

# Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$ hinter einfallenden Stoßwellen

W. Möller und H. Gg. Wagner

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 6, 3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **39 a**, 846–852 (1984); eingegangen am 3. Mai 1984

*Measurements of the Rate Constant of the Reaction  $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$  behind Incident Shock Waves*

The rate constant of the reaction  $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$  was measured at temperatures of about 1800 K by time-resolved UV-spectroscopy of the products behind incident shock waves.  $\text{NH}_3$  was produced by the presence and thermal decomposition of hydrazine.

The data were evaluated by fitting simulated concentration-time-profiles to the measured ones.

A mean rate constant  $k = (4 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $1730 < T/\text{K} < 1950$  was obtained. The temperature dependence of the reaction is discussed.

## Einleitung

Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Aminoradikals mit Alkanen bei niedrigen Temperaturen ergeben relativ kleine Arrhenius-Vorfaktoren, die vermuten lassen, daß experimentelle Werte bei höheren Temperaturen vom „Arrhenius-Verhalten“ nach oben abweichen. Diese Annahme wird durch Messungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{NH}_2$  mit  $\text{H}_2$  bei 1900 K [1] gestützt.

Es sollte versucht werden, im Bereich um 2000 K die Geschwindigkeit einer Reaktion von  $\text{NH}_2$  mit Alkanen zu messen. Da sich  $\text{NH}_2$  in Stoßwellen nur bei höheren Konzentrationen nachweisen läßt, mußte eine Reaktion verwendet werden, deren Produkte verfolgt werden können. Rechnungen zeigten, daß dafür die Reaktion



gut geeignet ist. Hier können  $\text{CH}_3$  und  $\text{NH}_3$  gemessen werden.

Als  $\text{NH}_2$ -Quelle eignet sich die Dissoziation von Hydrazin, das in diesem Temperaturbereich hinreichend schnell zerfällt.

## Experimentelle Anordnung und Versuchsausführung

Die Messungen wurden an einem Stoßwellenrohr ausgeführt, das in einer früheren Arbeit beschrieben wurde [2].

Die Methylkonzentration wurde wie in [3], die des Ammoniaks wie in [2] beschrieben verfolgt. Der Lichtweg betrug 38,6 cm, die Zeitkonstante war kleiner als 5  $\mu\text{s}$ .

Hydrazin/Argon-Gemische wurden in einem Sättiger hergestellt [4] und mit Methan/Argon-Gemischen, die in ausgeheizten Stahlflaschen angesetzt worden waren, über ein geeichtes Kapillarsystem in das Stoßwellenrohr gefüllt.

Die Reinheit des verwendeten Hydrazins (Hydrazin, wasserfrei, Fa. Roth, Karlsruhe) wurde in regelmäßigen Abständen refraktometrisch überprüft: Es wurden Brechungsindizes von  $n_D^{20} = 1,4708 \pm 0,0002$  gemessen ( $n_D^{20} = 1,4708$  [5]).

Die Reinheit der Gase betrug 99,997% (Argon) und 99,995% (Methan). Die Kohlenwasserstoffverunreinigung in den benutzten Methan-Argon-Gemischen blieb unter 2 ppm.

## Ausgeführte Messungen

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 1720 bis 1950 K hinter der einfallenden Stoßwelle bei einer mittleren Gesamtdichte von  $5 \times 10^{-6}$

Reprint requests to Prof. Dr. H. Gg. Wagner, Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 6, 3400 Göttingen.

0340-4811 / 84 / 0900-0846 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

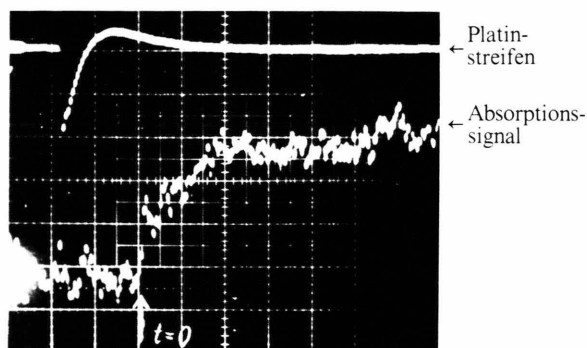


Abb. 1.  $\text{NH}_3$ -Absorption bei 210 nm.  $T = 1858 \text{ K}$ ,  $\varrho_2 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 1,4 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{CH}_4)_0 = 4,9 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ,  $\varrho_2/\varrho_1 = 3,40$  ( $\varrho_1, \varrho_2$ : Dichte vor bzw. nach einfallender Stoßwelle), Zeitskala: 20  $\mu\text{s}$ /Skalenteil, Lichtintensität ohne Absorption  $I_0 = 16,43$  Skalenteile.

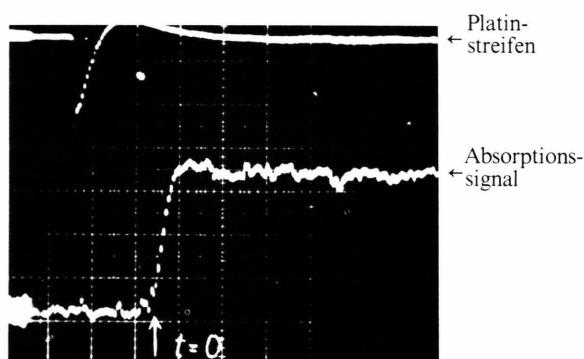


Abb. 2.  $\text{CH}_3$ -Absorption bei 216 nm.  $T = 1809 \text{ K}$ ,  $\varrho_2 = 4,9 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 2,2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{CH}_4)_0 = 17,0 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ,  $\varrho_2/\varrho_1 = 3,39$ , Zeitskala: 20  $\mu\text{s}$ /Skalenteil,  $I_0 = 7,76$  Skalenteile.

$\text{mol cm}^{-3}$  ausgeführt. Das Reaktandenverhältnis  $(\text{CH}_4)_0/2(\text{N}_2\text{H}_4)_0$  wurde von 15 bis 95 variiert.

Bei 216 nm wurde die Absorption der Methylradikale, bei 210, 220 und 230 nm die des Ammoniaks beobachtet.

Die Abb. 1 und 2 zeigen zwei dieser Absorptionssignale bei verschiedenen Wellenlängen.

Die maximale Absorption lag zwischen 3% (230 nm) und 25% (216 nm).

### Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$

Die Experimente ließen sich nicht nach einem einfachen Zeitgesetz auswerten, da bei Temperaturen über 1800 K Nebenreaktionen (z. B. der Methanzer-

fall [6]) und Folgereaktionen (z. B. Reaktionen der Methylradikale miteinander) an Einfluß gewinnen.

Bei tieferen Temperaturen macht sich aber wiederum der langsamer werdende Hydrazinzerfall bemerkbar, dessen Einfluß bei Messungen unter 1750 K nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Aus diesen Gründen wurde zur Auswertung eine Modellrechnung verwendet.

Zur Beschreibung des Reaktionssystems wurden die in Tab. 1 aufgeführten Reaktionsgleichungen verwendet. Entsprechend der Zahl der Spezies in diesen Reaktionen wurden 14 Differentialgleichungen aufgestellt. Dieses Differentialgleichungssystem wurde nach der Methode von Gear [7] numerisch integriert.

Das Ergebnis waren Konzentrations-Zeit-Profile, die an die Meßwerte durch Variation der zu bestimmenden Konstanten  $k_2$  angepaßt wurden. Dabei wurde berücksichtigt, daß sich nur etwa 60% des eingesetzten Hydrazins in der Gasphase befand, wie sich aus Vorversuchen zum Hydrazinzerfall bei Temperaturen um 1500 K ergeben hatte. Der Grund dafür liegt in der starken Adsorption des Hydrazins auf der Aluminiumstoßrohrwand [1, 4]. Die zur Berechnung der Profile verwendete Hydrazinanfängskonzentration wurde deshalb entsprechend korrigiert.

Die Abb. 3 und 4 zeigen so gewonnene Profile für  $\text{CH}_3$  und  $\text{NH}_3$ . Die aus der Modellrechnung er-

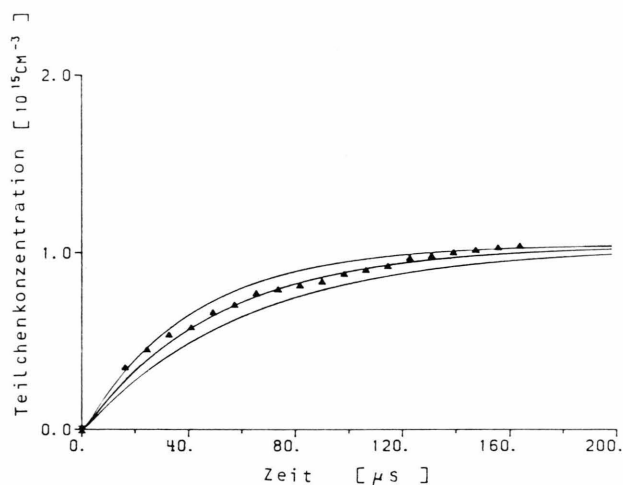


Abb. 3. Gemessene ( $\blacktriangle$ ) und mit  $0,80 k_2$ ,  $k_2$  sowie  $1,25 k_2$  berechnete  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen.  $T = 1858 \text{ K}$ ,  $k_2 = 3,91 \times 10^{11} \text{ mol/cm}^3 \text{ s}$  (s. Oszillogramm Abbildung 1).

Tab. 1. Bei der numerischen Lösung verwendete Geschwindigkeitskonstanten:

$k = AT^n \exp(-E_a/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_c$ : Gleichgewichtskonstanten in mol,  $\text{cm}^3$ ,  $\varrho_2$ : Dichte hinter der einfallenden Stoßwelle.

Nr.	Reaktion	$\log A$	$n$	$E_a/R$ ( $10^3 \text{ K}$ )	Zitat
1)	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow 2\text{NH}_2 + \text{M}$	17,8		28,03	[1]
– 1)	$2\text{NH}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}$	$k_1/K_c \cdot \varrho_2$			
2)	$\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$	diese Arbeit			
– 2)	$\text{NH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CH}_4$	$k_2/K_c$			
3)	$2\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}$	12,8		5,03	[24]
4)	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}$	14,9		13,4	[25]
5)	$\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	17,7		46,9	[26]
– 5)	$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$	$26,9 + \log \varrho_2$	– 3	0	[19]
6)	$\text{NH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_2$	$k_6 = k_3$			geschätzt
7)	$\text{NH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	16,6		47,3	[2]
– 7)	$\text{NH}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{M}$	$k_7/K_c \cdot \varrho_2$			
8)	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	16,3		46,1	[27]
9)	$\text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_3$	13,5		4,0	[8]
10)	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	4,3	3	4,45	[28]
11)	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	14,9		13,4	[25]
12)	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	16,8		21,65	[29]
13)	$2\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$k_{-13}/K_c \cdot \varrho_2$			
– 13)	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} \rightarrow 2\text{CH}_3 + \text{M}$	$15,4 - \log \varrho_2$		41,8	[30]
14)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$	12,3	0,5	46,55	[31]
– 14)	$2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$17,8 + \log \varrho_2$	– 1	0	[19]
15)	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	13,4		8,76	[32]

Verwendete Gleichgewichtskonstanten (berechnet nach [12]):

$$\ln K_c(1) = -6,228 + 33760 \text{ K/T},$$

$$\ln K_c(2) = -1,162 + 1773 \text{ K/T},$$

$$\ln K_c(7) = -3,417 + 54460 \text{ K/T},$$

$$\ln K_c(-13) = -7,177 + 43485 \text{ K/T}.$$

haltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Reaktion



$$\Delta H_{298}^0 = -(16 \pm 8) \text{ kJ/mol}$$

sowie die Versuchsbedingungen und Einzelergebnisse der Stoßwellenexperimente sind in Tab. 2 aufgeführt.

Der Temperaturbereich von 1730 bis 1950 K ist so klein, daß dort die Temperaturabhängigkeit der Reaktion nicht bestimmt werden kann.

Als Mittelwert in diesem Bereich ergibt sich

$$k_2 = (4 \pm 2) 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

### Untersuchung des Einflusses von Nebenreaktionen

Zur Abschätzung des Einflusses von Nebenreaktionen auf den Konzentrationsverlauf von  $\text{CH}_3$  oder  $\text{NH}_3$  wurde die numerische Integration des Gleichungssystems für verschiedene Temperaturen wiederholt. Dabei wurden die Geschwindigkeitskon-

stanten aller Reaktionen nacheinander variiert und der Einfluß auf die Konzentrationsprofile überprüft.

Die Reaktion



hat bei Temperaturen unter 1800 K keinen Einfluß auf die  $\text{CH}_3$ -Konzentration, ab 1850 K ist ihr Beitrag zur Methylproduktion aber schon deutlich zu erkennen. Er beträgt bei 1850 K etwa 15% und bei 1950 K bereits 50%.

Das konnte auch experimentell gezeigt werden. Abbildung 5 zeigt das Absorptionssignal eines Stoßwellenexperiments mit einem Methan-Argon-Gemisch ohne Hydrazin bei 1830 K, Abb. 6 das Bild eines Experiments mit beigemischtem Hydrazin bei gleicher Temperatur. Die Methankonzentration sowie die Verstärkung und die Zeitablenkung des Oszillographen waren in beiden Experimenten nahezu gleich.

Man erkennt, daß die  $\text{CH}_3$ -Bildung aus der Reaktion (2) überlagert ist von der aus dem Methanzerfall, der aber deutlich langsamer verläuft.

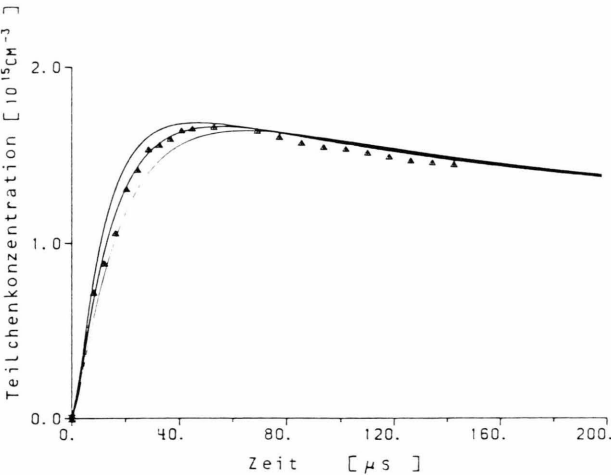


Abb. 4. Gemessene (▲) und mit  $0,80\,k_2$ ,  $k_2$  sowie  $1,25\,k_2$  berechnete  $\text{CH}_3$ -Konzentrationen.  $T=1809\,\text{K}$ ,  $k_2=4,10\times 10^{11}\,\text{mol}/\text{cm}^3\,\text{s}$  (s. Oszillogramm Abbildung 2).

Michel [8] machte für die Ammoniakbildung aus dem Hydrazinzerfall die Reaktion



verantwortlich. Er untersuchte die  $\text{NH}_3$ -Konzentration  $150\,\mu\text{s}$  nach Beginn des Zerfalls und stellte fest, daß das Verhältnis von gebildetem Ammoniak zu zerfallenem Hydrazin mit steigender Temperatur abnahm. So erhielt er für dieses Verhältnis bei  $1100\,\text{K}$  den Wert 1, und bei  $1600\,\text{K}$  den Wert 0,5. Bei  $2000\,\text{K}$  konnte die Ammoniakbildung nicht mehr gemessen werden. Bei  $1800\,\text{K}$  läßt sich daraus für das Verhältnis der Wert 0,4 ableiten.

Durch den Methanüberschuß wird Reaktion (2) schneller als Reaktion (9), so daß insgesamt die Ammoniakbildung aus (9) nicht mit der aus (2) konkurrieren kann.

Tab. 2a. Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse:  $\text{CH}_3$ -Absorption bei  $216\,\text{nm}$ .

$T$ (K)	$\varrho_2\times 10^6$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$(\text{N}_2\text{H}_4)_0$ (ppm)	$(\text{CH}_4)_0/2(\text{N}_2\text{H}_4)_0$	$k_2\times 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1724	5,87	321	29	4,52
1724	5,73	152	34	3,64
1726	5,56	484	19	3,61
1744	5,69	275	15	3,91
1751	5,34	113	88	3,91
1755	5,11	450	39	3,13
1760	5,51	421	22	4,22
1763	5,53	196	50	4,34
1763	5,65	398	23	4,34
1768	5,29	370	49	3,01
1809	4,85	453	39	4,10
1834	4,84	198	95	3,61
1838	5,00	160	32	3,61
1853	4,83	193	53	4,46
1863	4,90	214	23	6,02
1864	4,88	147	35	5,42
1865	4,92	152	68	4,79
1910	4,74	168	61	3,97
1947	4,47	203	50	3,91

Tab. 2b. Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse:  $\text{NH}_3$ -Absorption.

$T$ (K)	$\varrho_2\times 10^6$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$(\text{N}_2\text{H}_4)_0$ (ppm)	$(\text{CH}_4)_0/2(\text{N}_2\text{H}_4)_0$	Wellen- länge (nm)	$k_2\times 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
1749	5,43	300	30	220	3,31
1794	5,21	256	36	230	2,71
1800	5,10	260	35	230	2,53
1858	5,00	286	17	210	3,91
1863	4,59	176	54	230	3,61
1886	4,89	233	39	230	3,67
1889	4,77	271	33	220	4,22
1905	4,66	364	25	230	4,22

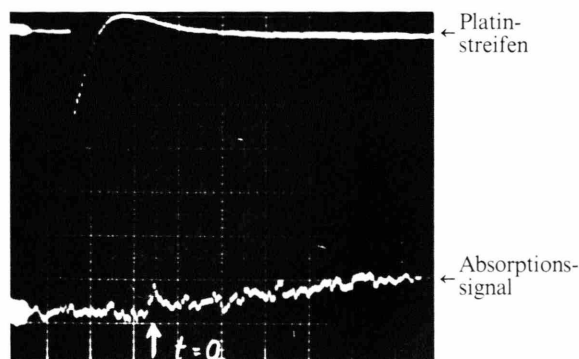


Abb. 5.  $\text{CH}_3$ -Absorption bei 216 nm ohne Hydrazin.  $T = 1828 \text{ K}$ ,  $\varrho_2 = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 0$ ,  $(\text{CH}_4)_0 = 18,9 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ,  $\varrho_2/\varrho_1 = 3,39$ , Zeitskala:  $20 \mu\text{s/Skalenteil}$ ,  $I_0 = 7,8 \text{ Skalenteile}$ .

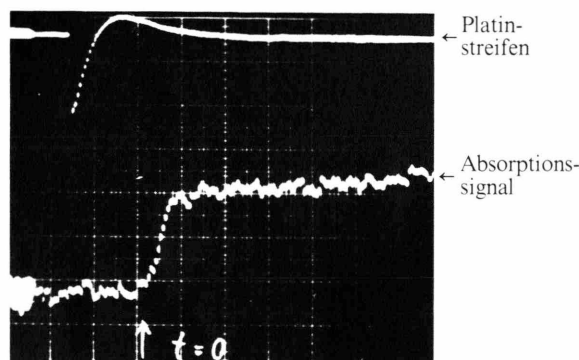


Abb. 6.  $\text{CH}_3$ -Absorption bei 216 nm mit Hydrazin.  $T = 1834 \text{ K}$ ,  $\varrho_2 = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_4)_0 = 0,96 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$ ,  $(\text{CH}_4)_0 = 18,1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ,  $\varrho_2/\varrho_1 = 3,40$ , Zeitskala:  $20 \mu\text{s/Skalenteil}$ ,  $I_0 = 8,2 \text{ Skalenteile}$ .

Das ließ sich im Experiment durch Variation des Konzentrationsverhältnisses und auch durch Variation von  $k_9$  in der Modellrechnung bestätigen. Ein Verkleinern von  $k_9$  bewirkte keine Änderung der berechneten  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsverläufe, eine Vergrößerung um den Faktor 10 änderte die Profile lediglich bei Temperaturen unter  $1800 \text{ K}$ . Bei  $1750 \text{ K}$  trägt Reaktion (9) etwa 10% zur Ammoniakbildung bei. Da nach diesen Befunden wenig  $\text{N}_2\text{H}_3$  entsteht, kann auch die Reaktion



vernachlässigt werden, in der Wasserstoffatome gebildet werden, die dann mit Methan nach



reagieren und Methylradikale erzeugen könnten.

Die Bildung von Wasserstoffatomen in anderen Reaktionen ist entweder erst bei höheren Temperaturen (s.o. Reaktion (5)) oder nach längeren Reaktionszeiten von Bedeutung, wie bei der Bildung aus der Methyl-Rekombination (11).

Der Einfluß von Reaktion (10) ist deshalb bei nicht zu hohen Temperaturen und damit geringer Wasserstoffatomkonzentration vernachlässigbar klein.

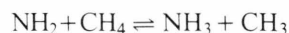
### Vergleich mit der Rückreaktion

Die Rückreaktion



wurde von Trotman-Dickenson (1951), Gray (1964) und Edwards (1966) untersucht [9–11].

Mit thermodynamischen Werten aus [12] läßt sich die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts



errechnen zu

$$\ln K_c \approx 769,8 \text{ K/T} + 0,5045 \quad (200 < T/\text{K} < 1900).$$

Mit diesem Wert erhält man aus der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion folgende Werte für  $k_2$  in  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ :

$$\begin{aligned} 10^{11,31} \exp(-3160 \text{ K/T}) \quad 380 < T/\text{K} < 450 \quad \text{nach [10]}, \\ 10^{11,24} \exp(-3260 \text{ K/T}) \quad 453 < T/\text{K} < 613 \quad \text{nach [9]}, \\ 10^{11,42} \exp(-3260 \text{ K/T}) \quad 417 < T/\text{K} < 518 \quad \text{nach [11]}. \end{aligned}$$

Abbildung 7 zeigt diese Werte zusammen mit Daten von Demissy [13]. Für hohe Temperaturen ist der Wertebereich aus dieser Arbeit, ein Wert für  $\text{NH}_2 + \text{H}_2$  von Holzrichter [1] sowie einige neu berechnete Werte (nach Relativmessungen von Rozenberg [14]) für die Reaktionen mit höheren Alkanen eingetragen. Diese Werte wurden dadurch erhalten, daß die Daten aus [14] mit der in dieser Arbeit erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  umgerechnet wurden (s. Tabelle 3). Rozenberg fand bei seinen Messungen eine von Ethan zu höheren Alkanen leicht zunehmende Geschwindigkeitskonstante. Sein Ethanwert liegt wiederum über denjenigen für  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$ .

Die Messungen von Demissy bei niedrigen Temperaturen ergeben ansteigende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von  $\text{NH}_2$  mit  $\text{H}_2$ , Ethan, Propan und Butan, während der Wert für  $\text{NH}_2 + \text{CH}_4$  (der von Demissy nur geschätzt werden konnte) um

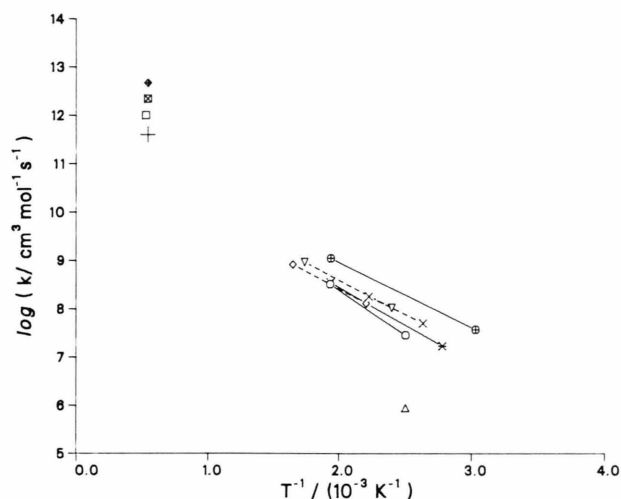


Abb. 7.  $\text{NH}_2 + n\text{-Alkane} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Alkyle}$ ,  $\square$   $\text{H}_2$  Holzrichter (1),  $\circ$   $\text{H}_2$  Demissy (13),  $\triangle$   $\text{CH}_4$  Demissy (13), geschätzt,  $+$   $\text{CH}_4$  diese Arbeit,  $\times$   $\text{CH}_4$  Gray (10) und  $K_c$ ,  $\diamond$   $\text{CH}_4$  Trotman-Dickenson (9) und  $K_c$ ,  $\nabla$   $\text{CH}_4$  Edwards (11) und  $K_c$ ,  $\boxtimes$   $\text{C}_2\text{H}_6$  Rozenberg (14) und diese Arbeit,  $\times$   $\text{C}_2\text{H}_6$  Demissy (13),  $\oplus$   $\text{C}_3\text{H}_8$  Rozenberg (14) und diese Arbeit,  $\ominus$   $\text{C}_3\text{H}_8$  Demissy (13).

Tab. 3. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $\text{NH}_2$  mit  $n\text{-Alkanen}$  nach Rozenberg und Voronkov und daraus errechnete absolute Werte bei 1850 K.

R-H	$Q(\text{RH})$	$k(\text{RH})$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Methan	0,53	$4,0 \times 10^{11}$
Ethan	2,90	$2,2 \times 10^{12}$
Propan	6,19	$4,7 \times 10^{12}$
$n\text{-Butan}$	7,22	$5,5 \times 10^{12}$

$k(\text{HN}_3)$ :  $\text{NH}_2 + \text{HN}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_3$ ,

$k(\text{RH})$ :  $\text{NH}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{R}$ ,

$Q(\text{RH}) = k(\text{RH})/k(\text{HN}_3)$ .

Zur Berechnung von  $k(\text{HN}_3)$  aus  $Q(\text{CH}_4)$  dient der in dieser Arbeit ermittelte Wert für  $k(\text{CH}_4)$ .

fast zwei Größenordnungen tiefer liegt als die aus der Rückreaktion berechneten.

Berücksichtigt man die Unsicherheit in der Standardbildungsenthalpie des Aminoradikals ( $\Delta H_{f,298}^0 = (190 \pm 6) \text{ kJ/mol}$  [12]) bei der Umrechnung der Werte aus [9–11], so ergibt sich bei 500 K für  $\log(k_2/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$  ein Wert von  $8,5 \pm 0,7$ . Die untere Grenze von 7,8 gehört zu der kleinen Standardbildungsenthalpie von 184 kJ/mol für  $\text{NH}_2$ . (Das entspricht  $D_{298}^0(\text{NH}_2\text{-H}) = 448 \text{ kJ/mol}$ , wie von Bohme und von Tsang [15] vorgeschlagen.)

Dieser niedrigere Wert für  $k_2$  würde sich aber in die Ergebnisse von Demissy für  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  besser einfügen lassen.

Kombiniert man den in dieser Arbeit bestimmten Wert bei hohen Temperaturen mit den aus dem Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen berechneten, dann erhält man eine gute Anpassung unter der Annahme eines temperaturabhängigen Vorfaktors nach der Beziehung

$$k_2 = 2 \times 10^2 T^3 \exp(-2129 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Das ergibt eine scheinbare Aktivierungsenergie von 17,7 kJ/mol + 3 RT, bei 500 K also 29,5 kJ/mol. Eine lineare Anpassung ergibt

$$k_2 = 4,7 \times 10^{12} \exp(-4679 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Das bedeutet für die scheinbare Aktivierungsenergie einen Wert von 38,9 kJ/mol.

Die empirische Verknüpfung von Aktivierungsenergie und Bindungsstärken von Kagiya [16]

$$E_A = D_i [(1 - 2a) D_f + a^2 D_i]^2 / (D_f - a^2 D_i)^2$$

mit  $D_i$  = Stärke der gebrochenen Bindung,  $D_f$  = Stärke der geknüpften Bindung,  $a = \exp(-4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kJ} (D_i - D_f))$  ergibt für die H-Abstraktion von Methan durch das Aminoradikal ebenfalls etwa  $E_A = 38 \text{ kJ/mol}$ .

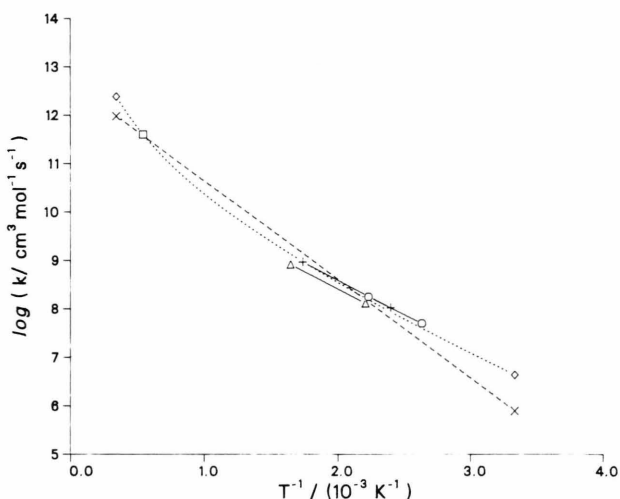


Abb. 8.  $\text{NH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_3$ ,  $\square$  diese Arbeit,  $\circ$  Gray (10) und  $K_c$ ,  $\triangle$  Trotman-Dickenson (9) und  $K_c$ ,  $+$  Edwards (11) und  $K_c$ ,  $\times$  lineare Anpassung,  $\diamond$  Anpassung mit temperaturabhängigem Vorfaktor.

Tab. 4. Arrheniusparameter der Reaktionen  $R + CH_4 \rightarrow RH + CH_3$  sowie die Bindungsenthalpien der Bindung  $R-H$ .

$R$	$\log(A/cm^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$E_A$ (kJ/mol)	Zitat	$D_{298}^0(R-H)$ (kJ/mol)	Zitat
F	13,5	5,0	[17]	$561 \pm 4$	[21]
OH	13,5	25,1	[18]	$498 \pm 4$	[22]
NH <sub>2</sub>	siehe Text			$460 \pm 8$	[21]
				$449 \pm 5$	[15]
CH <sub>3</sub>	11,8	61,1	[20]	$435 \pm 4$	[23]

### Vergleich mit Reaktionen der isoelektronischen Radikale F, OH und CH<sub>3</sub>

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der isoelektronischen Radikale F, OH, NH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>, so läßt sich in vielen Fällen zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstanten in der genannten Reihenfolge abnehmen.

Bei 1800 K liegt der gemessene Wert für  $NH_2 + CH_4$  wie erwartet zwischen denen für OH und CH<sub>3</sub> und fügt sich gut in diese Reihenfolge.

In Tab. 4 sind die Arrheniusparameter der Reaktionen mit Methan sowie die Bindungsenergien der jeweils in den Reaktionen geknüpften Bindungen (die gebrochene Bindung ist in allen Fällen die CH<sub>3</sub>-H-Bindung) aufgeführt.

Da mit steigender Bindungsstärke der geknüpften Bindung die scheinbaren Aktivierungsenergien in isoelektronischen Reihen oft abnehmen, konnte die Aktivierungsenergie der Reaktion mit NH<sub>2</sub> auch aus dieser Reihe abgeschätzt werden.

Mit dem mittleren Wert

$$D_{298}^0(NH_2-H) = (456 \pm 12) \text{ kJ/mol}$$

konnte  $E_A = (32 \pm 11) \text{ kJ/mol}$  interpoliert werden.

### Danksagung

Wir danken dem Fond der chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] K. Holzrichter, Dissertation Göttingen 1980.
- [2] K. Holzrichter u. H. Gg. Wagner, 18th Symp. (Intern.) on Combustion, 769 (1981).
- [3] K. Spindler, Dissertation Göttingen 1979.
- [4] K. W. Michel, Dissertation Göttingen 1962.
- [5] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13, S. 95; Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- [6] P. Roth u. Th. Just, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81**, 572 (1977).
- [7] C. W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1971.
- [8] K. W. Michel u. H. Gg. Wagner, 10th Symp. (Intern.) on Combustion, (1965), p. 353.
- [9] A. F. Trotman-Dickenson u. E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys. **19**, 329 (1951).
- [10] P. Gray u. J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc. **60**, 1047 (1964).
- [11] D. A. Edwards, J. A. Kerr, A. C. Lloyd u. A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. A, 621 (1966).
- [12] JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS Report 37 (1971).  
M. W. Chase Jr. et al., J. Phys. Chem. Ref. Data **11**, 695 (1982).
- [13] M. Demissy u. R. Lesclaux, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 2897 (1980).
- [14] A. S. Rozenberg u. V. G. Voronkov, Russ. J. Phys. Chem. **46**, 425 (1972).
- [15] D. K. Bohme, R. S. Hemsworth u. H. W. Rundle, J. Chem. Phys. **59**, 77 (1973).  
W. Tsang, Int. J. Chem. Kin. **5**, 947 (1973).
- [16] T. Kagya, Y. Sumida, T. Inoue u. F. S. Dyachkovskii, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 1812 (1969).
- [17] G. C. Fettes, J. H. Knox u. A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. **1960**, 1064.
- [18] J. Peeters u. G. Mahnen, 14th Symp. (Intern.) on Combustion **1973**, 133.
- [19] D. B. Olson u. J. Warnatz, Chemical Kinetics of Combustion Reactions, W. C. Gardiner jr. Ed., Springer-Verlag, New York 1982.
- [20] F. S. Dainton, K. J. Irvin u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **55**, 929 (1959).
- [21] D. M. Golden, R. K. Solly, N. A. Gac u. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 363 (1972).
- [22] J. A. Kerr, Chem. Rev. **66**, 465 (1966).
- [23] D. M. Golden u. S. W. Benson, Chem. Rev. **69**, 125 (1969).
- [24] T. R. Roose, R. K. Hanson u. H. G. Kruger, 12th Int. Shock Tube Symp. (1979).
- [25] P. Roth u. Th. Just, Ber. Bunsenges. **83**, 577 (1979).
- [26] P. Roth u. Th. Just, Ber. Bunsenges. **79**, 682 (1975).
- [27] P. Roth, U. Barner u. R. Löhr, 12th Int. Shock Tube Symp. **1979**, 621.
- [28] T. C. Clark u. J. E. Dove, Can. J. Chem. **51**, 2147 (1973).
- [29] W. C. Gardiner jr. u. a., 15th Symp. (Intern.) on Combustion **1976**, 857.
- [30] A. Burcat, G. B. Skinner, R. W. Crossley u. R. Scheller, Int. J. Chem. Kin. **5**, 345 (1973).
- [31] A. L. Myerson u. W. S. Watt, J. Chem. Phys. **49**, 425 (1968).
- [32] J. E. Dove u. W. S. Nip, Can. J. Phys. **52**, 1171 (1974).