

The Rate Constant of the Aeronomic Reaction $\text{N} + \text{O}_2$

K. H. BECKER, W. GROTH, and D. KLEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **24a**, 1280–1281 [1969]; received 10 July 1969)

The reaction (1) $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ is one of the favoured sources of nitric oxide in the upper atmosphere of the earth^{1,2}. Nitric oxide plays an important role in ionospheric processes³. But there exists a discrepancy of two orders of magnitude between the small rate constant $< 10^6 \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$ of reaction (1) and the $(\text{NO})/(\text{O}_2)$ ratio at about 100 km height⁴. On the other hand, the alternative source³ $\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^+$ has been found to occur at the most with a rate constant of⁵

$$\leq 6 \times 10^8 \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}.$$

In a program of studying gas reactions at low total pressures in a 2×10^5 liter spherical vessel⁶, the rate of reaction (1) was measured in order to obtain a value by a method different from those which were used for previous work^{7a–7e}.

The measurements were carried out by observing the first positive bands in the decaying afterglow of active nitrogen in the presence of molecular oxygen. For that purpose the sphere was filled with active nitrogen which was produced by flowing nitrogen (99.999% purity) through a condensed discharge. In the pressure region of 10^{-4} to 10^{-1} Torr total pressure at sufficiently low N atom concentrations the decay of the LEWIS-RAYLEIGH afterglow in pure nitrogen was solely controlled by the wall recombination of the atoms. A recombination coefficient for N atoms on stainless steel (4541) as low as $\gamma = 5 \times 10^{-7}$ at room temperature was measured. The first positive bands were monitored by a high intensity monochromator and a cooled photomultiplier with a spectral resolution of about 20 Å. In the presence of O_2 (99.998% purity) which was added to the decaying afterglow, an exponential decay of the first positive band intensity with a decay constant $K = 2(k'(\text{O}_2) + k_w)$ was again observed. k_w is the first order rate constant for wall recombination which is negligibly small compared to $k'(\text{O}_2)$ under the present experimental conditions. The factor 2 arises because of the $(\text{N})^2$ dependence of the light intensity. The O_2 concentration was measured by a compensated

capacitor manometer (MKS Baratron). The temperature of the reaction chamber was raised to 60 °C; the lowest temperature of 7 °C was achieved by equilibrating the sphere with the outdoor temperature during winter time.



Reaction (1) is always followed by the fast reaction (2). Therefore, one O_2 molecule consumes two N atoms and k' represents twice the rate constant k of (1).

Figure 1 shows the $\log(k)$ plot as a function of the inverse temperature $1/T$. The experimental points are best fitted by

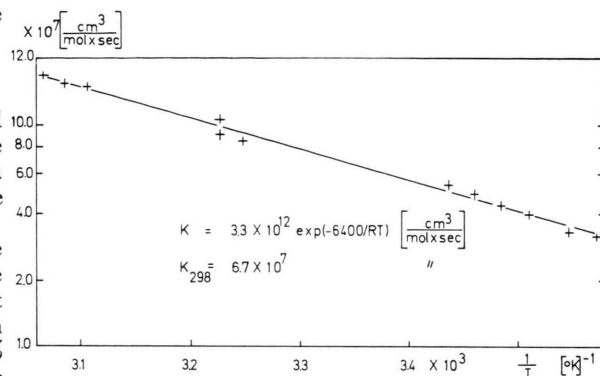


Fig. 1. $\log(k)$ versus inverse temperature.

$k = 3.3 \times 10^{12} \times \exp(-6400/RT) \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$.
For a temperature of $T = 298^\circ \text{K}$ a value of

$$k = 6.7 \times 10^7 \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$$

is obtained. In Table 1 the results of this work are compared with other recent measurements. The present results which were obtained by a quite different method are in reasonable agreement with the others. At room temperature the agreement with the results from references^{7a–7e} is within the accuracy of such measurements.

There remains the problem whether reaction (1) would be fast enough for the formation of nitric oxide in the upper atmosphere. As long as NO is formed by (1) and consumed by (2) the steady state concentration of NO is determined by $k_1/k_2 \times (\text{O}_2)$. The value⁸

¹ M. NICOLET, J. Geophys. Res. **70**, 679 [1965].

² R. B. NORTON, "essa" Technical Memorandum IERTM-ITSA 60, U.S. Department of Commerce 1967.

³ M. NICOLET, J. Geophys. Res. **70**, 691 [1965].

⁴ C. A. BARTH, Planet. Space Sci. **14**, 623 [1966].

⁵ E. E. FERGUSON, F. C. FEHSENFELD, P. D. GOLDAN, and A. L. SCHMELTEKOPF, J. Geophys. Res. **70**, 4323 [1965].
— P. WARNECK, Planet. Space Sci. **15**, 1349 [1967].

⁶ K. H. BECKER, A. ELZER, W. GROTH, P. HARTECK, and D. KLEY, Forschungsbericht SHA 1 und SHA 2, Universität Bonn, 1968.

^{7a} G. B. KISTIAKOWSKY and G. G. VOLPI, J. Chem. Phys. **27**, 1141 [1957].

^{7b} F. KAUFMAN and L. J. DECKER, 7th Intern. Symposium on Combustion, London and Oxford 1958, p. 57, Butterworths 1959.

^{7c} M. A. A. CLYNE and B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. London A **261**, 259 [1961].

^{7d} A. S. VLASTARAS and C. A. WINKLER, Can. J. Chem. **45**, 2837 [1967].

^{7e} W. E. WILSON, J. Chem. Phys. **46**, 2017 [1967].

⁸ Viz. ^{7c} and J. T. HERRON, J. Chem. Phys. **35**, 1138 [1961];
L. E. PHILLIPS and H. I. SCHIFF, J. Chem. Phys. **36**, 1509 [1962].



temperature range	$k \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$	$k_{298} \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$	reference
394—517 °K	$2 \times 10^{12} \times \exp(-6200/RT)$	5.8×10^7	^{7a}
1500—1700 °K	$1.7 \times 10^{13} \times \exp(-7500/RT)$	5.5×10^7	^{7b}
412—755 °K	$8.3 \times 10^{12} \times \exp(-7100/RT)$	5.2×10^7	^{7c}
450—670 °K	$3.8 \times 10^{12} \times \exp(-7000/RT)$	2.8×10^7	^{7d}
300—910 °K	$1.4 \times 10^{13} \times \exp(-7900/RT)$	2.3×10^7	^{7e}
280—333 °K	$3.3 \times 10^{12} \times \exp(-6400/RT)$	6.7×10^7	this work

Table 1.

$k_2 = 1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \times (\text{mol} \times \text{sec})^{-1}$ does not depend on the temperature. With the present results at 100 km height where $T = 208^\circ \text{K}$ and $(\text{O}_2) = 2 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$ has been reported⁹ a nitric oxide concentration of $(\text{NO}) = 10^5 \text{ molecules/cm}^3$ would be predicted. This number is much too small compared with the measured value⁴ 6×10^7 . Providing the same loss process of NO by reaction (2) is active, the O_2^+ mechanism³ would determine $(\text{NO}) \leq 5 \times 10^{-5} (\text{O}_2^+) \times (\text{N}_2)/(\text{N})$. With⁹

$(\text{N}_2) = 8 \times 10^{12} \text{ molecules/cm}^3$ a ratio of $(\text{O}_2^+)/(\text{N}) \geq 0.1$ could explain the NO concentration at 100 km and lower heights. Unfortunately, there exist no reliable measurements of (N) in the upper atmosphere. The $(\text{O}_2^+)/(\text{N})$ ratio from a recent calculation² gives some support for the O_2^+ mechanism. Another possible way of explaining the high NO concentration would be the inclusion of non-thermalised educts for reaction (1).

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

⁹ CIRA, International Reference Atmosphere, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1965.

Gegenstromelektrolytische Gewinnung von reinem Calcium aus geologischem Material

B. A. BILAL

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1281—1283 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse wurde das Calcium geologischer Proben von den sonst schwer zu entfernenden Spuren der Begleitelemente Sr, Ba, Na und Mn in einem einzigen Arbeitsgang derart getrennt, daß sie aktivierungsanalytisch nicht mehr nachweisbar waren.

Auf die Eignung der Methode zur Trennung und Reindarstellung von Substanzen für die Aktivierungsanalyse wird besonders hingewiesen.

Bei der aktivierungsanalytischen Untersuchung des Calciumisotopenverhältnisses im geologischen Material stellte sich die Notwendigkeit heraus, das Calcium von den wegen ihres großen Anteils an der gesamten Aktivität störenden Spuren der Begleitelemente Sr, Ba, Na und Mn zu trennen.

Durch Einsatz der Gegenstromelektrolyse, auf deren Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Aktivierungsanalyse bereits in früheren Arbeiten^{1,2} hingewiesen wurde, konnte das Calcium, im Gegensatz zu den weniger erfolgreichen chemischen Methoden, von den Verunreinigungen derart getrennt werden, daß diese aktivierungsanalytisch nicht mehr nachweisbar waren.

Dieses Verfahren nutzt die Beweglichkeitsunterschiede der Ionen zu ihrer Trennung aus und ermöglicht in den meisten Fällen ein aus mehreren chemisch verschie-

denen Komponenten bestehendes Gemisch in einer einzigen Arbeitsstufe in seine spektralreinen Bestandteile zu zerlegen. Das ist besonders für den Einsatz im Bereich der Aktivierungsanalyse von großem Vorteil, da man dadurch in der Lage ist, sowohl die störenden Elemente vor der Aktivierung, wie in dem hier behandelten Problem, zu trennen, als auch die verschiedenen Komponenten nach der Aktivierung so zu isolieren, daß eine simultane Bestimmung ihrer Aktivität möglich ist.

Voraussetzung für eine vollständige Trennung ist allerdings das Vorhandensein eines nennenswerten Betrages des relativen Beweglichkeitsunterschiedes der Komponenten. Das ist bei den meisten chemisch verschiedenen Ionen der Fall. In einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei den Ionen der Lanthaniden, sowie bei den Ionenpaaren Rb^+/Cs^+ , K^+/NH_4^+ und $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ist der relative Unterschied in der Beweglichkeit der „freien“ Ionen so klein, daß er mit demjenigen der Isotope vergleichbar ist. Eine vollständige Trennung ist hier nur dann möglich, wenn sich zusätzliche Effekte wie Unterschiede in den Konstanten der Dissoziations- und Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Phase für die Trennung ausnutzen lassen. Dieser günstige Umstand bietet sich bei starken Elektrolyten erst beim Arbeiten im Bereich hoher Konzentration an, in denen die komplexgebundenen Anteile der zu trennenden Ionen in nennenswerten Betrag am Gleichgewicht beteiligt sind.

Mit Hilfe eines Kapillartrennröhrchens² oder einer Trennkammer³ ist es möglich, in einem Konzentrationsbereich bis zu über 1 N bei gleichzeitiger hoher Trennschärfe zu arbeiten und die damit verbundenen großen Vorteile zu nutzen.

¹ K. WAGENER, HMI-B 44 [1965].

² K. WAGENER u. B. A. BILAL, Z. Naturforsch. **21 a**, 1352 [1966].

³ B. A. BILAL, Dissertation, Technische Universität, Berlin 1966.