

Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von Osmiumionen mit Sauerstoff in einer Penningfalle

U. Rieth¹, A. Herlert², J.V. Kratz¹, L. Schweikhard², M. Vogel², C. Walther¹, S. Zauner¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

²Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Gasphasenreaktionen ist die genaue Kenntnis des absoluten Drucks des Reaktivgases nötig. Bei der *Mainzer Cluster-Apparatur* wird dieser Druck nicht direkt gemessen, da sich die Penningfalle innerhalb eines supraleitenden Magneten ($B = 5 \text{ T}$) befindet. Stattdessen wird der Druck außerhalb des starken Magnetfeldes mit konventionellen Messröhren bestimmt (p_{TOF}) und mittels eines Kalibrationsfaktors (F) auf den Wert in der Penningfalle (p_{PF}) umgerechnet. Der Kalibrationsfaktor wird über eine Referenzreaktion mit bekannter Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Für das Reaktivgas Sauerstoff wird als Referenz die Reaktion von Titanionen mit Sauerstoff verwendet, die einen Wert für die Konstante von $k = (5.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ besitzt [1]. Wie unter [2] beschrieben, werden zur Ermittlung des Kalibrationsfaktors Reaktionen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und Reaktionszeiten durchgeführt. Aus den Daten ergibt sich der Druck im Inneren der Penningfalle. Für die späteren Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Ru^+ und Os^+ mit O_2 wird der Korrekturfaktor gemäß Gleichung (1) bestimmt.

$$F = \frac{p_{\text{PF}}}{p_{\text{TOF}}} \quad (1)$$

Entsprechend der in [2] gegebenen Motivation soll auch die Kinetik von Osmium als dem direkten Homologen des Elementes Hassium ($Z = 108$) in der Penningfalle untersucht werden. Es zeigt sich, dass wie bei Ruthenium [2] auch bei Osmium die Reaktion nur bis zum Dioxidion abläuft:



Anders als beim Ruthenium kann hier aber eine vollständige Reaktion der Osmiumionen innerhalb von 10 Sekunden erreicht werden. Das Auftragen der relativen Ionensignale gegen die Reaktionszeit liefert auch hier Diagramme für die Abreaktion des Os^+ , die Bildung des OsO^+ (Abb. 1) und die Bildung des OsO_2^+ . Die in Abb.1 dargestellte relative Häufigkeit von OsO^+ als Funktion der Reaktionszeit zeigt nach Durchlaufen eines

Maximums eine starke Abnahme. Dieses Verhalten beschreibt zunächst die Bildung und anschließend wieder den Abbau des OsO^+ und ist damit eine Bestätigung der Reaktionsfolge.

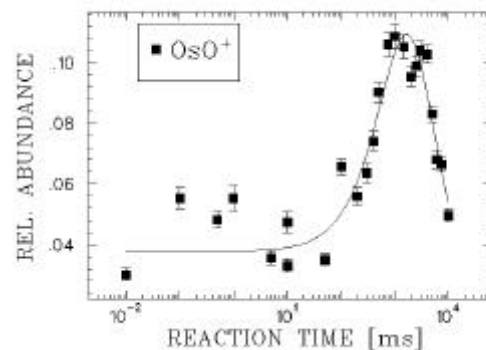


Abb. 1: OsO^+ -Signal als Funktion der Reaktionszeit

Aus der Höhe des relativen Signals im Maximum $[\text{OsO}]_{\text{max}}$ lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2) auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ($\text{Os}^+ \rightarrow \text{OsO}^+$) und k_2 ($\text{OsO}^+ \rightarrow \text{OsO}_2^+$) schließen.

$$[\text{OsO}]_{\text{max}} = A_{0(\text{Os})} * \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{1}{1 - \frac{k_1}{k_2}}} \quad (2)$$

Zur weiteren Verifizierung der Reaktionsabfolge werden OsO^+ -Ionen in der Penningfalle gespeichert und mit Sauerstoff umgesetzt. Im Gleichgewichtsfall zwischen Osmiumionen und Osmiumoxidionen sollten wieder Osmiumionen als Produkte nachzuweisen sein, was aber im Experiment nicht der Fall ist.

Als Ergebnis der Kinetikexperimente zur Reaktion von Osmiumionen mit Sauerstoff ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten zu $k_1 = (7.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_2 = (57.7 \pm 4.5) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wie schon in [2] gesagt, muss für ein Experiment mit schweren Elementen der Druckbereich stark erhöht werden.

[1] R. Johnsen, F.R. Castell, M.A. Biondi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5404 (1974)

[2] U. Rieth et al., dieser Jahresbericht, Beitrag A16