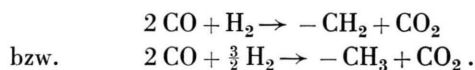


an ein Elektronenakzeptor-Zentrum (Lewis-Säure) des Magnesiumoxids gebunden ist.

Die schwache breite Bande bei $2860 - 2980 \text{ cm}^{-1}$, die wir nur bei der Probe MgO I beobachtet haben, liegt im Bereich der Stretching-Vibrationen der Kohlenwasserstoffgruppen. Weil bei dieser Probe das Evakuieren nach der Aktivierung in Wasserstoffatmosphäre nur bei Zimmertemperatur verlief, sind wir der Meinung, daß diese Kohlenwasserstoffgruppen durch eine Hydrierung des Kohlenmonoxids mit nicht desorbiertem Wasserstoff entstehen:



Eine Reaktion mit elementarem Kohlenstoff ist aus thermodynamischen Gründen nicht wahrscheinlich.

Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung des Aufenthaltes von M. RALEK an unserem Institut. Zu Dank verpflichtet sind wir auch Herrn Prof. Dr. R. BRILL für die Unterstützung unserer Arbeit durch Sachmittel, insbesondere durch Zurverfügungstellung der IR-Spektrographen im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und Diskussion unserer Resultate.

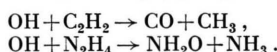
Eine direkte Bestimmung der Primärprodukte von Radikal-Molekül-Reaktionen: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$ und $\text{OH} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{O}$

M. GEHRING, K. HOYERMANN, H. GG. WAGNER und J. WOLFRUM

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bochum und Göttingen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 675–676 [1970]; eingegangen am 8. April 1970)

Using crossed nozzle beam technique, the primary products of OH reactions with acetylen and hydrazine were determined without subsequent steps, giving



Der primäre Angriff von Atomen und Radikalen an stabilen Molekülen bestimmt entscheidend den Ablauf von Oxidation, Detonation und Zündvorgängen. Bei der getrennten Untersuchung von Atom-Molekül-Reaktionen konnte aus der Bestimmung der in Folgereaktionen gebildeten Produkte, den entsprechenden Massenbilanzen (Stöchiometrie) und der Kenntnis der Geschwindigkeiten von möglichen Konkurrenzreaktionen häufig auf die im ersten Schritt gebildeten Reaktionsprodukte geschlossen werden. Besonders zuverlässig ist jedoch eine direkte Bestimmung der primär gebildeten Teilchen ohne sich anschließende Folgereaktionen, die die Interpretation von komplexen Reaktionsabläufen und die Messung der Geschwindigkeit von Elementarreaktionen erheblich erleichtert.

Hier sollen die Ergebnisse für zwei in der Verbrennung wesentlichen Radikal-Molekül-Reaktionen mitgeteilt werden ($\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ und $\text{OH} + \text{N}_2\text{H}_4$).

Die Versuchsanordnung und das Meßverfahren wurden bereits an anderer Stelle beschrieben¹. Die OH-Radikale werden durch die schnelle Titrationsreaktion $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$ in einer Strömungsanordnung (Strömungsgeschwindigkeit 100 m/sec) erzeugt und gelangen durch eine Quarzsonde in einem Überschallstrahl hoher Dichte, der bei niedrigem Umgebungsdruck ($< 10^{-3} \text{ Torr}$) mit einem Strahl der stabilen Moleküle (C_2H_2 , N_2H_4) zur Reaktion gebracht wird. Die entstehenden Reaktionsprodukte gelangen direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers.

1. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$

Bei der Deutung des Reaktionsablaufes in $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ -Systemen sind häufig Reaktionen formuliert worden, in denen H-Atome, O-Atome und OH-Radikale durch Aufnahme eines H-Atoms aus dem

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GG. WAGNER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Bürgerstraße 50.

¹ M. GEHRING, K. HOYERMANN, H. GG. WAGNER u. J. WOLFRUM, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 956 [1969].



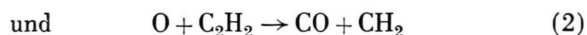
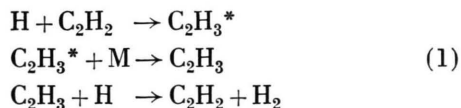
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

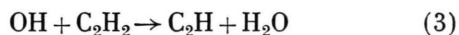
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Acetylen das C_2H -Radikal bilden²⁻⁴. Über das C_2H -Radikal war sowohl eine zwanglose Erklärung des Aufbaus von höheren Kohlenwasserstoffen und einer starken Rußbildung in fetten $C_2H_2-O_2$ -Flammen⁵ als auch die Bildung von Ionen ($CH_2 + C_2H \rightarrow C_3H_3^+$) möglich⁶. In neuerer Zeit konnte jedoch gezeigt werden, daß H-Atome⁷ und O-Atome⁸ im wesentlichen nach



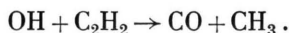
reagieren und keine C_2H -Radikale bilden.

Für den Angriff von OH-Radikalen am C_2H_2 ist die Reaktion



denkbar, da sie energetisch möglich ist und die Reaktion von F-Atomen, die mit dem OH isoelektro-nisch sind, zur Bildung von C_2H und HF führt⁹.

Mit der angegebenen Anordnung wurde die Reaktion $OH + C_2H_2$ direkt untersucht. Bei der Prüfung der Signale für die Massen, die bei den verschiedenen denkbaren Reaktionswegen auftreten können, zeigte sich, daß CH_3 und CO als Hauptreaktionsprodukte entstehen. Der primäre Angriff ist deshalb zu formulieren als

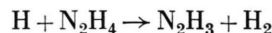


OH-Radikale und O-Atome zeigen folglich ähnliche Reaktionswege.

Damit können neben den CH_2 - auch die CH_3 -Radikale zur Bildung von C_3 -Kohlenwasserstoffen in fetten $C_2H_2-O_2$ -Flammen beitragen und in den Vorstufen der Rußbildung mitwirken. Insbesondere läßt sich die Existenz von Formaldehyd und der Konzentrationsverlauf von C_3H_4 in diesen Flammen verstehen.

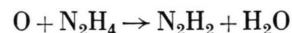
2. $OH + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2O$

Bei der Umsetzung von N_2H_4 mit O- und H-Atomen ist das Schicksal der N-N-Bindung von großem Interesse. Wie in einer früheren Arbeit berichtet wurde¹, bleibt bei der Reaktion



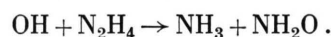
die N-N-Bindung erhalten und wird erst durch den sekundären Angriff von H-Atomen unter Erzeugung von NH_2 -Radikalen gespalten.

Bei der Reaktion



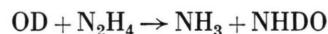
wird überraschenderweise direkt Wasser und Diimin gebildet. Die im Diimin vorgebildete N-N-Bindung bleibt auch bei weiteren Reaktionen mit O-Atomen erhalten.

Werden nun OH-Radikale im gekreuzten Freistrahle mit N_2H_4 zur Reaktion gebracht, so führt der Hauptumsatz unter direkter Spaltung der N-N-Bindung zu NH_3 und NH_2O



Die Identifizierung der Produkte bei dieser Reaktion erfolgte über die Bruchstückspektren, da OH und NH_3 ebenso wie N_2H_4 und NH_2O die gleichen Hauptpeaks bei $m/e = 17$ bzw. 32 zeigen.

Übersichtlicher gestaltet sich jedoch die Messung, wenn OD-Radikale eingesetzt wurden, die nach



reagierten.

Über die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von $OH + C_2H_2$ und $OH + N_2H_4$ soll später berichtet werden.

Herrn Professor Dr. Dres. h. c. W. JOST danken wir herzlich für sein Interesse.

² W. G. BROWNE, R. P. PORTER, J. D. VERLIN u. A. H. CLARK, Twelfth Symposium (International) on Combustion, p. 1035, The Combustion Institute, 1969.

³ J. N. BRADLEY u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Physics **36**, 1707 [1962]. — G. P. GLASS, G. B. KISTIAKOWSKY, J. V. MICHAEL u. H. NIKI, J. Chem. Physics **42**, 608 [1965].

⁴ A. A. WESTENBERG u. R. M. FRISTROM, Tenth Symposium (International) on Combustion, p. 473, The Combustion Institute, 1965.

⁵ K. H. HOMANN, M. MOCHIZUKI u. H. GG. WAGNER, Z. Physik. Chem. N.F. **37**, 299 [1963]. — K. H. HOMANN, Angew. Chemie **80**, 425 [1968].

⁶ G. S. JAMES u. G. P. GLASS, J. Chem. Physics **50**, 2268 [1969].

⁷ K. HOYERMAN, H. GG. WAGNER u. J. WOLFRUM, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 1004 [1968].

⁸ J. M. BROWN u. B. A. THRUSH, Trans. Faraday Soc. **63**, 630 [1967]. — K. HOYERMAN, H. GG. WAGNER u. J. WOLFRUM, Z. Physik. Chem. N.F. **63**, 193 [1969]. — A. A. WESTENBERG u. N. DE HAAS, J. Phys. Chem. **73**, 1181 [1969].

⁹ J. WOLFRUM, Dissertation, Göttingen 1968.