

## DIE KINETIK DER DURCH SF<sub>5</sub>O RADIKALE SENSIBILISIERTEN CO-OXYDATION

M. FELIZ und H. J. SCHUMACHER

INIFTA, Sucursal 4, Cas. de Correo 16, La Plata (Argentina)

(Eingegangen am 28. Mai 1980; in revidierten Form am 8. September 1980)

### Zusammenfassung

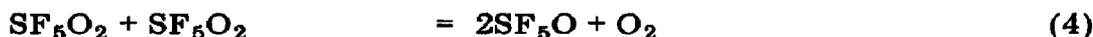
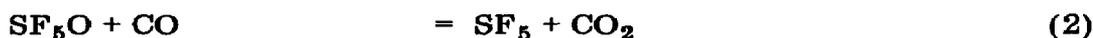
Die Kinetik der durch SF<sub>5</sub>O Radikale sensibilisierten CO<sub>2</sub> Bildung wird zwischen 3 und 49 °C untersucht.

Bei Temperaturen oberhalb von 30 °C und in Gegenwart von CO-Drucken grösser als 15 und O<sub>2</sub> Drucken grösser als 50 Torr kann die Quantenausbeute  $\Phi - 2$  der sensibilisierten CO<sub>2</sub> Bildung durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\Phi - 2 = k[\text{O}_2] \quad (I)$$

$k$  hat einen negativen Temperaturkoeffizienten von 1,81 entsprechend einer scheinbaren Aktivierungsenergie von  $E = -11,5 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Die Ergebnisse können durch folgenden Mechanismus wiedergegeben werden:



Weder S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> noch SF<sub>5</sub>OSF<sub>5</sub> werden in messbaren Mengen gebildet. Mit

$$\frac{k_3}{k_6} [\text{O}_2] \gg \frac{1}{4k_3'} I_{\text{abs}}(\Phi - 1)^2$$

führt der Mechanismus zu der Gleichung

$$\Phi - 2 = \frac{2k_2k_4}{k_3 \cdot k_6} [\text{O}_2] \quad k = \frac{2k_2k_4}{k_3 \cdot k_6}$$

Mit  $E_2 = E_6 \approx 0$  und  $E_4 = 2 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  ergibt sich:  $E_3 = 13,5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Bei Temperaturen unterhalb von 25 °C und in mit sinkender Temperatur stark ansteigendem Masse treten Abweichungen von Gl. (I) auf. Ein

beschleunigender Einfluss von CO wird beobachtet während der des O<sub>2</sub> abnimmt. Es kann dies durch die Bildung grösserer Mengen von SF<sub>5</sub>O<sub>3</sub>SF<sub>5</sub> erklärt werden.

### Summary

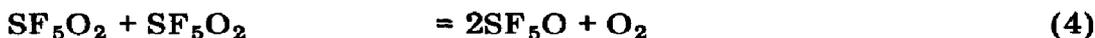
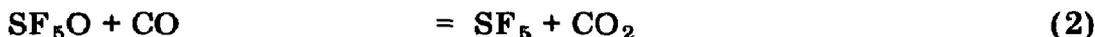
The kinetics of CO oxidation by molecular oxygen, sensitized by SF<sub>5</sub>O radicals, was investigated between 3 and 49 °C. SF<sub>5</sub>O radicals were produced by photolysis of SF<sub>5</sub>OOSF<sub>5</sub>.

At temperatures greater than 30 °C and in the presence of CO above a limiting pressure of approximately 15 Torr and oxygen pressures above 50 Torr the quantum efficiency  $\Phi - 2$  of the sensitized CO<sub>2</sub> formation can be represented by the equation

$$\Phi - 2 = k[\text{O}_2] \quad (1)$$

$k$  has an apparent negative activation energy  $E$  equal to  $-11.5 \pm 1.5$  kcal mol<sup>-1</sup>.

The experimental results can be represented by the following reactions:



No measurable amounts of S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> and SF<sub>5</sub>OSF<sub>5</sub> are formed. With

$$\frac{k_3}{k_6} [\text{O}_2] \gg \frac{1}{4k_3'} I_{\text{abs}} (\Phi - 1)^2$$

the mechanism leads to the equation

$$\Phi - 2 = \frac{2k_2k_4}{k_3 \cdot k_6} [\text{O}_2] \quad k = \frac{2k_2k_4}{k_3 \cdot k_6}$$

With  $E_2 = E_6 \approx 0$  and  $E_4 = 2 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>, we obtain

$$E_{3'} = 13.5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

At temperatures below 25 °C and markedly increasing with decreasing temperature, deviations from eqn. (1) are observed. An accelerating effect of CO appears, whereas the influence of O<sub>2</sub> decreases. This can be explained by the formation of SF<sub>5</sub>O<sub>3</sub>SF<sub>5</sub> from SF<sub>5</sub>O + SF<sub>5</sub>O<sub>2</sub> which redissociates rapidly at higher temperatures.

## 1. Einleitung

Beim thermischen Zerfall von Bis-Pentafluorschwefeltrioxyd in Gegenwart von Kohlenmonoxyd setzt bei Zugabe von Sauerstoff [1] eine sensibilisierte Kohlendioxydbildung ein. Unsere Kenntnisse über den Mechanismus des Trioxydzerfalles liessen vermuten, dass  $\text{SF}_5\text{O}$  Radikale für diese Reaktion verantwortlich sind. Um ihren Mechanismus aufzuklären, wurden  $\text{SF}_5\text{O}$ -Radikale in Gegenwart eines Gemisches von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff durch Photolyse von Bis-Pentafluorschwefeldioxyd erzeugt.

## 2. Experimenteller Teil

Das Absorptionsspektrum des  $\text{SF}_5\text{OOSF}_5$  im UV, über das keine Angaben vorliegen, wurde mit Hilfe eines Spectrofotometers Cary 14 gemessen. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist das Spektrum kontinuierlich. Die Absorption beginnt bei etwa 300 nm und nimmt mit abnehmender Wellenlänge stark zu. Der Extinktionskoeffizient für die Wellenlänge 253,7 nm beträgt  $\epsilon^{25^\circ\text{C}}$  (253,7 nm) =  $6,68 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.1. Die Apparatur

Da die  $\text{CO}_2$  Bildung mit einer Druckverminderung verbunden ist, sollte der Reaktionsablauf durch Druckmessungen bei konstanten Volumen verfolgt

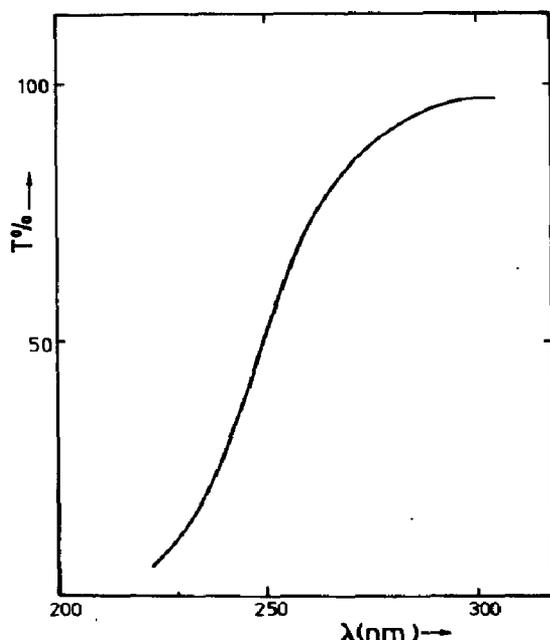


Abb. 1. Absorptionsspektrum des  $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$  im UV;  $p(\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5) = 62,1 \text{ Torr}$ ;  $l = 10 \text{ cm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

werden. Es wurde hierzu eine für derartige Untersuchungen übliche Apparatur verwendet, die an anderer Stelle beschrieben ist [2, 3].

Als Reaktionsgefäß diente eine Quarzzone mit aufgeschmolzenen planen Stirnflächen von 10 cm Länge und 5 cm Durchmesser, deren Temperatur durch den Einsatz eines Lauda-Thermostaten auf  $\pm 0.1$  °C konstant gehalten wurde. Die Druckmessungen wurden unter Einschalten eines empfindlichen Quarzspiralanometers, das als Nullinstrument diente, durchgeführt. Als Lichtquelle wurde eine Hochdruckquecksilberlampe Osram HOB von 500 W verwendet. Mit Hilfe eines geeigneten Systems von Linsen und Blenden und durch Einschalten eines Chlorfilters, 5 cm Länge bei 4,2 atm Druck, und eines Flüssigkeitsfilters, Lösung eines Gemisches von Kobalt und Nickelsulfat, wurde ein nahezu homogenes, paralleles Strahlenbündel der Linie 253,7 nm erzeugt.

Die Lichtintensität wurde mit einem Ferrioxalaktinometer gemessen [4, 5]. Wegen der Intensitätsschwankungen der Lampe sind die Messwerte mit einer Ungenauigkeit von etwa 10% behaftet. Nach etwa jedem 4. Versuch wurden Kontrollmessungen durchgeführt und die Lampe verschiedentlich ausgewechselt. Die Intensität  $J_0$  des eingestrahelten Lichtes lag bei den einzelnen Versuchen zwischen  $3 \times 10^{-4}$  und  $6 \times 10^{-4}$  Torr  $s^{-1}$ .

## 2.2. Darstellung und Reinigung der Gase

$SF_5OOSF_5$  wurde gemäß einer modifizierten Methode von Witucki [6, 7] dargestellt und durch eine Tieftemperaturdestillation mit einer Podbielniak Apparatur in reiner Form erhalten.

$O_2$  und  $CO$  waren Handelsprodukte reinster Form und wurden nach Durchströmen einer tief gekühlten Falle in 5 l Kolben aufbewahrt.

## 3. Die Versuche und ihre Ergebnisse

Bestrahlt man reines  $SF_5OOSF_5$  mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm, so ist keinerlei Änderung am System festzustellen und die Zugabe von Sauerstoff zeigt keinerlei Ergebnis. Setzt man dem  $SF_5OOSF_5$  Kohlenmonoxyd zu, so werden, ohne dass eine Molzahländerung im System auftritt,  $CO_2$  mit der Quantenausbeute 2,0 Moleküls pro  $h\nu$  und  $S_2F_{10}$  mit einer solchen von 1,0 Moleküls pro  $h\nu$  gebildet [8]. Photolysiert man jedoch das  $SF_5OOSF_5$  in Gegenwart eines Gemisches von  $CO$  und  $O_2$ , so tritt, wie bereits erwähnt, unter Druckabnahme die Bildung von  $CO_2$  auf. Diese Reaktion wurde zwischen 3 und 49 °C untersucht.

Es zeigte sich, dass bei den im unteren Temperaturbereich durchgeführten Versuchen im Vergleich mit den oberhalb von etwa 25 °C ausgeführten gewisse Anomalien auftraten. Wurde z.B. bei 15 °C ein Versuch nach einer gewissen Belichtungszeit unterbrochen, so konnte im Dunkeln noch über einen gewissen Zeitraum eine durch  $CO_2$  Bildung bedingte Druckabnahme beobachtet werden. Dieser Effekt nahm mit sinkender Temperatur stark zu. Durch Abpumpen der flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches und Ana-

lyse des Kondensates konnte nachgewiesen werden, dass sich Bis-Pentafluorschwefeltrioxyd gebildet hatte. Dies Trioxyd ist bei den tieferen Temperaturen relativ stabil, die Halbwertszeit seines Zerfalles beträgt bei 0 °C 110 min [9, 10]. Es zerfällt primär in die Radikale  $SF_5O$  und  $SF_5O_2$ , setzt also die  $CO_2$  Bildung bis zu seinem völligen Zerfall fort. Die Bildung grösserer Mengen von Trioxyd im Laufe der Reaktion hat naturgemäss erhebliche Störungen zur Folge.

Bei höheren Temperaturen ändert sich die Lage völlig. Da der Zerfall des Trioxydes einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten, 5,2 je 10 °C, hat, ist seine Zerfallsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb von 25 °C, bereits so gross, dass sich relative schnell ein stationärer Zustand ausbildet, worin die Konzentration des Trioxydes so gering ist, dass keine merklichen Störungen mehr auftreten.

Bei den höheren Temperaturen treten infolgedessen übersichtliche Verhältnisse auf. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion im Wesentlichen bei Temperaturen oberhalb von 25 °C untersucht.

Bei allen unter diesen Bedingungen durchgeführten Versuchen konnte nach Ausschalten des Lichtes keine Dunkelreaktion mehr festgestellt werden. Es zeigte sich ferner, dass die Reaktion bei Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses endete, sobald alles Kohlenmonoxyd verbraucht war. Die Gesamtdruckabnahme entsprach dem Druck des verbrauchten Sauerstoffs, während die Menge des gebildeten Kohlendioxyds mit dem Verbrauch von Kohlenmonoxyd übereinstimmte. Bei Anwesenheit genügend hoher Sauerstoffdrucke war der nach Ende der Reaktion vorhandene Druck des  $SF_5OOSF_5$  mit seinem Anfangsdruck identisch.



Unter diesen Bedingungen können aus den Druckmessungen eindeutige Aussagen über den Reaktionsablauf gemacht werden.

Es soll erwähnt werden, dass bei den bei 49 °C durchgeführten Versuchen unter den Reaktionsprodukten Spuren von  $S_2F_{10}$  festgestellt wurden, sobald der Sauerstoffdruck unter 50 Torr lag, bei 30 °C trat dieser Fall bei Sauerstoffdrucken unterhalb von 10 Torr ein. Die  $S_2F_{10}$  Bildung zeigt an, dass Anteile des  $SF_5OOSF_5$  zu  $CO_2$  und  $S_2F_{10}$  umgesetzt werden. Für  $O_2$  Drucke unterhalb von 10 Torr bei 49 °C beziehungsweise unterhalb von 2 Torr bei 30 °C erreicht die gebildete  $S_2F_{10}$  Menge nicht mehr vernachlässigbare Werte. Um einen solchen Fall auszuschliessen, wurde der Sauerstoffdruck bei den 49 °C Versuchen stets oberhalb von 50 und bei den 30 °C Versuchen oberhalb von 10 Torr gehalten.

Es wurden zahlreiche Versuche bei 30 und 49 °C durchgeführt. Hierin wurde die Lichtintensität durch das Einschalten eines Drahtnetzes in den Strahlengang um den Faktor 0,33 geändert, während die Anfangsdrucke des  $SF_5OOSF_5$  zwischen 45 und 215 Torr, die des CO zwischen 45 und 300 Torr und die des  $O_2$  zwischen 10 und 500 Torr variiert wurden. Die Gesamtdrucke der verschiedenen Versuche lagen zwischen 220 und 710 Torr.

Einige der Versuche wurden bis zum Ende der Reaktion durchgemessen die überwiegende Mehrzahl jedoch nur bis zu einem Umsatz von 15% bis 60%.

Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$  Bildung proportional mit der Intensität des absorbierten Lichtes verlief, dass also die Quantenausbeute unabhängig von der Lichtintensität ist. Der Druck des  $\text{SF}_5\text{OOSF}_5$ , der Gesamtdruck und der des  $\text{CO}$  oberhalb einer Grenze von etwa 20 Torr, hatten keinen merklichen Einfluss auf die Reaktion. Der Sauerstoffdruck war dagegen von entscheidender Bedeutung. Aus den Messungen war zu folgern, dass die Quantenausbeute  $\Phi$  der Gesamt-  $\text{CO}_2$ -Bildung mit sinkendem  $\text{O}_2$  Druck dem Grenzwert 2 zustrebt. Die Quantenausbeute 2 entspricht ganz offenbar dem direkten Umsatz des primär gebildeten  $\text{SF}_5\text{O}$  zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_5$ . Die Quantenausbeute  $\Phi - 2$  der sensibilisierten  $\text{CO}_2$  Bildung verläuft hier-nach proportional mit dem Sauerstoffdruck (Abb. 2).

$$\Phi - 2 = k[\text{O}_2] \quad (\text{I})$$

Die Versuche zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Hierin bedeuten Nr. die Versuchsnummer,  $T$  die Temperatur in Grad Celsius,  $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$  die Anfangsdrücke der entsprechenden Gase in Torr bei Versuchstemperatur,  $\bar{k}$  den Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten des betreffenden Versuches und  $\Phi - 2$  die Quantenausbeute der sensibilisierten  $\text{CO}_2$  Bildung, berechnet mit dem jeweiligen  $\bar{k}$  für den Anfangsdruck der Reaktionsteilnehmer.

Als Mittelwerte der Konstanten für die Temperaturen 30 und 49 °C erhält man:  $k(30^\circ\text{C}) = (3,72 \pm 0,35) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$  und  $k(49^\circ\text{C}) = (1,20 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ . Diesen Werten entspricht ein Temperaturkoeffizient

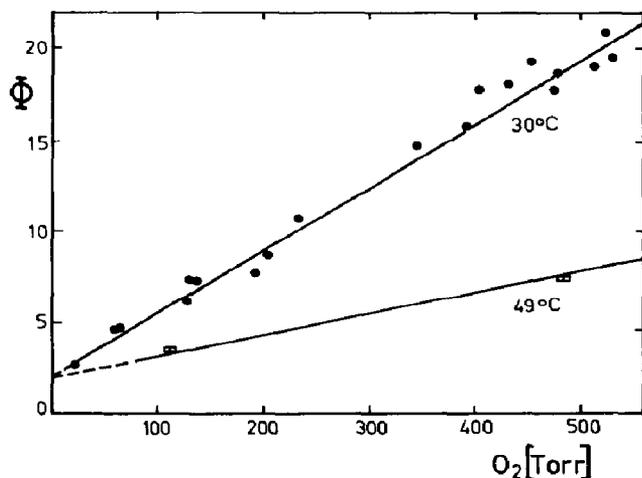


Abb. 2. Abhängigkeit der Quantenausbeute der  $\text{CO}_2$  Bildung vom  $\text{O}_2$ -Druck und der Temperatur.

TABELLE 1

Der Einfluss von Temperatur, Lichtintensität und Druck der Reaktionsteilnehmer auf die Quantenausbeute  $\Phi - 2$  der sensibilisierten  $\text{CO}_2$  Bildung

Nr.	$T$ (°C)	$p(\text{SF}_6\text{O}_2\text{SF}_6)$ (Torr)	$I$	$p(\text{O}_2)$ (Torr)	$p(\text{CO})$ (Torr)	$\bar{k} \times 10^{-2}$ (Torr $^{-1}$ )	$\Phi - 2$
54	49,0	90,3	$I_0$	485,0	100,0	1,15	5,6
55	49,0	103,4	$I_0$	479,0	100,8	1,16	5,6
56	49,0	103,4	$I_0$	115,9	102,1	1,31	1,5
57	49,0	103,4	$I_0$	119,0	99,1	1,22	1,5
38	30,0	106,6	$I_0$	237,1	101,7	4,1	9,7
40	30,0	106,2	$I_0$	405,3	101,7	3,9	15,8
41	30,0	106,2	$I_0$	345,0	101,9	3,7	12,8
42	30,0	105,0	$I_0$	396,0	102,1	3,5	13,9
44	30,0	102,0	$I_0$	59,7	99,5	3,6	2,2
47	30,0	102,0	$I_0$	514,0	99,0	3,3	17,0
48	30,0	102,0	$I_0$	22,0	98,0	3,8	0,8
49	30,0	102,0	$I_0$	136,6	99,3	3,9	5,3
53	30,0	97,9	$I_0$	526,0	100,8	3,6	18,9
68	30,0	94,1	$I_0$	454,3	100,5	3,8	17,3
69	30,0	94,1	$I_0$	433,8	100,9	3,7	16,0
70	30,0	94,1	$I_0$	478,7	100,1	3,5	16,7
70	30,0	94,1	$0,33 \times I_0$	478,7	100,1	3,3	15,8
71	30,0	94,1	$I_0$	473,1	100,9	4,1	19,4
71	30,0	94,1	$0,33 \times I_0$	473,1	100,9	4,1	19,4
72	30,0	94,1	$I_0$	133,3	320,7	4,0	5,3
73	30,0	215,8	$I_0$	203,5	96,1	3,3	6,7
74	30,0	46,8	$I_0$	530,1	94,1	3,3	17,5
75	30,0	46,8	$I_0$	196,7	100,8	3,4	6,7
12	26,5	49,5	$I_0$	119,0	202,5	5,1	6,1
13	26,5	101,2	$I_0$	119,1	189,5	4,4	5,2
14	26,5	101,3	$I_0$	273,3	196,6	4,4	12,0
16	26,5	105,2	$I_0$	122,3	42,3	4,1	5,0
19	26,5	109,2	$0,33 \times I_0$	302,3	98,9	4,2	12,7

von  $-1,81$  je  $10^\circ\text{C}$  Temperaturerhöhung und eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E = -11,5 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Die bei den tieferen Temperaturen  $3 - 20^\circ\text{C}$  durchgeführten Versuche ergaben, dass sich nicht nur, wie bereits erwähnt, in stetig steigendem Masse Trioxyd bildete, sondern dass auch, möglicherweise als Folge hiervon, Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz (Gl. (I)), auftraten, dies ebenfalls in mit sinkender Temperatur stark zunehmendem Masse. Während der Einfluss des Sauerstoffes geringer wurde, konnte eine beschleunigende Wirkung des Kohlenmonoxyds beobachtet werden. Ganz offenbar treten nunmehr in steigendem Masse Reaktionen in Erscheinung, und zwar insbesondere solche, die den Kettenabbruch beeinflussen, die bei den höheren Temperaturen relativ bedeutungslos sind.



Reaktion (6) stellt den Kettenabbruch dar. Er führt zur Rückbildung des  $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$ . Die Reaktionen (7) und (8) können ausgeschlossen werden, da sich wegen der sehr geringen Konzentrationen von  $\text{SF}_5$  und  $\text{SF}_5\text{O}$  weder  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  noch  $\text{SF}_5\text{OSF}_5$  in nachweisbarer Menge bilden.

Der angegebene Mechanismus führt zu folgendem System von Gleichungen

$$v = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_2[\text{SF}_5\text{O}][\text{CO}] \quad (\text{Ia})$$

$$\Phi = \frac{v}{I_{\text{abs}}} = \frac{k_2[\text{SF}_5\text{O}][\text{CO}]}{I_{\text{abs}}} \quad (\text{Ib})$$

$$2I_{\text{abs}} + 2k_4[\text{SF}_5\text{O}_2]^2 = k_2[\text{SF}_5\text{O}][\text{CO}] \quad (\text{II})$$

$$k_2[\text{SF}_5\text{O}][\text{CO}] + k_{3'}[\text{SF}_5\text{O}_2] = k_3[\text{SF}_5][\text{O}_2] + k_6[\text{SF}_5][\text{SF}_5\text{O}_2] \quad (\text{III})$$

$$k_3[\text{SF}_5][\text{O}_2] = k_{3'}[\text{SF}_5\text{O}_2] + 2k_4[\text{SF}_5\text{O}_2]^2 + k_6[\text{SF}_5][\text{SF}_5\text{O}_2] \quad (\text{IV})$$

Hieraus folgt:

$$[I_{\text{abs}}] = k_6[\text{SF}_5][\text{SF}_5\text{O}_2] \quad (\text{Va})$$

$$[\text{SF}_5] = \frac{I_{\text{abs}}}{k_6[\text{SF}_5\text{O}_2]} \quad (\text{Vb})$$

$$v = 2k_4[\text{SF}_5\text{O}_2]^2 + 2I_{\text{abs}} \quad (\text{VI})$$

Substituiert man  $[\text{SF}_5]$  in Gl. (IV), so ergibt sich:

$$\frac{k_3 I_{\text{abs}} [\text{O}_2]}{k_6 [\text{SF}_5\text{O}_2]} = k_{3'} [\text{SF}_5\text{O}_2] + v - I_{\text{abs}} \quad (\text{VII})$$

$$[\text{SF}_5\text{O}_2] = -\frac{1}{2k_{3'}} I_{\text{abs}} (\Phi - 1) + \left[ \left\{ \frac{1}{2k_{3'}} I_{\text{abs}} (\Phi - 1) \right\}^2 + \frac{k_3}{k_{3'} k_6} I_{\text{abs}} [\text{O}_2] \right]^{1/2} \quad (\text{VIII})$$

Unter unseren Bedingungen ist

$$\frac{k_3}{k_6} [\text{O}_2] \gg \frac{1}{4k_{3'}} I_{\text{abs}} (\Phi - 1)^2$$

Diese Beziehung gilt selbst dann, wenn man den hierin vorkommenden Größen ungünstige Werte gibt, wie z.B.  $p(\text{O}_2) = 10$  Torr,  $k_{3'} \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,  $I_{\text{abs}} = 5 \times 10^{-2} \text{ Torr s}^{-1}$  und  $\Phi = 100$  Moleküle pro  $h\nu$ . Es kann angenommen werden, dass  $k_3 \approx k_6$ .

Gleichung (VIII) vereinfacht sich dann zu

$$[\text{SF}_5\text{O}_2] = \left( \frac{k_3}{k_{3'} k_6} I_{\text{abs}} [\text{O}_2] \right)^{1/2} \quad (\text{IX})$$

und man erhält

$$v = 2I_{\text{abs}} + \frac{2k_4k_3}{k_3'k_6} I_{\text{abs}} [\text{O}_2] \quad (\text{Xa})$$

beziehungsweise

$$\Phi - 2 = \frac{2k_4k_3}{k_3'k_6} [\text{O}_2] \quad (\text{Xb})$$

Gleichung (Xb) stimmt mit der experimentell gefundenen Gl. (I) überein, wenn man  $k = 2k_4k_3/k_3'k_6$  setzt.

Die Aktivierungsenergie von Reaktion (3') beziehungsweise die Dissoziationsenergie des  $\text{SF}_5\text{O}_2$  Radikals kann hieraus berechnet werden. Nimmt man an, dass  $E_3 \approx E_6 \approx 0$ , so ergibt sich

$$E = E_4 - E_{3'}$$

Mit  $E = -11,5 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $E_4 = 2 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  [10], erhält man

$$E_{3'} = 13,5 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Dieser Wert stimmt recht gut mit dem in früheren Arbeiten erhaltenen Wert von  $14 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  überein [9].

Bei Temperaturen unterhalb von  $25^\circ\text{C}$  und zwar in mit sinkender Temperatur stark ansteigendem Masse treten, wie erwähnt, Abweichungen von Gl. (I) auf. Sie sind im wesentlichen durch das sich nunmehr in beträchtlichen Mengen bildende Trioxyd bedingt. Ist die Temperatur genügend tief, so bildet sich während der Reaktion kein stationärer Zustand mehr aus. Die Bildung des Trioxydes stellt nunmehr einen neuen Kettenabbruch dar und hat zur Folge, dass der Einfluss des Sauerstoffes auf die Bildungsgeschwindigkeit des  $\text{CO}_2$  geringer wird, während der des Kohlenmonoxydes ansteigt.

## Literatur

- 1 J. Czarnowski und H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, **10** (1978) 111.
- 2 K. L. Müller und H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem., Abt. B.*, **35** (1937) 285.
- 3 E. Castellano und H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **65** (1969) 62.
- 4 C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **220** (1953) 104.
- 5 C. G. Hatchard und C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **235** (1956) 518.
- 6 E. F. Witucki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5** (1969) 437.
- 7 J. Czarnowski und H. J. Schumacher, *J. Fluorine Chem.*, **12** (1978) 497.
- 8 M. Féliz und H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, (1980), im Druck.
- 9 J. Czarnowski und H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11** (1979) 613.
- 10 J. Czarnowski und H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11** (1979) 1089.