberius (private Mitteilung).