

Über einige Radikalreaktionen im H—O—N-System

W. Hack, K. Hoyer mann und H. Gg. Wagner

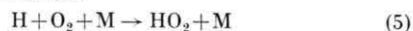
Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1236—1237 [1974];
eingegangen am 24. Mai 1974)

On some Radical-reactions in the H—O—N-System

The reactions of OH and HO₂ radicals were studied in an isothermal flow reactor using ESR detection technique.

The rate of the reaction



with M=He was measured at $T=300\text{ K}$

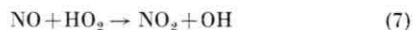
$$k_5 = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec.}$$

Via quantitative measurement of OH-radical concentration by ESR it was shown that the reaction of HO₂ radicals with H-Atoms produces mainly OH-radicals.

The reactions



and



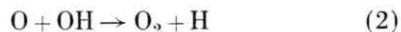
were studied in the temperature range of $298 \leq T \leq 670\text{ K}$.

Die Atom-Molekülreaktionen im H₂—O₂-System sind zum größten Teil gut untersucht. Für die Radikalreaktionen liegen dagegen weit weniger Messungen vor, weil diese Untersuchungen dadurch erschwert werden, daß die Radikale in Reaktionen mit sich selbst Atome bilden, die dann ebenfalls in den Reaktionsablauf eingreifen können.

Durch OH-Radikale werden z. B. nach



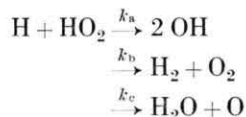
Sauerstoffatome gebildet, die dann in der schnellen Reaktion:



weitere Hydroxylradikale verbrauchen und H-Atome erzeugen. Diese Komplikationen kann man jedoch weitgehend vermeiden, wenn man bei hoher Nachweisempfindlichkeit zu niedrigen Radikalkonzentrationen geht.

Im H₂—O₂-System sind neben den Reaktionen des OH-Radikals auch die des HO₂-Radikals von Interesse.

So ist bis heute nicht vollständig geklärt, in welchem Maße an der Reaktion die drei folgenden Kanäle



beteiligt sind^{1,2}. Dixon-Lewis³ erhält aus Messungen in H₂/O₂/N₂-Flammen $k_a/k_b=5$, wobei die Reaktion (c) nicht berücksichtigt werden kann, da das nach (c) gebildete Sauerstoffatom mit dem vor-

liegenden H₂-Überschuß nach



ebenfalls zwei aktive Teilchen (OH und H) bildet.

Weitere Messungen stammen von Baldwin⁴, der aus Untersuchungen der zweiten Explosionsgrenze von H₂—O₂—N₂-Mischungen Rückschlüsse auf die oben angegebenen Reaktionen (a—c) gezogen hat.

Thrush⁵ hat in einem Strömungssystem mit NO₂-Emission O-Atome nachgewiesen, die jedoch auch als Produkte der Reaktion (1) angesehen werden können.

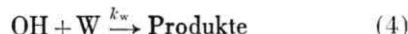
Experimenteller Aufbau

Die Reaktionen wurden in einem isothermen Strömungssystem untersucht. Die H-Atome und die OH-Radikale wurden mit der Elektronen-Spin-Resonanz nachgewiesen. Absolutkonzentrationen von H und OH wurden über die schnelle Titrationsreaktion

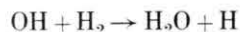


bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der Meßanordnung wurde in⁶ gegeben. Die Wasserstoffatome wurden in einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung aus Wasserstoff in He als Trägergas (0,5% H₂ in He) erzeugt. In dem Reaktionsrohr von 114 cm Länge und einem Innendurchmesser von 2,2 cm, das durch den im Zentrum des Magnetfeldes feststehenden Hohlraumresonator (TE_{01n}) entlang einer Strecke von 50 cm verschoben werden kann, werden die H-Atome und die OH-Radikale ohne Probesonde direkt nachgewiesen. Die Temperaturen im Bereich $298 \leq T \leq 670\text{ K}$ wurden mit einem Aluminium-Segment-Ofen erzeugt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme der OH-Radikale an der Wand (k_w):



wurde im untersuchten Temperaturbereich bestimmt. Die Reaktion



kann bei der geringen Wasserstoffkonzentration $[\text{H}_2]_0 \leq 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ nur einen unwesentlichen Beitrag zur OH-Abnahme liefern, da sie mit $k(300\text{ K}) = 3,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{mol sec}$ ⁷ zu langsam ist. Für die mit HF (5% in H₂O) gereinigte Oberfläche des Quarzrohres ergibt sich $k_w(300\text{ K}) = 140 \text{ sec}^{-1}$; die katalytische Aktivität der Wand steigt im untersuchten Temperaturbereich um etwa einen Faktor zwei an⁶.

Ergebnisse und Diskussion

Die HO₂-Radikale wurden einmal über die Reaktion



erzeugt. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde aus der Abnahme der H-Atome bei O_2 -Überschuß bestimmt. Mit $\text{M} = \text{He}$ ergab sich bei einer Temperatur $T = 300 \text{ K}$

$$k_5 = (5 \pm 1) 10^{15} \text{ cm}^6/\text{mol}^2 \text{ sec}$$

für einen Stöchiometrie-Faktor von zwei.

Im Druckbereich $2 \leq p \leq 30$ war die Proportionalität

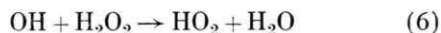
$$\Delta \ln[\text{H}]/\Delta t[\text{O}_2] \sim [\text{M}]$$

erfüllt. Dieser Wert stimmt mit den von anderen Autoren mit verschiedenen Methoden erhaltenen Meßwerten gut überein^{8,9}. Die schnelle Folgereaktion



wurde durch die Messung der H-Atomabnahme und die gleichzeitige Messung der OH-Zunahme untersucht. Bei einem hundertfachen Überschuß ($[\text{O}_2]_0/[\text{H}]_0 \cong 100$) wurde bei 3 Torr gefunden, daß die H-Atome nahezu quantitativ in OH-Radikale übergehen.

Als weitere Reaktion von HO_2 -Radikalen wurde die Reaktion von HO_2 mit NO untersucht, die im Zusammenhang mit der Chemie der Atmosphäre häufig diskutiert wird. Dabei wurde zur Erzeugung der HO_2 -Radikale die auch für das Knallgassystem wichtige Reaktion:



benutzt. Zur Erzeugung von OH wurde die oben erwähnte Titrationsreaktion von H-Atomen mit NO_2 herangezogen. Zur Unterdrückung der Reaktion (1) und (2) wurde auch hier mit geringen OH-Konzentrationen gearbeitet ($0,6 \cdot 10^{-11} \leq [\text{OH}]_0 \leq 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$).

Das H_2O_2 (80 Gew.-%) wurde auf etwa ein Drittel des Anfangsvolumens eingeeengt und durch manometrische Titration einer im flüssigen Stickstoff ausgefrorenen Probe bestimmt. Der Überschuß an Wasserstoffperoxid betrug:

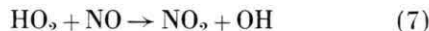
$$4 \leq \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{OH}]_0} \leq 15.$$

Die Geschwindigkeitskonstante für diese Erzeugungsreaktion beträgt im Temperaturbereich $298 \leq T \leq$

$$k_6 = (4,8 \pm 1) \cdot 10^{12}$$

$$\cdot \exp \{ -(670 \pm 70)/T \} \text{ cm}^3/\text{mol sec}.$$

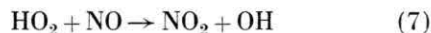
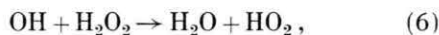
Dieser Wert stimmt gut mit dem von Greiner¹⁰ mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse von H_2O_2 im Temperaturbereich $300 \leq T \leq 458 \text{ K}$ erhaltenen Wert überein. Bei der Reaktion (6) als HO_2 -Quelle ist die Reaktion:



ebenfalls zu untersuchen, wenn die Reaktion (3) dabei als OH-Quelle dient, so daß NO bereits im Reaktionssystem vorliegt. Durch Zusatz von weiterem NO kann erreicht werden, daß die schnelle Reaktion¹¹



unterdrückt wird, so daß über



eine stationäre OH-Konzentration erzeugt wird. Aus der extrapolierten NO-Konzentration, bei der keine OH-Abnahme mehr beobachtet wird, erhält man das gesuchte k_7 . Die Abnahme der OH-Radikale an der Wand kann dabei die Messung nicht stören, da die OH-Konzentration jeweils an einer Stelle mit und ohne H_2O_2 -Zusatz gemessen wird. Im Temperaturbereich $298 \leq T \leq 669 \text{ K}$ erhält man für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

$$k_7 = (2 \pm 1) 10^{13} \exp \{ -1430/T \} \text{ cm}^3/\text{mol sec}.$$

Über die Geschwindigkeitskonstante und ihre Temperaturabhängigkeit liegen bisher wenig quantitative Daten vor. Simonaitis et al.¹² geben eine untere Grenze an

$$k_7(298 \text{ K}) > 9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/\text{mol sec},$$

wobei die HO_2 -Radikale durch Photolyse von NO_2 in Gegenwart von H_2O oder H_2 erzeugt wurden. Diese Abschätzung ist im Einklang mit der hier gefundenen Geschwindigkeitskonstanten. Davis et al.¹³ haben für die Reaktion (7) aus massenspektrometrischen Messungen einen Zimmertemperaturwert von:

$$k_7(298) = 1,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol sec}$$

erhalten, wobei die HO_2 -Radikale über die Reaktion (5) erzeugt wurden.

¹ E. R. Allen u. G. K. Moorgat, 3rd Intern. Symp. on Gas Kinetics, Brussels 1973.

² A. C. Lloyd, Int. J. Chem. Kinet. **6**, 169 [1974].

³ G. Dixon-Lewis, Proc. Roy. Soc. London **A 317**, 235 [1970].

⁴ R. R. Baldwin u. L. Mayor, Trans. Faraday Soc. **56**, 103 [1960].

⁵ M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. London **A 275**, 559 [1963].

⁶ W. Hack, K. Hoyer mann u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Physik Chem. **78**, 386 [1974].

⁷ G. D. Dixon-Lewis, W. E. Wilson u. A. A. Westenberg, J. Chem. Phys. **44**, 2877 [1966].

⁸ A. A. Westenberg u. N. de Haas, J. Phys. Chem. **76**, 1586 [1972].

⁹ M. J. Kurylo, J. Phys. Chem. **76**, 3518 [1972].

¹⁰ N. R. Greiner, J. Phys. Chem. **72**, 406 [1968].

¹¹ F. Kaufmann, Ann. Geophys. **20**, 106 [1964].

¹² R. Simonaitis u. J. Heicklen, J. Phys. Chem. **77**, 1096 [1973].

¹³ D. D. Davis, W. A. Payne u. L. J. Stief, Science **179**, 280 [1973].