

DIE KINETIK UND DER MECHANISMUS DER PHOTOCHEMISCHEN REAKTION ZWISCHEN F₂O UND SF₄ BEI 365 nm

A. CHR. GONZÁLEZ und H. J. SCHUMACHER

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata (Argentina)

(Eingegangen am 18. Dezember 1981)

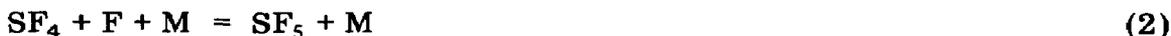
Zusammenfassung

Die photochemische Reaktion zwischen F₂O und SF₄ bei 365 nm wurde zwischen 40 und 65 °C untersucht. Es ist eine Kettenreaktion von relativ geringer Länge. Die Hauptprodukte sind SF₆ und O₂, ausserdem werden kleine Mengen von SF₅OF, sehr geringe Mengen von SF₅OSF₅ und SF₅O₂SF₅ und Spuren von S₂F₁₀ gebildet.

Der Gesamtdruck und, oberhalb einer unteren Grenze, auch der SF₄ Druck haben keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese verläuft proportional mit der zwei drittel Potenz des Produktes aus I_a und dem F₂O Druck:

$$+ \frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = k' I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3} = - \frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt} - I_a = - \frac{d[\text{SF}_4]}{dt} - I_a$$

Grössere Mengen von O₂ ändern den Reaktionsablauf. In der Abwesenheit beziehungsweise in Gegenwart von nur geringen O₂ Mengen verläuft die Reaktion nach folgendem Mechanismus:



Aus diesem Mechanismus ergibt sich

$$- \frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3}}{k_5^{2/3}} I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3}$$

$$\Phi(\text{F}_2\text{O}) = \Phi(\text{SF}_4) = 1 + \Phi(\text{SF}_6)$$

$$\frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3}}{k_5^{2/3}} = k'$$

$$E' = \frac{2}{3}E_3 + \frac{1}{3}E_4 - \frac{2}{3}E_5 = 6,80 \pm 1,0 \text{ kcal}$$

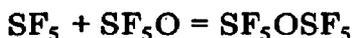
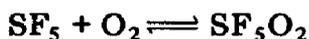
$$k' = (4,74 \pm 0,40) \times 10^3 \exp\left(-\frac{6800 \pm 1000 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ M}^{-1/3} \text{ s}^{-1/3}$$

Mit $k_4 = 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $E_4 \approx E_5 \approx 0$ ergibt sich

$$E_3 = 10,2 \pm 1,5 \text{ kcal}$$

$$k_3 = (1,63 \pm 0,15) \times 10^9 \exp\left(-\frac{10200 \pm 1500 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Oxyde, SF_5OSF_5 und $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$, die ebenfalls als Produkte auftreten, werden teils durch Reaktion der SF_5 Radikale mit SF_5OF und teils durch Reaktionen des SF_5O_2 , das durch Addition von O_2 an SF_5 entsteht, gebildet.



Die Menge der gebildeten Oxyde ist unter unseren Versuchsbedingungen so gering (von der Grössenordnung eines Torr), dass die Gesamtreaktion durch ihre Bildung nicht wesentlich gestört wird.

Summary

The photochemical reaction between F_2O and SF_4 was investigated at 365 nm at temperatures between 40 and 65 °C. The reaction is a chain reaction of relatively short length. The main products are SF_6 and O_2 ; furthermore, small amounts of SF_5OF , very small amounts of SF_5OSF_5 and $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$ and traces of S_2F_{10} are also formed.

The concentration of SF_4 has no influence on the reaction rate which is proportional to the product of $I_a^{2/3}$ and $p(\text{F}_2\text{O})^{2/3}$:

$$+ \frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = k' I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3} = - \frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt} - I_a = - \frac{d[\text{SF}_4]}{dt} - I_a$$

Large amounts of O_2 change the course of the reaction. When O_2 is absent or present in small quantities, the experimental results can be represented by the following reactions:



From these reactions the following results can be found:

$$\frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3}}{k_5^{2/3}} I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3}$$

$$\Phi(\text{F}_2\text{O}) = \Phi(\text{SF}_4) = 1 + \Phi(\text{SF}_6)$$

$$k' = \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3}}{k_5^{2/3}}$$

$$E' = \frac{2}{3} E_3 + \frac{1}{3} E_4 - \frac{2}{3} E_5 = 6.80 \pm 1.0 \text{ kcal}$$

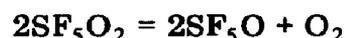
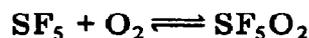
$$k' = (4.74 \pm 0.4) \times 10^3 \exp\left(-\frac{6800 \pm 1000 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ M}^{-1/3} \text{ s}^{-1/3}$$

When $k_4 = 2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $E_4 \approx E_5 \approx 0$,

$$E_3 = 10.20 \pm 1.50 \text{ kcal}$$

$$k_3 = (1.63 \pm 0.15) \times 10^9 \exp\left(-\frac{10200 \pm 1500 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The oxides SF_5OSF_5 and $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$, which appear among the products, are produced partly by the reaction of SF_5 radicals with SF_5OF and partly by the reactions of SF_5O_2 , which is formed by the addition of O_2 to SF_5 , according to



The quantity of the oxides produced is so small under our experimental conditions (of the order of 0.1 Torr) that the total reaction is not disturbed by their formation.

1. Einleitung

Im Verlaufe systematischer Untersuchungen über die Bildung und den Zerfall gewisser Klassen von Schwefelfluorverbindungen haben wir die Kinetik der photochemischen Reaktion zwischen F_2O und SF_4 untersucht. Über die genannte Reaktion liegen in der Literatur keinerlei Daten vor.

2. Experimenteller Teil

Vorversuche zeigten, dass die Reaktion mit einer Druckabnahme verbunden ist und zwischen 30 und 70 °C mit bequem messbarer Geschwindig-

keit abläuft. Die Druckabnahme ist um ein Geringes grösser als die Hälfte des Druckes an verbrauchtem SF_4 . Als Hauptprodukte treten SF_6 und O_2 auf, in erheblich geringerer Menge SF_5OF , ferner kleine Mengen von SF_5OSF_5 und $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_5$ und Spuren von S_2F_{10} .

Die Bildung der einzelnen Produkte kann durch folgende Bruttogleichungen dargestellt werden:



Hieraus folgt

$$\Sigma \Delta p = \Sigma \Delta p(\text{SF}_4) - \Sigma \Delta p(\text{O}_2)$$

2.1. Die Apparatur

Der Reaktionsablauf sollte durch Druckmessungen bei konstantem Volumen, ergänzt durch die Analyse der Produkte, verfolgt werden. Es wurde eine für derartige Untersuchungen übliche Apparatur verwendet, die an anderer Stelle im Wesentlichen beschrieben ist [1].

Als Reaktionsgefäß diente eine optische Quarzzone mit planen Stirnwänden von 10 cm Länge und 5 cm Durchmesser. Sie war in einen Thermostaten eingebaut, dessen Temperatur auf $\pm 0,1$ °C konstant gehalten wurde. Die Reaktionsprodukte konnten in einem kleinen U Rohr, das zwischen Reaktor und Abschlussventil angebracht war, ausgefroren werden.

Als Manometer wurde ein Quarzspiralanometer nach Bodenstein benutzt, das als Nullinstrument verwendet wurde. Die Lichtquelle war eine Hochdruckquecksilber Lampe HBO, 500 W. Durch ein System von Linsen und Blenden und mit Hilfe der Filter Ug2 und Wg3 (Schott. Gen. Mainz) wurde ein nahezu homogenes, paralleles Lichtbündel der Wellenlänge 365 nm erzeugt.

Die Lichtintensität wurde aktinometrisch durch Messen des photochemischen Zerfalles von F_2O unter Versuchsbedingungen bestimmt und von Zeit zu Zeit kontrolliert [2].

2.2. Reinigung der Gase

SF_4 , von Du Pont de Nemours bezogen, enthielt als Verunreinigung etwa 20% SOF_2 . Es wurde bei tiefer Temperatur mehrfach mit Hilfe eines Podbielniak Apparates destilliert. Das Endprodukt enthielt, wie durch IR spektroskopische Messungen festgestellt wurde, weniger als 1% SOF_2 .

F_2O , ein Produkt von Matheson, enthielt als Verunreinigungen weniger als 1% O_2 , F_2 und Fluoroxide. Es wurde verschiedentlich bei -183 °C destilliert und die leichter flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Es wurde in einem 5 l Kolben aufbewahrt.

3. Versuche und Ergebnisse

Bei der Durchführung der Versuche wurde darauf geachtet, dass zuerst F_2O und dann das stets in grossem Überschuss vorhandene F_2O in den Reaktor eingelassen wurde. Die Versuche wurden in ihrer grossen Mehrzahl bis zum völligen Verbrauch des SF_4 durchgemessen. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Druckabnahme während nahezu des gesamten Versuchsablaufes nur wenig abnahm, um dann steil abzufallen, das Vorzeichen zu ändern und einen Wert anzunehmen, der der Geschwindigkeit des photochemischen F_2O Zerfalles entsprach. Die Zeit vom Beginn der Belichtung bis zu dem Zeitpunkt, bei dem die Geschwindigkeit des Druckabfalles den Wert Null durchschritt, wurde als Gesamtreaktionszeit genommen. Wie entsprechende Analysen zeigten, waren zu diesem Zeitpunkt keine messbaren Mengen an SF_4 mehr vorhanden.

Zur Analyse der Reaktionsprodukte wurde das gesamte Reaktionsgemisch langsam durch das auf $-183^\circ C$ gekühlte U Rohr gepumpt und auf diese Weise der Überschuss an SF_4 und der gebildete Sauerstoff entfernt. Zieht man die Summe der Drucke beider Gase vom Anfangsdruck des F_2O ab, so erhält man als Ergebnis die Differenz zwischen verbrauchtem F_2O und gebildetem O_2 . In den Versuchen, bei denen das gesamte SF_4 verbraucht war, ergibt sich der Druck des gebildeten Sauerstoffs aus der eingangs angegebenen Beziehung:

$$\Sigma \Delta p(O_2) = \Sigma \Delta p - \Sigma \Delta p\{(SF_4)_{\text{cons}}\}$$

Dies ermöglicht die Bestimmung des Gesamtverbrauches an F_2O .

Der bei $-183^\circ C$ kondensierbare Anteil wurde bei $-120^\circ C$ destilliert und das Destillat in einer Falle ausgefroren. Das IR Spektrum dieser Fraktion zeigte an, dass sie lediglich aus SF_6 , SF_5OF und SOF_4 besteht. Eine quantitative Bestimmung dieser Substanzen lässt sich nur in den Versuchen durchführen, bei denen alles SF_4 reagiert hatte, da dessen Banden sich zum Teil mit denen der genannten Substanzen überdecken.

Zur quantitativen Bestimmung des SF_5OF und SOF_4 wurden die Intensitäten der bei 858 beziehungsweise 824 cm^{-1} gelegenen Banden mit denen geeichter Spektren der reinen Substanzen verglichen. Es ergab sich hieraus, dass die während der Reaktion gebildeten SOF_4 Mengen vernachlässigbar gering sind. Der Druck des SF_6 wurde als Differenz des Gesamtdruckes dieser Fraktion und des SF_5OF Druckes erhalten.

Der bei $-120^\circ C$ nicht flüchtige Anteil war relativ gering. Er bestand, wie IR spektroskopische Untersuchungen ergaben, zum grösseren Teil aus SF_5OSF_5 , zum kleineren Teil aus $SF_5O_2SF_5$ und aus Spuren von S_2F_{10} .

Da mit Sicherheit anzunehmen war, dass bei der Reaktion SF_5 Radikale gebildet werden, andererseits Sauerstoff eines der Reaktionsprodukte ist, musste damit gerechnet werden, dass sich schnell das Gleichgewicht $SF_5 + O_2 \rightleftharpoons SF_5O_2$ einstellt. Dieses Gleichgewicht wird durch Erhöhung der Temperatur stark zu Gunsten des SF_5 verschoben [3, 4]. Um den störenden Einfluss des Sauerstoffs auszuschalten beziehungsweise möglichst niedrig zu

halten, muss demgemäss bei höheren Temperaturen gearbeitet und der O_2 Druck möglichst tief gehalten werden. Die Mehrzahl der Versuche wurde dementsprechend bei $64^\circ C$ durchgeführt ausserdem wurde, um die Bildung grösserer O_2 -Mengen zu vermeiden, mit relativ geringen SF_4 Drucken gearbeitet oder die Reaktion nach entsprechender Zeit unterbrochen.

Bei den bei $64^\circ C$ durchgeführten Versuchen wurden die Anfangsdrucke des SF_4 zwischen 15 und 65 Torr und die des F_2O zwischen 150 und 500 Torr geändert. Ausserdem wurde bei einigen Versuchen die Lichtintensität um den Faktor 3 variiert. Bei den $41^\circ C$ Versuchen wurde der mittlere Sauerstoffdruck während der Reaktion unter 2 Torr gehalten. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion nach einem Druckabfall von 3 Torr unterbrochen, die bei $-183^\circ C$ flüchtigen Anteile abgepumpt, danach das abgepumpte F_2O ersetzt, und die Reaktion in gleicher Weise fortgesetzt bis der gewünschte Umsatz von SF_4 erreicht war.

Die Versuche begannen stets mit ihrer maximalen Geschwindigkeit, hatten also keine Induktionsperiode, auch war nach Abschalten des Lichtes keine Dunkelreaktion zu beobachten. Ihre Reproduzierbarkeit war sehr gut.

Die Quantenausbeuten des Verbrauches von SF_4 und F_2O , $\Phi(SF_4)$ und $\Phi(F_2O)$, sowie die der Bildung von SF_6 , $\Phi(SF_6)$, lagen stets oberhalb von 1 Moleküle $(h\nu)^{-1}$. Dies zeigt an, dass die Reaktion über eine Kette abläuft.

Was den Gesamtverbrauch an F_2O anbetrifft, so ist zu berücksichtigen, dass naturgemäss je absorbiertes Lichtquant ein F_2O dissoziiert, während alle übrigen F_2O Moleküle in rein thermischen Reaktionen konsumiert werden. Letzterer Anteil wird im Folgenden als $[(F_2O)_{\text{therm}}]$ bezeichnet, Definitionsgemäss ist

$$[(F_2O)_{\text{therm}}] = [(F_2O)_{\text{cons}}] - [(F_2O)_{\text{phot}}]$$

Hierin bedeuten $[(F_2O)_{\text{cons}}]$ den Gesamtverbrauch an F_2O und $[(F_2O)_{\text{phot}}]$ den nach Lichtabsorption dissoziierten Anteil. Es besteht demnach die Beziehung:

$$\Phi\{(F_2O)_{\text{therm}}\} = \Phi\{(F_2O)_{\text{cons}}\} - 1$$

In Tabelle 1 bedeuten die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, Δt die Reaktionszeit in Minuten, Δp die Δt entsprechende Druckabnahme in Torr, $\Delta p/\Delta t$ die mittlere Geschwindigkeit der Druckabnahme, I_0 die Intensität des einfallenden und I_a die Intensität des absorbierten Lichtes in Torr je Minute. Zur Berechnung von I_a wurde der mittlere F_2O Druck während Δt genommen. Da sich der F_2O Druck während Δt nur um 10% - 20% änderte und die Lichtabsorption nahezu proportional mit $p(F_2O)$ verläuft, war dies statthaft. $p(O_2)$, $p(SF_6)$ und $p(SF_5OF)$ sind die Drücke der während Δt gebildeten beziehungsweise verbrauchten Gase in Torr; sfl. ist der schwerflüchtige Anteil, d.h. das Gemisch der Oxide SF_5OSF_5 und $SF_5O_2SF_5$. Die übrigen Bezeichnungen wurden bereits im Text erklärt.

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten ist zu entnehmen, dass die Geschwindigkeit der Druckabnahme sowie die Quantenausbeuten des Verbrauches der Ausgangsstoffe wie die der Bildung der Reaktionsprodukte

TABELLE 1

Einfluss des SF₄ Druckes auf die Reaktion

	Versuchs- nummer 79	Versuchs- nummer 76	Versuchs- nummer 78	Versuchs- nummer 70	Versuchs- nummer 71
<i>T</i> (°C)	64,0	63,9	63,9	64,0	64,0
<i>p</i> {(SF ₄) ₁ } (Torr)	15,1	24,8	23,7	60,0	56,9
<i>p</i> {(F ₂ O) ₁ } (Torr)	300,2	301,7	298,8	298,2	300,3
<i>I</i> ₀ (Torr Min ⁻¹)	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
<i>I</i> _a (Torr Min ⁻¹)	0,0448	0,0448	0,0448	0,0448	0,0448
ΣΔ <i>t</i> (Min)	74,8	124,1	118,1	80,0	90,0
ΣΔ <i>p</i> (Torr)	8,9	14,9	14,3	9,2	10,4
Δ <i>p</i> /Δ <i>t</i> (Torr Min ⁻¹)	0,119	0,120	0,121	0,115	0,116
<i>p</i> (O ₂) (Torr)	6,2	9,9	9,4	—	—
<i>p</i> {(F ₂ O) _{phot} } (Torr)	3,36	5,56	5,29	3,58	4,03
<i>p</i> {(F ₂ O) _{cons} } (Torr)	15,0	24,6	23,6	—	—
<i>p</i> {(F ₂ O) _{therm} } (Torr)	11,64	19,04	18,31	—	—
<i>p</i> (SF ₆) (Torr)	11,8	19,2	18,6	—	—
<i>p</i> (SF ₅ OF) (Torr)	2,9	5,0	4,7	—	—
sf. (Torr)	0,3	0,4	0,3	—	—
Φ(SF ₆)	3,51	3,45	3,53	—	—
Φ(SF ₅ OF)	0,86	0,90	0,89	—	—
Φ(sf.)	0,09	0,07	0,05	—	—
Φ(SF ₄)	4,49	4,46	4,48	—	—
Φ(F ₂ O)	4,46	4,42	4,46	—	—

unabhängig vom SF₄ Druck sind. Dies macht verständlich, dass sich bei den einzelnen Versuchen Δ*p*/Δ*t* bis gegen Ende der Reaktion nur wenig ändert.

Was den Einfluss der Lichtintensität angeht, so konnte aus den Versuchen, bei denen *I*₀ um den Faktor 3 geändert wurde, geschlossen werden, dass die Geschwindigkeiten der Bildung von SF₆ wie des Verbrauches der Ausgangsstoffe hiervon in gleicher Weise betroffen werden. Zwecks Bestimmung der Exponenten, mit dem *I*_a in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, wurden Versuche herangezogen, bei denen alle Parameter bis auf die Lichtintensität die gleichen waren. Es besteht dann die Beziehung (Tabellen 2 und 3)

$$\frac{d[(F_2O)_{\text{therm}}]_1}{dt} \bigg/ \frac{d[(F_2O)_{\text{therm}}]_2}{dt} = \frac{kI_{a_1}^x}{kI_{a_2}^x}$$

Für *x* wurde der Wert 2/3 erhalten, d.h. für gleiche F₂O Drucke besteht die Gleichung $d[(F_2O)_{\text{therm}}]/dt = kI_a^{2/3}$.

Wie Versuche, bei denen der F₂O Druck stark verändert und die Intensität der Lichtabsorption konstant gehalten wurde, anzeigten, hatte der F₂O Druck einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktion wie *I*_a (Tabelle 4). Der Exponent, mit dem F₂O in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, wurde mit Hilfe der Gleichung

TABELLE 2

Einfluss der Lichtintensität auf die Reaktion

	Versuchs- nummer 83	Versuchs- nummer 72	Versuchs- nummer 87	Versuchs- nummer 84
T (°C)	63,7	63,9	63,7	63,9
$p\{(\text{SF}_4)_i\}$ (Torr)	16,0	15,3	15,1	15,8
$p\{(\text{F}_2\text{O})_i\}$ (Torr)	488,5	492,3	453,5	468,0
I_0 (Torr Min ⁻¹)	0,92	1,03	0,92 - 0,93	0,92 - 0,93
I_a (Torr Min ⁻¹)	0,066	0,073	0,020	0,021
$\Sigma\Delta t$ (Min)	46,2	41,1	104,1	105,3
$-\Sigma\Delta p$ (Torr)	9,6	9,1	8,5	8,9
$p(\text{O}_2)$ (Torr)	6,4	6,2	6,8	6,9
$p\{(\text{F}_2\text{O})_{\text{phot}}\}$ (Torr)	3,04	2,99	2,08	2,17
$p\{(\text{F}_2\text{O})_{\text{cons}}\}$ (Torr)	15,7	14,9	15,1	15,6
$p\{(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}\}$ (Torr)	12,66	11,91	13,02	13,43
$p(\text{SF}_6)$ (Torr)	12,8	12,0	13,1	13,7
$p(\text{SF}_5\text{OF})$ (Torr)	2,6	2,5	1,8	1,8
sf. (Torr)	0,3	0,4	0,2	0,2
$\Phi(\text{SF}_6)$	4,21	4,01	6,25	6,31
$\Phi(\text{SF}_5\text{OF})$	0,86	0,84	0,87	0,83
$\Phi(\text{sf.})$	0,10	0,13	0,10	0,09
$\Phi(\text{SF}_4)$	5,26	5,12	7,26	7,28
$\Phi(\text{F}_2\text{O})$	5,16	4,99	7,21	7,19

TABELLE 3

Berechnung des Exponenten von I_a

Versuchsnummer	$d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]/dt$ (Torr Min ⁻¹)	I_a (Torr Min ⁻¹)	x
81	0,072	0,015	0,69
80	0,153	0,045	
74	0,072	0,015	0,69
76	0,153	0,045	
83	0,275	0,066	0,66
87	0,125	0,020	
72	0,290	0,073	0,66
84	0,128	0,021	

$$\frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]_1}{dt} \bigg/ \frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]_2}{dt} = \frac{k'p\{(\text{F}_2\text{O})_1\}^x I_{a_1}^{2/3}}{k'p\{(\text{F}_2\text{O})_2\}^x I_{a_2}^{2/3}}$$

berechnet. Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, wurde für x ein Wert von $x = 0,64 \pm 0,03$ erhalten. Es kann somit angenommen werden, dass der Exponent $2/3$ ist. Die Geschwindigkeitsgleichung nimmt somit die Form an

TABELLE 4

Einfluss des F_2O Druckes auf die Reaktion

	Versuchs- nummer 85	Versuchs- nummer 88	Versuchs- nummer 87	Versuchs- nummer 84
T ($^{\circ}C$)	63,7	63,9	63,9	63,7
$p\{(SF_4)_i\}$ (Torr)	16,0	15,2	15,1	15,8
$p\{(F_2O)_i\}$ (Torr)	160,1	162,3	453,5	468,0
I_0 (Torr Min^{-1})	1,03	0,92	0,92 - 0,93	0,92 - 0,93
I_a (Torr Min^{-1})	0,0236	0,0213	0,0200	0,0207
$\Sigma\Delta t$ (Min)	160,6	176,1	104,0	104,8
$-\Sigma\Delta p$ (Torr)	9,9	9,5	8,5	8,9
$p(O_2)$ (Torr)	6,1	5,7	6,6	6,9
$p\{(F_2O)_{phot}\}$ (Torr)	3,79	3,75	2,08	2,17
$p\{(F_2O)_{cons}\}$ (Torr)	15,6	15,1	15,1	15,6
$p\{(F_2O)_{therm}\}$ (Torr)	11,8	11,35	13,02	13,43
$p(SF_6)$ (Torr)	11,9	11,4	13,1	13,7
$p(SF_5OF)$ (Torr)	3,3	3,4	1,8	1,8
sf. (Torr)	0,40	0,30	0,20	0,20
$\Phi(SF_6)$	3,19	3,04	6,25	6,31
$\Phi(SF_5OF)$	0,87	0,91	0,87	0,83
$\Phi(sf.)$	0,11	0,08	0,10	0,09
$\Phi(SF_4)$	4,22	4,05	7,26	7,28
$\Phi(F_2O)$	4,11	4,03	7,21	7,19

TABELLE 5

Bestimmung des Exponenten von F_2O

Versuchsnummer	I_a (Torr Min^{-1})	$\overline{p(F_2O)}$ (Torr)	$(d[(F_2O)_{therm}]/dt)/I_a^{2/3}$ (Torr $^{1/3}$ $Min^{-1/3}$)	x
84	0,021	460,2	1,70	0,63
88	0,021	154,8	0,84	
87	0,020	445,5	1,70	0,64
69	0,023	148,0	0,84	
83	0,066	480,7	1,69	0,63
86	0,038	281,0	1,20	
72	0,073	484,7	1,66	0,61
76	0,045	289,4	1,22	
68	0,069	459,0	1,65	0,69
75	0,024	158,0	0,76	

$$\frac{d[(F_2O)_{therm}]}{dt} = k' p(F_2O)^{2/3} I_a^{2/3} \quad (1a)$$

Die Versuche zeigen ausserdem, dass $\Phi(SF_5OF)$ stets etwas unterhalb von 1 liegt und dass die Quantenausbeute des schwerflüchtigen Anteils sehr

TABELLE 6

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Versuchsnummer	T (°C)	$\overline{p(F_2O)}$ (Torr)	$\overline{I_a}$ (Torr Min ⁻¹)	$\Delta[(F_2O)_{\text{therm}}]/\Delta t$ (Torr Min ⁻¹)	$k' \times 10^2$ ^a (Torr ^{-1/3} Min ^{-1/3})
75	63,8	158,0	0,024	0,065	2,62
69	64,0	148,0	0,023	0,068	3,00
88	63,9	154,8	0,021	0,064	2,91
76	64,0	289,4	0,045	0,154	2,80
78	63,9	287,0	0,045	0,155	2,82
79	64,0	292,7	0,045	0,155	2,78
72	63,9	484,7	0,073	0,290	2,69
83	63,7	480,7	0,066	0,275	2,75
84	63,7	460,2	0,021	0,128	2,85
63	40,9	298,5	0,044	0,075	1,35
62	41,0	293,0	0,043	0,071	1,31
64	41,0	296,3	0,044	0,072	1,30

^a $\overline{k'}(64^\circ\text{C}) = (2,80 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1/3} \text{ Min}^{-1/3}$; $\overline{k'}(41^\circ\text{C}) = (1,32 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1/3} \text{ Min}^{-1/3}$.

gering ist. Es bestehen ferner die Beziehungen $\Phi(F_2O) - 1 = \Phi\{(F_2O)_{\text{therm}}\}$ und $\Phi\{(F_2O)_{\text{therm}}\} \approx \Phi(SF_6)$.

Um den Einfluss der Temperatur festzulegen, wurden einige Versuche bei 41 °C durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde, wie bereits früher angegeben, der mittlere Sauerstoffdruck unter 2 Torr gehalten. Es zeigte sich, dass die Reaktion einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten hat. In Tabelle 6 sind eine Anzahl von bei 64 und 41 °C durchgeführten Versuchen zusammengestellt, bei denen die Konstante k' der Gl. (1a) berechnet wurde. Es wurden folgende Mittelwerte erhalten:

$$\overline{k'}(64^\circ\text{C}) = (2,80 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1/3} \text{ Min}^{-1/3}$$

$$\overline{k'}(41^\circ\text{C}) = (1,32 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1/3} \text{ Min}^{-1/3}$$

Dem Temperaturkoeffizienten von $1,39 \pm 0,10$ entspricht eine scheinbare Aktivierungsenergie von

$$E' = 6800 \pm 1000 \text{ cal}$$

4. Diskussion

Licht der Wellenlänge 365 nm wird in unserem System lediglich vom F_2O absorbiert. Der Primärprozess besteht hiernach ganz ohne Zweifel aus der Dissoziation dieses Moleküls nach Lichtabsorption. Hieran müssen sich dann die Reaktionen der bei diesem Prozess gebildeten Spaltprodukte, F und OF, anschliessen.



Da gemäss der experimentellen Befunde der Druck des SF_4 bis herab zu mindestens 1 Torr keinerlei Einfluss auf das Reaktionsgeschehen ausübt, müssen praktisch alle Fluoratome mit diesem reagieren.



Reaktion (2) ist zwar eine relativ langsame Reaktion, sie ist jedoch etwas schneller als die Rekombination der Fluoratome im Dreierstoss [5] so dass, zum Mindesten bei Abwesenheit von Sauerstoff den Fluoratomen keine andere Möglichkeit bleibt als über Reaktion (2) zu reagieren.

Die via Reaktion (2) gebildeten SF_5 Radikale sind für die Fortführung der Kette verantwortlich. Da die Menge des als Endprodukt auftretenden SF_6 nahezu dem durch thermische Reaktionen verbrauchten F_2O gleichkommt, schlagen wir folgende Reaktion vor:



Wie die Versuche zeigen, wird während der Reaktion Sauerstoff gebildet und zwar in einer Menge, die etwa der Hälfte des während der gleichen Zeit entstandenen SF_6 entspricht. Dies zeigt an, dass die nach Reaktion (3) gebildeten OF Radikale in Wesentlichen gemäss



unter Rückbildung von Fluoratomen verbraucht werden. Reaktion (4) ist eine wohlbekannte schnelle Reaktion [6].

Was den Kettenabbruch anbetrifft, so ist die wahrscheinlichste der hierfür in Frage kommenden Reaktionen, die Reaktion zwischen SF_5 und OF, die zur SF_5OF Bildung führt.



Dass die SF_5OF Bildung tatsächlich gemäss Reaktion (5) erfolgt, wird dadurch erhärtet, dass es unter Bedingungen, bei denen die SF_5 -Konzentration sehr gering ist, z.B. bei hohen O_2 -Drucken und tiefen Temperaturen [7], nicht mehr in messbaren Mengen auftritt.

Im Prinzip könnten noch die Reaktionen (6a) und (6b) berücksichtigt werden.



Würde Reaktion (6a) einen merklichen Beitrag zum Kettenabbruch liefern, so müsste die Konzentration des SF_4 in der Geschwindigkeitsgleichung auftreten. Da dies nicht der Fall ist, muss Reaktion (6a) ausgeschlossen werden. Reaktion (6b) kann ebenfalls unberücksichtigt bleiben, da unter den Reaktionsprodukten lediglich Spuren vom S_2F_{10} nachgewiesen werden konnten.

Es bleibt also lediglich Reaktion (5). Wenn diese Reaktion den einzigen Kettenabbruch darstellt, so sollte, falls SF_5OF während des Reaktionsablaufes nicht weiterreagiert, $\Phi(\text{SF}_5\text{OF}) = 1,0$ Molekül $(h\nu)^{-1}$ sein. Die bei allen Ver-

suchen gefundenen Werte liegen etwas tiefer, zwischen 0,85 und 0,92. Dies ist aus zwei Gründen verständlich. Einmal weil, wie wir aus früheren Untersuchungen wissen [8], SF_5OF mit SF_5 Radikalen in einer mittelschnellen Reaktion reagiert.



Die hierbei entstehenden SF_5O Radikale führen zur Bildung von SF_5OSF_5 oder $\text{SF}_5\text{O}_2\text{SF}_2$.

Zum andern wird, da ja stets gewisse Mengen von Sauerstoff zugegen sind, ein Teil der Kettenträger durch die Bildung von SF_5O_2 und die sich anschliessenden Reaktionen verbraucht [3, 4].



Da $k_{10} > k_{11}$ [9] entsteht bei Anwesenheit geringer O_2 Konzentrationen mehr Mono- als Dioxid.

Unter unseren Versuchsbedingungen, und unter der Annahme eines mittleren O_2 Druckes von 4 Torr, ist die Gleichgewichtskonzentration des SF_5O_2 um einen kleinen Faktor grösser als die des SF_5 . Da jedoch $E_3 \approx 7$ kcal, $E_9 \approx 2$ kcal und die Konzentration des F_2O sicherlich $10^6 - 10^8$ mal grösser ist als die des SF_5O_2 kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die grosse Mehrheit der SF_5 Radikale gemäss Reaktion (3) reagiert.

Die Quantenausbeute der Oxidbildung ist gering. Sie lag, wie aus den angegebenen Tabellen zu ersehen ist, stets zwischen 0,08 und 0,12, d.h. im Mittel werden etwa 10% der Kettenträger auf diesem Wege verbraucht. Es lässt sich nicht angeben, welcher Anteil den Weg über Reaktion (7) und welcher den über Reaktion (8) nimmt. Falls etwa 3% über Reaktion (7) reagieren, also bereits vorhandenes SF_5OF zerstören, kann angenommen werden, dass unter unseren Versuchsbedingungen stets 90% - 95% der Kettenträger primär zur Bildung von SF_5OF führen.

Wir kommen hiernach zu dem Schluss, dass, da Reaktion (7) keine wesentliche Rolle spielt, das Reaktionsgeschehen im O_2 freien System, durch die Reaktionen (1) - (5) wiedergegeben werden kann. Der gleiche Mechanismus gilt auch, falls Sauerstoff in geringen Konzentrationen zugegen ist, da unter diesen Bedingungen die Reaktionen (8) - (11) nur unwesentliche Beiträge liefern.

Aus diesem Mechanismus lassen sich unter der Annahme eines quasi-stationären Zustandes, die folgenden Beziehungen ableiten:

$$\frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]}{dt} = \frac{d[\text{SF}_6]}{dt} = k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}]$$

$$I_a + 2k_4[\text{OF}]^2 = k_2[\text{SF}_4][\text{F}][\text{M}] \quad (12)$$

$$I_a + k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}] = k_5[\text{SF}_5][\text{OF}] + 2k_4[\text{OF}]^2 \quad (13)$$

$$k_2[\text{SF}_4][\text{F}][\text{M}] = k_5[\text{SF}_5][\text{OF}] + k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}] \quad (14)$$

Hieraus folgt

$$I_a = k_5[\text{SF}_5][\text{OF}] \quad (15)$$

$$[\text{SF}_5] = \frac{I_a}{k_5[\text{OF}]} \quad (15a)$$

$$k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}] = 2k_4[\text{OF}]^2 \quad (16)$$

ersetzt man SF_5 durch Gl. (15a) so ergibt sich

$$\frac{k_3 I_a [\text{F}_2\text{O}]}{k_5 [\text{OF}]} = 2k_4 [\text{OF}]^2 \quad (17)$$

$$[\text{OF}] = \left\{ \frac{k_3 I_a p(\text{F}_2\text{O})}{2k_4 k_5} \right\}^{1/3} \quad (18)$$

und somit

$$[\text{SF}_5] = \frac{2^{1/3} k_4^{1/3} I_a^{2/3}}{k_5^{2/3} k_3^{1/3} p(\text{F}_2\text{O})^{1/3}} \quad (19)$$

$$\frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]}{dt} = \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3} I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3}}{k_5^{2/3}} = \frac{d[\text{SF}_6]}{dt} \quad (20)$$

Diese Gleichung stimmt mit der experimentell gefundenen Gl. (1a) überein, wenn man

$$k' = \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3}}{k_5^{2/3}} \quad (21)$$

setzt. Da

$$-\frac{d[\text{SF}_4]}{dt} = k_2[\text{SF}_4][\text{F}][\text{M}] = I_a + \frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]}{dt}$$

und

$$-\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt} = I_a + k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}] = I_a + \frac{d[(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}]}{dt}$$

ergibt sich

$$\Phi(\text{SF}_4) = \Phi(\text{F}_2\text{O}) = 1 + \Phi(\text{SF}_6) = 1 + \Phi\{(\text{F}_2\text{O})_{\text{therm}}\} \quad (22)$$

Dies ist in bester Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Für die Geschwindigkeit der Druckabnahme erhält man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dp}{dt} &= \frac{d[\text{SF}_4]}{dt} - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{SF}_4][\text{F}][\text{M}] - k_4[\text{OF}]^2 & (23) \\
 &= I_a + \frac{1}{2} k_3[\text{SF}_5][\text{F}_2\text{O}] \\
 &= I_a + \frac{1}{2} \frac{2^{1/3} k_3^{2/3} k_4^{1/3} I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3}}{k_5^{2/3}} \\
 &= I_a + \frac{1}{2} k' I_a^{2/3} p(\text{F}_2\text{O})^{2/3} & (23a)
 \end{aligned}$$

In Tabelle 7 sind für 15 Versuche die Anfangswerte der experimentell bestimmten und der mit Hilfe von Gl. (23) berechneten Druckabnahmen angegeben. Wie man sieht, besteht eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen beiden Werten.

Was die Aktivierungsenergien der Gesamtreaktion und der verschiedenen Teilreaktionen anbelangt, so lässt sich folgendes sagen: experimentell wurde E' bestimmt,

$$E' = \frac{2}{3} E_3 + \frac{1}{3} E_4 - \frac{2}{3} E_5 = 6,8 \pm 1,0 \text{ kcal}$$

Wir wissen aus der Lit. 6, dass $E_4 \approx 0$, und können annehmen, da Reaktion (5) die Addition zweier Radikale darstellt, dass ebenfalls $E_5 \approx 0$ ist. Somit ergibt sich

$$E_3 = 10,2 \pm 1,5 \text{ kcal}$$

TABELLE 7

Geschwindigkeiten der Druckabnahme berechnet mit Gl. (23a)

Versuchsnummer	T (°C)	p(F ₂ O) (Torr)	I _a (Torr Min ⁻¹)	(Δp/Δt) _{exp} (Torr Min ⁻¹)	(Δp/Δt) _{ber} (Torr Min ⁻¹)
69	64,0	155,3	0,024	0,060	0,058
75	63,8	165,2	0,025	0,058	0,061
88	63,9	162,3	0,022	0,055	0,055
70	64,0	298,2	0,045	0,118	0,124
71	64,0	300,2	0,046	0,120	0,126
76	64,0	301,7	0,046	0,120	0,127
72	63,9	492,2	0,074	0,230	0,227
83	63,7	488,5	0,066	0,218	0,208
84	63,7	468,2	0,021	0,084	0,085
62	40,9	294,5	0,043	0,075	0,079
63	41,0	300,4	0,044	0,075	0,080
64	41,0	298,3	0,044	0,076	0,080

Da der numerische Werte von k_4 bekannt ist [6], kann man, falls man k_5 einen plausiblen Wert gibt z.B. $k_5 = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mit Hilfe des numerischen Wertes von k' und Gl. (21), k_3 berechnen:

$$k_3 = (1,63 \pm 0,15) \times 10^9 \exp\left(-\frac{10200 \pm 1500 \text{ cal}}{RT}\right) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Literatur

- 1 E. Castellano und H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 65 (1969) 62.
- 2 R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 52 (1964) 161.
- 3 J. Czarnowsky und H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 1089.
- 4 J. Czarnowsky und H. J. Schumacher, *J. Fluorine Chem.*, 12 (1978) 497.
- 5 A. C. Gonzalez und H. J. Schumacher, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 66.
- 6 H. Wagner, C. Zetzch und Warnalz, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 76 (1972) 526.
- 7 A. C. Gonzalez und H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70 (1982) 179.
- 8 A. J. Colussi und H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 71 (1970) 208.
- 9 J. Czarnowsky und H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11 (1979) 613.