

Untersuchung des thermischen Zerfalls von N₂O in Stoßwellen

Von W. JOST, K. W. MICHEL, J. TROE und H. GG. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 59—64 [1964]; eingegangen am 8. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Der thermische Zerfall von N₂O hinter reflektierten Stoßwellen wurde zwischen 1500 und 2500 °K in Argon als Trägergas untersucht. Der Konzentrationsverlauf von N₂O wurde mit einem photoelektrischen Verfahren über die Absorption bei 2300 Å verfolgt. Gleichzeitig damit konnte über die Absorption bei 2260 Å die Bildung von NO beobachtet werden. Die im Niederdruckbereich des unimolekularen Zerfalls gemessene Geschwindigkeit der Reaktion N₂O → N₂ + O ergab sich zu

$$d[\text{N}_2\text{O}]/dt = -k[\text{M}][\text{N}_2\text{O}] \quad \text{mit} \quad k = 10^{15} \exp(-E/RT) \quad (\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

($E = 61 \text{ kcal/Mol}$ und $[\text{M}] = \text{Gesamtkonzentration}$).

Der thermische Zerfall von N₂O ist im Temperaturbereich unter und um 1000 °K mehrfach untersucht worden. Die bis 1950 vorliegenden Messungen wurden von JOHNSTON¹ zusammengefaßt und eingehend diskutiert. Es zeigte sich dabei, daß die meisten dieser Daten durch Wandeinflüsse stark beeinträchtigt waren und deshalb korrigiert werden mußten.

Da N₂O von den dreiatomigen Molekülen das am besten untersuchte war (für die Daten des N₂O-Moleküls vgl. ²⁻⁸), wurden besonders in neuerer Zeit diese Werte häufig zum Vergleich mit theoretischen Ergebnissen über den Verlauf unimolekularer Reaktionen im Niederdruckbereich herangezogen⁹⁻¹². Damit ein solches Vorgehen sinnvoll ist, muß man aber sicher sein, daß man wirklich mit genauen Daten für den homogenen Zerfall des N₂O vergleicht.

Eine einfache Möglichkeit, den Reaktionsablauf beim homogenen Zerfall von N₂O zu verfolgen, bietet die Anwendung von Stoßwellen^{13, 14}. Diese Methode hat gleichzeitig den Vorteil, daß man einen großen Bereich von Temperatur und Druck bei extrem schneller Einstellung der Versuchsbedingungen überstreichen kann. Den ersten Versuch in dieser Richtung unternahmen BRADLEY und KISTIAKOWSKY¹⁵.

Sie untersuchten den N₂O-Zerfall hinter reflektierten Stoßwellen, indem sie den Konzentrationsverlauf verschiedener Teilchen während der Reaktion mit einem Massenspektrometer verfolgten. Bedingt durch die Analysenmethode und die besonderen Versuchsbedingungen waren in diesem Fall der zugängliche Temperaturbereich klein (1800 bis 2000 °K) und die Meßgenauigkeit nur gering.

Es erschien daher wünschenswert, die Vorteile der Stoßwellenmethode voll auszunutzen und gleichzeitig eine hohe Meßgenauigkeit anzustreben. Dazu erwies sich die Messung des Konzentrationsverlaufes mit Hilfe der Lichtabsorption als besonders geeignet, da man hierbei kontinuierlich und mit hoher Genauigkeit sowohl die Partialdichten von N₂O, NO und des möglichen Reaktionsproduktes NO₂ gleichzeitig verfolgen kann.

Versuchsanordnung

Der N₂O-Zerfall wurde in zwei verschiedenen Stoßrohren aus Aluminium gemessen. Verfälschungen, die durch spezielle apparative Eigenschaften bedingt waren, wie Stoßfrontkrümmung durch Grenzschichteffekte u. a., konnten so eliminiert werden.

¹ H. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **19**, 663 [1951].

² B. J. MCBRIDE u. S. GORDON, J. Chem. Phys. **35**, 2198 [1961].

³ H. SPONER u. L. G. BONNER, J. Chem. Phys. **8**, 33 [1940].

⁴ A. K. DUTTA, Proc. Roy. Soc., Lond. A **138**, 84 [1932].

⁵ G. HERZBERG u. L. HERZBERG, J. Chem. Phys. **18**, 1551 [1950].

⁶ E. D. TIDWELL, E. K. PLYLER u. W. S. BENEDICT, J. Opt. Soc. Amer. **50**, 1243 [1960].

⁷ W. GROTH u. H. SCHIERHOLZ, Planetary Space Sci. **1**, 333 [1959].

⁸ J. P. DOERING u. B. H. MAHAN, J. Chem. Phys. **36**, 1682 [1962].

⁹ N. B. SLATER, Theory of Unimolecular Reactions, Cornell University Press, Ithaca 1959.

¹⁰ R. E. POWELL, J. Chem. Phys. **30**, 724 [1959].

¹¹ G. M. WIEDER u. R. A. MARCUS, J. Chem. Phys. **37**, 1844 [1962].

¹² E. E. NIKITIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **129**, 157 [1959].

¹³ W. JOST, Naturwissenschaften **49**, 171 [1962].

¹⁴ J. P. TÖNNIES u. E. F. GREENE, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1959.

¹⁵ J. N. BRADLEY u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. **35**, 256 [1961].



Das eine Rohr bestand aus einem Niederdruckteil von 2,50 m und einem Hochdruckteil von 1,80 m Länge. Der Querschnitt war quadratisch (3,2 cm Kantenlänge innen). Das andere Rohr war rund und hatte 10 cm Innendurchmesser; die Länge des Niederdruckteiles betrug 4,20 m und die des Hochdruckteiles 2,80 m. Die Dichtigkeit der Rohre entsprach 10^{-5} Torr pro Minute (genaue Beschreibung siehe ¹⁰).

Die Geschwindigkeit der Stoßwellen wurde mit drei Schlierenstationen gemessen (Empfänger: Sekundärelektronenvervielfacher RCA 931). Das Signal der ersten Schlierenmeßstelle löste einen Oszillographen aus (Tektronix 545, 53/54 K Einschub), dessen Elektronenstrahl die Signale der anderen beiden Stationen registrierte. Sobald der Strahl den Schirm einmal überstrichen hatte, wurde ein zweiter Oszillograph ausgelöst, auf dem die Veränderung der Lichtabsorption während der Reaktion verfolgt wurde. Als Lichtquelle für die Extinktionsmessung diente eine Xenon-Hochdrucklampe (Osram XBO 150 W). Ein 1 mm breites Lichtbündel durchsetzte das Rohr 5 cm (10 cm im kleinen Rohr) von der reflektierenden Endplatte entfernt. Zur Lichtzerlegung wurden ein Zeiss-Monochromator MQ II (Dispersion bei 2300 Å 26 Å/mm, Spaltbreite meist 0,3 mm) und ein Hilger-Spektrograph (Medium Quartz), zur Registrierung der Absorption ultraviolett empfindliche Sekundärelektronenvervielfacher (EMI 6256 A) verwandt.

Bei Benutzung des Hilger-Spektrographen wurde der gewünschte Wellenlängenbereich, bei dem die zwei zu verfolgenden Teilchenarten absorbierten, durch Blenden ausgesondert. Mit Hilfe eines Zweistrahleinschubs (Tektronix 53/54 C) konnten die Signale der beiden Sekundärelektronenvervielfacher gleichzeitig auf dem Oszillographen aufgezeichnet werden.

Die Zeitskala auf beiden Oszillographen wurde mit einem Zeitmarkengeber (Tektronix Type 181) geeicht.

Die Reaktionsgemische wurden über Kapillarströmungsmesser hergestellt mit einer relativen Genauigkeit von 1%. N₂O (für anästhetische Zwecke) und Argon (Schweißargon) wurden Stahlflaschen entnommen, NO wurde aus Kaliumnitrit und Salzsäure hergestellt und gereinigt. Die Gase wurden mit einem Massenspektrometer auf Reinheit geprüft. Die Verunreinigungen (H₂O, N₂ und O₂) lagen stets unter 1‰ des eingesetzten N₂O.

Versuchsausführung und Auswertung

Zu Beginn eines Versuches wurde die Membran (Aluminium 0,1 bis 0,2 mm dick, unter Umständen mehrfach, je nach Ausgangsdruck) zwischen dem Hoch- und Niederdruckteil mit Flanschen eingespannt. Der Niederdruckteil wurde zunächst evakuiert und anschließend mehrere Male mit dem zu untersuchenden Gemisch (0,5 bis 3% N₂O in Ar als Trägergas) bei einem den Ausgangsbedingungen des Experiments entsprechenden

Druck (80–250 Torr) durchspült. Damit wurde sichergestellt, daß der Einsaugvorgang stationär war und daß das an den Strömungsmessern abgelesene Verhältnis von N₂O und Ar die tatsächliche Konzentration im Rohr wiedergab. Außerdem wurden Gasreste vom vorhergehenden Experiment auf diese Weise wirksamer entfernt als durch Abpumpen allein, und Absorptionsgleichgewichten, die insbesondere beim NO zwischen Gasphase und Rohrwandung in Betracht zu ziehen sind, war genügend Zeit zur Einstellung gegeben. Pump- und Gaseinlaß-Hahn wurden gleichzeitig zugezogen. Der Hochdruckteil wurde mit dem Treibgas Wasserstoff gründlich gespült, damit Luftreste die Ausbreitung der Stoßwellen nicht störten.

Durch Modulation mit Hilfe eines rotierenden Sektors von 2,8 kHz wurde kurz vor Auslösen der Stoßwelle die Intensität des eingestrahlten ultravioletten Lichtes oszillographisch bestimmt. Beeinflussung des thermischen Zerfalls von N₂O durch vorangegangene Photolyse ist bei diesem Vorgehen nicht zu befürchten, da die optisch beobachtete Pyrolyse bekanntlich in einem Segment der Gassäule stattfindet, das erst durch die Stoßwelle in den Lichtweg hineingeschoben wird. Durch die effektive Breite des Lichtbündels von 1 mm war bei einer mittleren Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle von etwa 0,5 mm pro μ sec die maximale Zeitauflösung des Reaktionsverlaufes von 2 μ sec gegeben. Dem waren die Zeitkonstanten der elektrischen Registriereinrichtungen angepaßt.

Grenzschichteffekte äußerten sich in unterschiedlicher Dämpfung der einfallenden Stoßwellen. Im großen Rohr lag die Abnahme der Stoßwellengeschwindigkeit zwischen 0 und 2% pro Meter, im kleinen Rohr hingegen zwischen 3 und 4% pro Meter. Die relative Verlangsamung der einfallenden Stoßwelle erwies sich als praktisch unabhängig von der Mach-Zahl ($2,5 < M < 3,3$).

Kriterien für saubere Strömungsverhältnisse waren normale Dämpfung der einfallenden Welle, eine zum Ausgangsdruckverhältnis passende Mach-Zahl und ein Geschwindigkeitsverhältnis von reflektierter und einfallender Stoßwelle, das dem theoretischen Wert entsprach.

Das Oszillogramm in Abb. 1 zeigt die Veränderung der registrierten Lichtintensität bei Verdich-

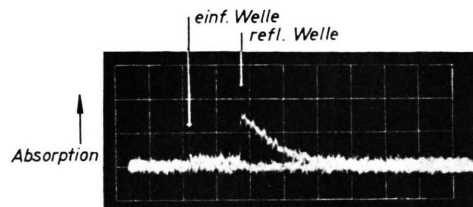


Abb. 1. Zerfall von N₂O in reflektierter Stoßwelle, $M=2,9$. Hinter der reflektierten Stoßwelle: Temperatur $T=1960$ °K, N₂O-Konzentration $\varphi_{\text{N}_2\text{O}}=3,2 \cdot 10^{-7}$ Mol/cm³, Gesamtkonzentration $\varphi=2,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³, Zeitablenkung 100 μ sec/cm. Die scharfen Signale beim Eintreffen der einfallenden und reflektierten Stoßwelle sind durch Schliereffekte verursacht.

¹⁰ K. W. MICHEL u. H. GG. WAGNER, Z. Phys. Chem. N.F. (im Druck).

tung und Aufheizung des Reaktionsgemisches durch einfallende und reflektierte Welle mit anschließendem Zerfall des N_2O bei den hohen Temperaturen (1500 bis 2500 °K) und Drucken (zwischen 2 und 20 atm) nach Stoßreflektion. Der erste stufenartige Anstieg* in der Lichtabsorption erfolgt, wenn die einfallende Welle den Lichtstrahl kreuzt. Die Konzentration der lichtabsorbierenden Teilchen im bewegten Gas hinter der einfallenden Welle verändert sich nicht. Die wirkliche Aufenthaltszeit dieser Moleküle hinter der einfallenden Welle ist im Mittel um den Faktor 3 länger als die vom ruhenden Beobachter gemessene Zeit bis zum Eintreffen der reflektierten Stoßwelle (zweite Absorptionsstufe).

Die zu einer gemessenen Stoßwellengeschwindigkeit gehörigen Bedingungen hinter einfallender und reflektierter Welle wurden unter Zugrundelegung des Gesetzes idealer Gase, der Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie und mit Enthalpiewerten der Literatur^{17, 18} unter Berücksichtigung der Dämpfung berechnet¹⁹. Bis zum Einsetzen der Reaktion waren mithin Teilchendichten und Temperatur an jeder Stelle bekannt. Aus den Oszillogrammen (wie Abb. 1) ließ sich ein effektiver Extinktionskoeffizient des N_2O und seine Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur bestimmen.

Die Abnahme der Lichtabsorption nach Durchgang der reflektierten Welle ergab die Zerfallsgeschwindigkeit des N_2O .

Die Vorteile der Messung hinter reflektierten Wellen liegen auf der Hand: Abgesehen davon, daß das Gas ruht, sind leicht hohe Temperaturen bei relativ hohen Dichten zu erreichen. Dies erlaubt bei gegebener Empfindlichkeit der Meßanordnung kleine Anteile der interessierenden Substanz in hohem Überschuß an inertem Trägergas nachzuweisen.

Der Einfluß der frei werdenden Reaktionswärme auf die Ausbreitung der Stoßwellen sowie andere Abweichungen vom idealen Stoßverhalten waren im vorliegenden Fall bei Meßzeiten zwischen 2 μsec und 1 msec (obere Grenze durch Abkühlung bedingt) so gering, daß sie als „kleine Störungen“ in Rechnung gestellt werden konnten.

Das Zerfallsprodukt NO besitzt einige scharfe Absorptionsbanden im Ultravioletten²⁰, die von der praktisch kontinuierlichen Absorption des N_2O zunächst überdeckt werden, nach dem vollständigen Zerfall des N_2O jedoch eine Restabsorption in den betreffenden Spektralbereichen bewirken. In diesen Untersuchungen wurde der Spektralbereich um 2260 Å, in dem die zum (0,0)- und (1,1)-Übergang des γ -Systems von NO gehörigen Banden liegen, zur Messung der NO-Absorption herangezogen, während simultan damit die Absorption von N_2O in einem Bereich zwischen den NO-Banden (2300 Å) auf dem Oszillographen aufgezeichnet wurde (vgl. Oszillogramm in Abb. 2). Damit ließ sich die erzeugte

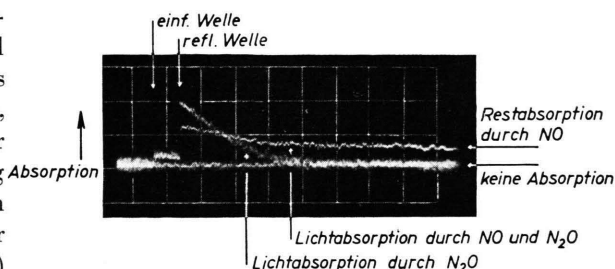


Abb. 2. Simultanmessung von N_2O -Zerfall und NO-Bildung. Zeitablenkung 200 $\mu\text{sec}/\text{cm}$. Strahl mit Restabsorption: gemeinsame Absorption von N_2O und NO bei 2260 Å; Strahl ohne Restabsorption: Absorption von N_2O bei 2300 Å. Die Empfindlichkeit der beiden Registriertsysteme war verschieden.

NO-Menge bis zum Ende des Reaktionsverlaufes verfolgen. Die dazu notwendigen Extinktionskoeffizienten von reinem NO, das unter den angewandten Stoßwellenbedingungen als stabil betrachtet werden kann²¹, wurden in unabhängigen Versuchen als Funktion von Temperatur und Konzentration mit Ar als Trägergas festgestellt.

Ergebnisse

Absorption von N_2O

N_2O besitzt bei Zimmertemperatur eine kontinuierliche Absorption, die schwach bei etwa 3065 Å beginnt und von 2400 Å an nach kürzeren Wellen hin stärker wird²². Doch sind die entsprechenden Absorptionskoeffizienten zu gering^{3, 4}, als daß man

* Wegen des bei niedriger Temperatur kleinen Extinktionskoeffizienten des N_2O und der geringen N_2O -Dichte in der einfallenden Welle ist der zugehörige Ausschlag nur klein, verglichen mit dem Signal der reflektierten Welle.

¹⁷ Tables of Thermal Properties of Gases, Nat. Bur. Stand. Circ. 564, Washington 1955.

¹⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II/4, Kalorische Zustandsgrößen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

¹⁹ K. W. MICHEL, Dissertation, Göttingen 1962.

²⁰ G. W. BETHKE, J. Chem. Phys. **31**, 662 [1959].

²¹ E. FREEDMAN u. J. W. DAIBER, J. Chem. Phys. **34**, 1271 [1961].

²² R. W. B. PEARSE u. A. G. GAYDON, Identification of Molecular Spectra, Chapman & Hall, London 1963.

darauf ein photoelektrisches Verfahren zur Registrierung geringer Teilchenkonzentrationen in Stoßwellenversuchen hätte aufbauen können. Es stellte sich nun heraus, daß die Absorption mit der Temperatur sehr stark anwächst. Sie zeigte innerhalb der angewandten Auflösung keine Struktur, wie durch leichte Variation der Monochromatoreinstellung und der Spaltbreite festgestellt wurde. Die Auftragung des Logarithmus des Extinktionskoeffizienten bei 2300 Å gegen die reziproke Temperatur ergibt eine Gerade (Neigung entsprechend 2400 cm⁻¹). Eine Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Teilchendichte und vom Gesamtdruck sowie vom Stoßrohr und damit von der geometrischen Schichtdicke konnte nicht festgestellt werden, wodurch die kinetische Auswertung wesentlich vereinfacht wurde.

Bildung von NO und NO₂

Mit Hilfe der gemessenen Absorptionskoeffizienten von NO wurde aus der Restabsorption nach dem N₂O-Zerfall die gebildete Menge an NO ermittelt. Sie ergab sich zu 25 ± 5% der Ausgangsmenge an N₂O. Innerhalb der Meßgenauigkeit ließ sich keine Abhängigkeit der NO-Produktion vom Druck, von der Partialdichte an N₂O (4 bis 10 · 10⁻⁷ Mol/cm³) und von der Temperatur im Bereich zwischen 1800 und 2500 °K erkennen.

NO₂-Absorption konnte bei 4200 Å (Absorptionsmaximum) überhaupt nicht festgestellt werden, woraus mit bekannten Extinktionskoeffizienten²³ folgt, daß stets sicher weniger als 1% NO₂, bezogen auf die Ausgangskonzentration von N₂O, im Reaktionsgemisch vorhanden waren.

Zerfallsgeschwindigkeit von N₂O

Die Zerfallskurven des N₂O wurden auf eine formale Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung hin ausgewertet, $k = -\Delta \ln[N_2O]/\Delta t$. k wurde gegen die Reaktionszeit aufgetragen und war bei Reaktionen zwischen 1750 °K und 2500 °K für jeden Versuch innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Im größten Teil des untersuchten Bereiches waren also Sekundärreaktionen so langsam, daß sie nicht merklich mit dem unimolekularen Einleitungsschritt konkurrieren konnten, oder so schnell, daß der Einleitungsschritt — von einer kurzen Anfangsphase abgesehen, die sich wegen der beschränkten Meßgenauigkeit nicht mehr erfassen ließ —, durchweg geschwin-

digkeitsbestimmend war. Nur bei tiefen Temperaturen $T < 1750$ °K zeigte sich ein leichter, und zwar nahezu linearer Anstieg von k mit fortschreitendem Zerfall*. k erreichte hier gegen Ende der beobachteten Reaktion etwa das 1,5- bis 1,8-fache des Anfangswertes bei N₂O-Konzentrationen um 1% in Ar bzw. das 2- bis 3-fache bei 2 bis 3% N₂O in Ar. In diesem Bereich wurden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k die gegen die Zeit aufgetragenen Werte von $-\Delta \ln[N_2O]/\Delta t$ zum Reaktionsbeginn hin extrapoliert. Die Meßergebnisse aus den beiden verschiedenen Stoßrohren unterschieden sich nicht. Dividiert man die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten k durch die jeweilige Gesamtkonzentration und trägt dieses $k' = k/[M]$ logarithmisch gegen die reziproke Temperatur auf, so lassen sich die Messungen, wie in Abb. 3 gezeigt, gut durch eine Gerade approximieren. Variation der Gesamtdichte um einen Faktor 10 (Gesamtkonzentration zwischen 1,5 und 15 · 10⁻⁵ Mol/cm³) ergab

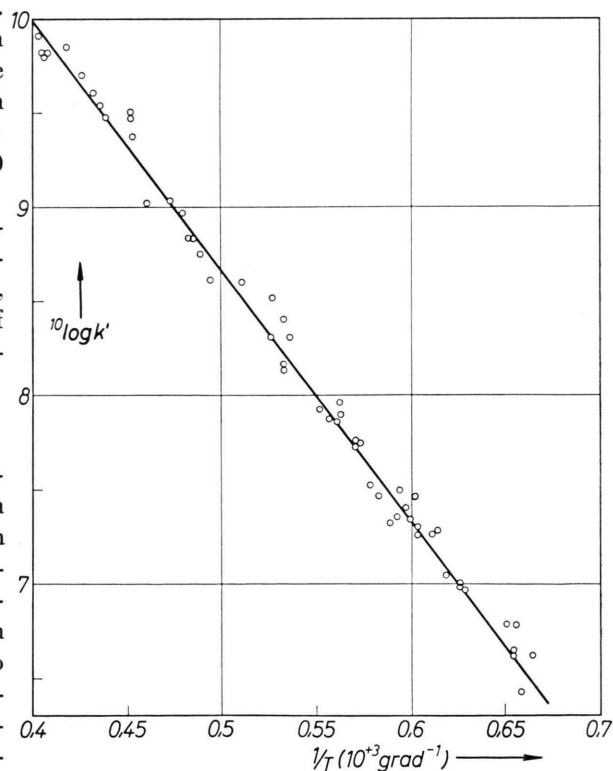


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k' = \frac{k}{[M]} = - \frac{\Delta \ln[N_2O]}{[M] \cdot \Delta t} \quad [\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$$

([M] = Gesamtkonzentration an N₂O und Ar).

²³ R. E. HUFFMAN u. N. DAVIDSON, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2311 [1959].

eine strenge Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gesamtdichte für den gesamten untersuchten Temperaturbereich, wie an einigen Beispielen in Abb. 4 dargestellt ist.

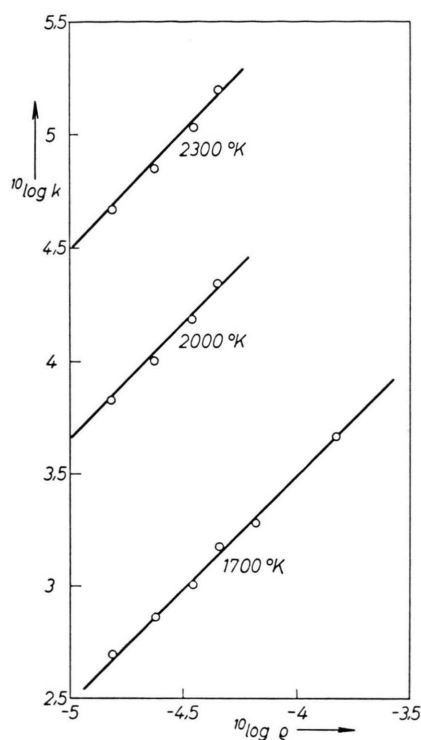


Abb. 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Gesamtkonzentration.

Variation der N₂O-Konzentration von 0,5% bis 3% in Ar ergab bei gleichbleibender Gesamtdichte keine Änderung in der Geschwindigkeitskonstanten.

Zwischen 1750 °K und 2500 °K wird also während der ganzen Reaktion das folgende Zerfallsgesetz befolgt:

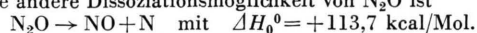
$$-\frac{1}{[\text{N}_2\text{O}]} \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k = k'[\text{M}],$$

wo $[\text{M}]$ die Gesamtkonzentration in Mol/cm³ unter Reaktionsbedingungen bezeichnet. Der Geraden in Abb. 3 entspricht der folgende Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit von k' :

$$k' = 10^{15,3} \exp\left(-\frac{61\,000}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}\right].$$

* Der Anstieg von k wird hervorgerufen durch Temperaturerhöhung auf Grund der freiwerdenden Reaktionswärme.

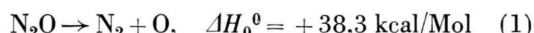
²⁴ Eine andere Dissoziationsmöglichkeit von N₂O ist



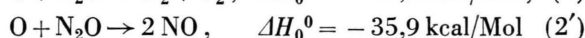
Diese Reaktion wurde photochemisch untersucht (vgl. 7, 8),

Diskussion

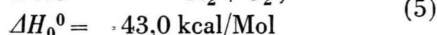
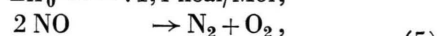
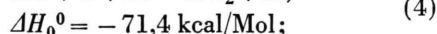
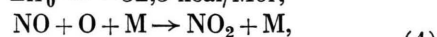
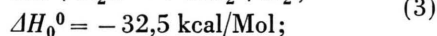
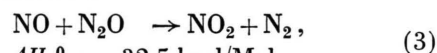
Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



aus den gemessenen Zerfallskurven des N₂O ist abzuschätzen, inwieweit das gesamte Reaktionsgeschehen durch Folgeschritte beeinflusst werden kann²⁴. Die Rekombination der durch Reaktion (1) gebildeten Sauerstoffatome kann unter den hier angewandten Bedingungen vernachlässigt werden²⁵. Auch Reaktionen der Sauerstoffatome mit dem nach Reaktion (1) gebildeten Stickstoff können außer Betracht gelassen werden. Hingegen müssen die Reaktionen



berücksichtigt werden, wie u. a. aus der Bildung von NO während der hier untersuchten Reaktion hervorgeht. NO könnte nach



weiter reagieren.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (3) wurde von KAUFMAN und KELSO²⁶ zu

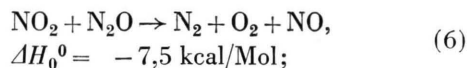
$$k_3 = 2,5 \cdot 10^{14} \exp(-50\,000/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$$

bestimmt. Mit diesem Wert ergibt sich für die Zerfallsgeschwindigkeit des N₂O nach Reaktion (3): $d[\text{N}_2\text{O}]/dt = -k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}]$, ein Wert, der im ganzen Temperaturbereich um mindestens einen Faktor 100 kleiner ist als die gemessene N₂O-Gesamtzerfallsgeschwindigkeit. Von den Schritten (4) und (5) ist unter unseren Bedingungen Reaktion (4), für die eine Geschwindigkeitskonstante von $k_4 \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ Mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ angegeben wird²⁷, nach²¹ um Größenordnungen schneller als Schritt (5). Ein direkter Einfluß des Reaktionsproduktes NO auf die Zerfallsgeschwindigkeit von N₂O läßt sich also ausschließen, doch kann das in Reaktion (4) entstandene Reaktionsprodukt NO₂ nach

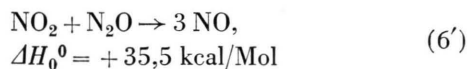
ist aber naturgemäß beim thermischen Zerfall gegenüber (1) zu vernachlässigen.

²⁵ M. CAMAC u. A. VAUGHAN, J. Chem. Phys. **34**, 460 [1961].

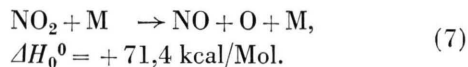
²⁶ F. KAUFMAN u. J. R. KELSO, J. Chem. Phys. **23**, 602 [1955].



bzw.



weiter reagieren. Diese Reaktionen verlaufen in Konkurrenz zu



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde von HUFFMAN und DAVIDSON²³ zu

$k_7 = 3 \cdot 10^{16} \exp(-65\,000/RT) \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ angegeben. (Reaktion von NO₂-Molekülen miteinander spielt unter den angewandten Bedingungen keine Rolle.) Da die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (6) nicht bekannt sind (vermutlich ist k_6 relativ klein), läßt sich der Einfluß der Reaktionen (4), (6) und (7) nicht genau ermitteln. Für den Fall, daß während des Hauptteiles der Reaktion für die Sauerstoffatome bzw. Sauerstoffatome und NO₂ Quasistationarität vorausgesetzt werden darf, ergibt sich, wie man leicht zeigen kann,

$$d[\text{N}_2\text{O}]/dt = -2 k_1 [\text{N}_2\text{O}].$$

Folgende experimentellen Ergebnisse rechtfertigen diese Annahme: 1. Innerhalb der Fehlergrenze ist die gemessene formale Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung, k , während des Reaktionsablaufes bei Temperaturen oberhalb von 1750 °K unabhängig von der Zeit. 2. Falls innerhalb des Meßbereiches an einer Stelle Abweichungen vom quasistationären Verhalten aufgetreten wären, hätte sich das in einer Konzentrationsabhängigkeit von k sowie in der Auftragung $\log k$ gegen $1/T$ und in einer Abweichung vom linearen Druckgesetz gezeigt. 3. Da NO entsteht und die relative NO-Produktion unabhängig von Temperatur und Konzentration war, läßt sich zeigen, daß die Folgeschritte so rasch abliefen, daß nur die Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend war. Vorliegende Daten²⁸ über die Geschwindigkeit der Reaktion (2') rechtfertigen ebenfalls die Annahme der Quasistationarität im gesamten Meßbereich.

Da also stets Auswertung mit der Näherung der Quasistationarität gerechtfertigt war, ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) gegeben durch

$$\frac{k_1}{[M]} = \frac{k}{2[M]} = 10^{15} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}.$$

($E = 61 \text{ kcal/Mol}$; $[M]$ = Gesamtkonzentration, d. h. im wesentlichen $[\text{Ar}]$). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den von JOHNSTON (vgl. oben) ausgewählten Werten, die bei Temperaturen unter 1000 °K und unter ähnlichen Dichteverhältnissen erhalten wurden. Die strenge Proportionalität von k_1 mit dem Druck weist darauf hin, daß die unimolekulare Reaktion von N₂O unter den gegebenen Bedingungen überall im Grenzbereich niedriger Drucke untersucht wurde, wo also nur die Stoßaktivierung für den Gesamtzerfall geschwindigkeitsbestimmend ist⁹. Wie häufig bei unimolekularen Reaktionen beobachtet und mit Hilfe verschiedener Modellvorstellungen theoretisch gedeutet^{9, 12, 29}, ist der präexponentielle Fehler von $A = 10^{15} \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$ der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung höher als die Stoßfrequenz $Z = 2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$ ($\sigma_{\text{AB}} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $T = 2000 \text{ °K}$), wobei noch eine begrenzte Stoßausbeute zu berücksichtigen wäre. Ein ähnlich hoher A -Wert wurde auch für den unimolekularen Zerfall von CO₂ gefunden, das kürzlich hinter Stoßwellen im Temperaturbereich zwischen 2700 °K und 4300 °K untersucht wurde³⁰. Beim CO₂ liegt der experimentelle Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie, $E \approx 100 \text{ kcal pro Mol}$, beträchtlich unterhalb der betreffenden „Bindungsdissoziationsenergie“ $D = 118 \text{ kcal/Mol}$ bei 3500 °K. Da N₂O und CO₂ analoge Dissoziationsmechanismen aufweisen sollten³¹, läge es nahe, auch für N₂O eine „Bindungsdissoziationsenergie“ anzunehmen³², die nicht unwesentlich über dem Wert der hier bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergie von $E = 61 \text{ kcal/Mol}$, die ja im Niederdruckbereich gemessen wurde, liegt.

Zur Klärung dieser Frage sind Messungen des N₂O-Zerfalls im Hochdruckbereich der unimolekularen Reaktion im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ARDC danken wir für finanzielle Unterstützung.

²⁷ C. P. FENIMORE, J. Chem. Phys. **35**, 2243 [1961].

²⁸ C. P. FENIMORE u. G. W. JONES, VIII. Symp. on Combustion 1960, S. 127, Williams & Wilkins, Baltimore 1962.

²⁹ E. K. GILL u. K. J. LAIDLER, Canad. J. Chem. **36**, 1570 [1958].

³⁰ H. A. OLSCHESKI et al., Z. Phys. Chem. N.F. **39**, 129 [1963].

³¹ G. HERZBERG, Z. Phys. Chem. B **17**, 68 [1932].

³² B. G. REUBEN u. J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **55**, 1543 [1959].