

## SUMMARY

The radiolysis of hexane has been examined as a function of temperature and dose. Iodine has been used as scavenger to distinguish between radical and molecular reactions. The  $G$ -values of the latter are independent of temperature, whereas the sum of the products derived from radical reactions increases with temperature. This means that the overall decomposition of hexane has a positive temperature coefficient. A temperature independent probability for primary bond fission forming either radicals or molecular products has been calculated.

Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

---

### 311. Strahlungsschemie der Kohlenwasserstoffe

8. Mitteilung<sup>1)</sup>

#### Olefine in Hexan

von **Hans Widmer** und **Tino Gäumann**

(2. X. 63)

**1. Einleitung.** — In der vorhergehenden Mitteilung berichteten wir über die Radiolyse von Hexan, wobei mit Hilfe von Jod als Radikalfänger versucht wurde, das Reaktionsgeschehen in radikalische und molekulare Prozesse zu unterteilen. Bei der Radiolyse von Hexan werden zweifelsohne thermische Wasserstoffatome gebildet, die sich in der Folge an Olefine anlagern können. Dies wurde in sehr expliziter Weise von HARDWICK gezeigt<sup>2)</sup>. Die Verifizierung dieses Tatbestandes erfolgte bisher in der Weise, dass die Reduktion von  $G(\text{H}_2)$  oder der Radikalfängerkonzentration bestimmt wurde. Die sehr grosse Dosisabhängigkeit der Dimeren- und Hexenbildung bei der Radiolyse von Hexan führte uns zur Idee, das Verhalten der Olefine in Hexan bei Bestrahlung näher zu untersuchen. Wenn die Auffassung radikalischer Reaktionen bei der Radiolyse von Hexan richtig ist, so müssen Anlagerungsprodukte von thermischen Wasserstoffatomen und Alkylradikalen auftreten, die das Produktspektrum der Radiolyse ändern. Mehr als an einer quantitativen Messung war uns im Rahmen dieser Arbeit an einer qualitativen Untersuchung gelegen, ob sich diese Reaktionen wirklich abspielen. Bezüglich der Olefine beschränkten wir uns auf zwei Hexene und ein Octen. Erstere sollten durch H-Einfang in vermehrtem Masse ein spezifisches Hexylisomeres ergeben, letzteres ergibt ein Konkurrenzradikal, dessen Kombination mit Hexyl, d. h. den Radikalen, die bei der Radiolyse von Hexan in grösster Konzentration vorliegen, Produkte ergibt, die ausserhalb des Dimerenbereichs von Hexan liegen.

**2. Experimentelles.** — Die Art der Bestrahlungen und die gas-chromatographischen Daten sind dieselben, wie sie in früheren Arbeiten dieser Reihe beschrieben wurden. Pro Temperatur und Olefinkonzentration wurden im Dosisbereich 0,1–30 Mrad jeweils ca. 20 Dosen untersucht. Als

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung: Helv. 46, 2766 (1963).

<sup>2)</sup> T. J. HARDWICK, J. phys. Chemistry 65, 101 (1961); 66, 117, 291 (1962).

gas-chromatographischer Detektor fand für die Olefinbestimmung ein Katharometer Verwendung. Das verwendete 1-Octen war ein PHILLIPS «research grade» Produkt. Die gas-chromatographischen Analysen beschränkten sich mit einigen Ausnahmen auf die zugesetzten Olefine und die isomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{22}$  und  $C_{12}H_{26}$ .

### 3. Resultate

3.1. *Dimere Produkte.* Wenn Hexene in Hexan bestrahlt werden, treten im Dimerengebiet Dodecene auf, deren Struktur wir nicht *explicite* bestimmten. Sie überlagern die gas-chromatographischen Pike der isomeren Dodecane. Durch Verwendung polarer und unpolarer flüssiger Phasen als gas-chromatographische Trennflüssigkeiten wurde ihr ungesättigter Charakter bewiesen. Da die Olefine eine Reihe von Nebenreaktionen zur Folge haben, die wir nicht erfassen konnten, schien uns eine generelle quantitative Analyse des Dimerengebiets von geringem Interesse, da die so bestimmten Produktausbeuten keiner direkten kinetischen Analyse zugänglich sind. Um eine weitere Aussage zu erhalten, hydrierten wir im Fall der Hexen-Lösungen das bestrahlte Hexan in Gasphase vor der gas-chromatographischen Trennung<sup>3)</sup>. Die Konzentration der sechs isomeren Dodecane lässt sich durch die drei isomeren Hexylradikale ausdrücken, wobei die Verteilung der isomeren Dodecane, vornehmlich im Fall der hydrierten Lösungen, nicht immer der statistischen Kombination dieser Hexyle entsprach. Da der Anteil der molekularen Produkte im Dimerenbereich in den meisten Fällen klein ist, kann die Verteilung der isomeren Hexyle in erster Näherung der Verteilung der virtuellen Radikale, wie sie

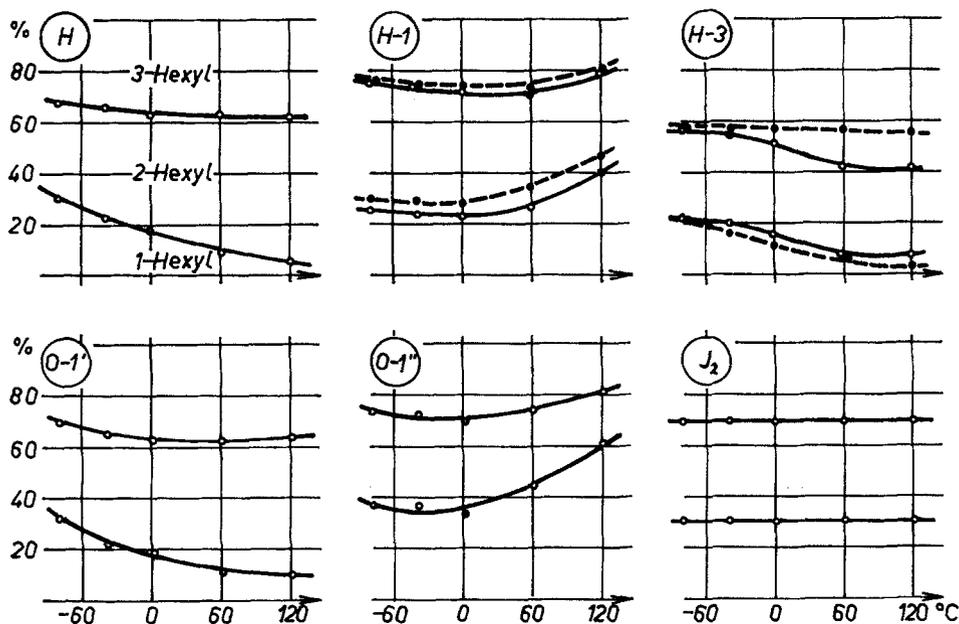


Fig. 1 a: Prozentuale Verteilung der Hexyle aus den Dodecanen

<sup>3)</sup> H. WIDMER & T. GÄUMANN, *Helv. 46*, 944 (1963).

in Fig. 1 a dargestellt ist, gleichgesetzt werden. Die gestrichelten Kurven entsprechen einer Verteilung, wie sie nachfolgend einer Hydrierung resultierte.

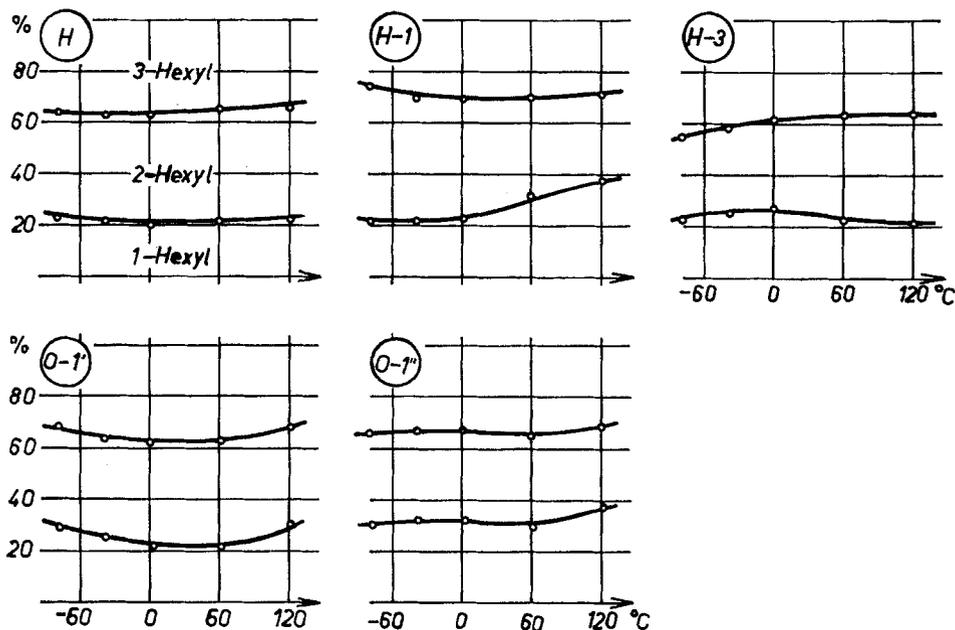


Fig. 1b: Prozentuale Verteilung der Hexyle aus den Decanen

Legende zu Fig. 1 a und 1 b: Bestrahlung von

|     |                                       |                |  |
|-----|---------------------------------------|----------------|--|
| H   | reinem Hexan                          | O-1'           | 37 $\mu\text{Mol/g}$ 1-Octen in Hexan        |
| H-1 | 60 $\mu\text{Mol/g}$ 1-Hexen in Hexan | O-1''          | 96 $\mu\text{Mol/g}$ 1-Octen in Hexan        |
| H-3 | 60 $\mu\text{Mol/g}$ 3-Hexen in Hexan | J <sub>2</sub> | 12 $\mu\text{Mol/g}$ J <sub>2</sub> in Hexan |

3.2. Decane. Die intermediären Produkte entstehen ausschliesslich durch Radikal-kombinationen. Sie entstehen aus der Kombination eines niedermolekularen Alkyls mit einem Hexyl. Aus der Unabhängigkeit ihres G-Werts von der Intensität bei kleinen Bestrahlungsintensitäten muss angenommen werden, dass die Kombination in mittelbarer Nähe der *spur* des ionisierenden Teilchens erfolgt. Die intermediären Produkte stellen daher einen ausgezeichneten Tracer für die Primärkonzentration der Radikale dar, bevor Sekundärreaktionen die Radikalverteilung geändert haben<sup>1)</sup>. Aus gas-chromatographischen Gründen wurde für diese Untersuchung die Gruppe

Tabelle 1. Octenverbrauch als Funktion der Ausgangskonzentration

| Ausgangskonzentration<br>Octen-(1) | Octenverbrauch $k_1$ (Mrad <sup>-1</sup> ) |      |
|------------------------------------|--|------|
|                                    | 150°C                                      | 60°C |
| 6 $\mu\text{Mol/g}$                | 0,40                                       | 0,12 |
| 14,5 $\mu\text{Mol/g}$             | 0,31                                       | 0,09 |
| 37 $\mu\text{Mol/g}$               | 0,28                                       | 0,07 |
| 60 $\mu\text{Mol/g}$               | 0,23                                       | 0,06 |
| 96 $\mu\text{Mol/g}$               | 0,19                                       | 0,04 |
| 250 $\mu\text{Mol/g}$              | 0,12                                       | 0,03 |

der isomeren Decane gewählt. In Fig. 1b ist die Verteilung der isomeren Hexyle, wie sie sich aus den Decanen bestimmen lässt, dargestellt. Der Einfluss der Olefine manifestiert sich hier in viel geringerem Masse als bei der Isomerenverteilung, wie sie sich aus den dimeren Produkten bestimmen lässt.

3.3. *Olefinverbrauch.* Der Logarithmus der Octen-Konzentration nimmt im untersuchten Dosisbereich innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Dosis  $D$  ab. Dass dieser Befund exakt richtig ist, ist weder *a priori* zu erwarten, noch wird er durch den experimentellen Befund unterstützt, indem die Grösse  $k_1$  der Beziehung

$$[S] = [S]_0 \cdot \exp(-k_1 D) \tag{a}$$

von der Anfangskonzentration  $[S]_0$  des Octens abhängt, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist.

Für die Hexene stimmt diese Beziehung nicht ohne weiteres, indem bei der Radiolyse gleichzeitig Hexen gebildet wird. Die Beziehung nimmt in diesem Fall die folgende Form an

$$k_1[S] - G_0 = (k_1[S]_0 - G_0) \cdot \exp(-k_1 D). \tag{b}$$

$G_0$  stellt einen gemittelten  $G$ -Wert für die Produktion der Hexene dar. Wie in Fig. 2 für einen Fall dargestellt ist, lässt sich empirisch ein bester Wert von  $G_0$  so ermitteln,

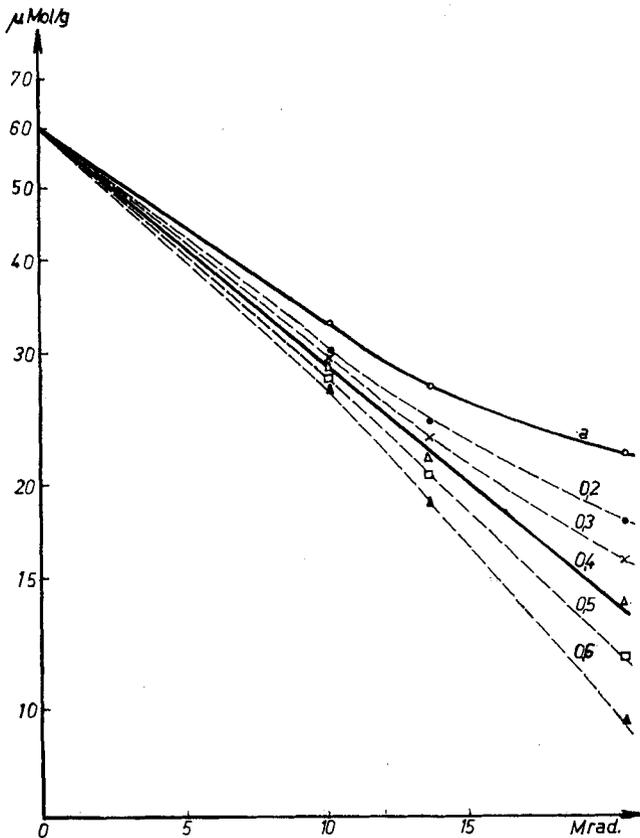


Fig. 2: Extrapolation des 1-Hexen-Verbrauchs bei 75° C

dass die gesuchte Linearität hergestellt wird. Die so bestimmten Werte für  $k_1$  sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die graphisch ermittelten Werte  $G_0$  zeigen keine Temperaturabhängigkeit und betragen  $0,4 \pm 0,1$  für 1-Hexen und  $0,9 \pm 0,1$  für 3-Hexen.

Tabelle 2. Olefinverbrauch als Funktion der Temperatur

| Bestrahlungs-<br>temperatur | Olefinverbrauch $k_1$ (Mrad <sup>-1</sup> ) |                             |                             |
|-----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
|                             | 60 $\mu$ Mol/g<br>Hexen-(1)                 | 60 $\mu$ Mol/g<br>Octen-(1) | 60 $\mu$ Mol/g<br>Hexen-(3) |
| 175°C                       |   | 0,36                        |                             |
| 150°C                       | 0,23  | 0,26                        | 0,13                        |
| 125°C                       | 0,15  | 0,16                        | 0,09                        |
| 80°C                        | 0,07  | 0,07                        | 0,06                        |
| 35°C                        | 0,04  | 0,05                        | 0,05                        |
| -35°C                       | 0,03  | 0,04                        |                             |
| -78°C                       | 0,03  | 0,04                        | 0,03                        |

3.4. Absolute  $G$ -Werte. Um eine Gewissheit zu haben, dass sich das System durch die Olefinzugabe nicht grundsätzlich verändert, wurden für einzelne Konzentrationen an Olefin sämtliche Produkte bestimmt. Eine Zusammenfassung über diese Messungen liefert Tab. 3. Der  $G$ -Wert für die Abnahme der Olefine kann mitunter,

Tabelle 3. Änderung der Produktausbeute durch Olefinzusatz

| Olefin-<br>zusatz           | Bestrah-<br>lungstemp. | $G_0$ -<br>(-S) | $-AG(H_2)$ | $G(-$<br>$C_1 \div C_3)$ | $G(-$<br>$C_7 \div C_{11})$ | $G(-$<br>Octan) | $G(-$<br>(- Dimere) |
|-----------------------------|------------------------|-----------------|------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|
| 6 $\mu$ Mol/g<br>Octen-(1)  | -78°C                  | 0,7             | 0,7        |                          | 0,04                        | 0,14            | 0                   |
|                             | 15°C                   | 0,7             | 0,6        |                          | 0,03                        | 0,05            | 0                   |
|                             | 61°C                   | 0,7             | 0,6        |                          |                             | 0,06            | 0                   |
|                             | 149°C                  | 2,3             | 0,5        |                          | 0,05                        | 0,20            | 0                   |
| 37 $\mu$ Mol/g<br>Octen-(1) | -78°C                  | 1,8             | 1,3        |                          | 0,20                        | 0,29            | 0,12                |
|                             | 15°C                   | 1,8             | 1,3        |                          | 0,09                        | 0,17            | 0,15                |
|                             | 61°C                   | 2,4             |            |                          | 0,04                        | 0,20            | 0,20                |
|                             | 149°C                  | 10              |            |                          | 0,06                        | 0,36            | 0,20                |
| 96 $\mu$ Mol/g<br>Octen-(1) | -78°C                  | 4,3             | 1,6        |                          | 0,40                        | 0,30            | 0,47                |
|                             | 15°C                   | 4,3             | 1,6        |                          | 0,25                        | 0,16            | 1,0                 |
|                             | 61°C                   | 4,4             | 1,5        |                          | 0,13                        | 0,21            | 1,37                |
|                             | 149°C                  | 17              | 1,4        |                          | 0,18                        | 0,55            | 1,93                |
| 60 $\mu$ Mol/g<br>Hexen-(3) | -78°C                  | 2,3             | 1,5        | 0,12                     | 0,27                        |                 | 0,46                |
|                             | 15°C                   | 2,5             | 1,6        | 0,05                     | 0,18                        |                 | 0,7                 |
|                             | 61°C                   | 3,2             | 1,5        | 0,07                     | 0,11                        |                 | 1,0                 |
|                             | 149°C                  | 6,9             | 1,3        | 0,34                     | 0,10                        |                 | 2,0                 |
| 60 $\mu$ Mol/g<br>Hexen-(1) | -78°C                  | 1,6             | 1,5        | 0,19                     | 0,29                        |                 | 0,37                |
|                             | 15°C                   | 2,1             | 1,6        | 0,18                     | 0,05                        |                 | 0,52                |
|                             | 61°C                   | 3,7             | 1,5        | 0,28                     | 0,08                        |                 | 0,75                |
|                             | 149°C                  | 12,4            | 1,3        | 0,33                     | 0,01                        |                 | -0,50               |

insbesondere bei hohen Bestrahlungstemperaturen, sehr hohe Werte erreichen, was auf Kettenreaktionen schliessen lässt. Die Abnahme von  $G(H_2)$  steht in Über-

<sup>4)</sup> Es ist aber zu beachten, dass für die niedermolekularen Produkte der absolute  $G$ -Wert auch mit Olefinen oberhalb 0° einen positiven Temperaturkoeffizienten zeigt: der  $G$ -Wert nimmt wohl zu, aber weniger als ohne Olefin.



Paraffins im Fall einer Kombination, bzw. eines niedermolekularen Olefins bei einer Disproportionierung. Für ein Hexylradikal bedeutet die Kombination eine Rekombination zu Hexan, m. a. W. wenn ein Olefin mit dieser Reaktion konkurrieren kann, wird die Ausbeute an niedermolekularen Produkten erniedrigt, während die Konzentration der Hexylradikale und damit der intermediären und dimeren Produkte zunimmt.

4.2. *Vergleich mit den Resultaten.* Der Vergleich der gemessenen Resultate mit den unter 4.1 erwähnten Reaktionen führt zu folgenden Schlüssen:

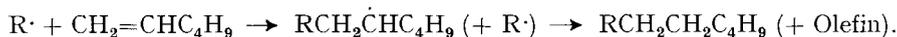
4.2.1. *Die Wasserstoffproduktion* wird erniedrigt, wobei mittlere Olefinkonzentrationen mehr Wasserstoff abfangen, als dies mit Iod möglich ist. Die Messung der Temperaturabhängigkeit dieser Reduktion in Gasphase ermöglichte YANG, die oben angegebenen Aktivierungsenergien zu bestimmen. Der Unterschied in der Aktivierungsenergie, der sich aus den Werten in Hexan bestimmen lässt, ist mit ca. 1 kcal/Mol sehr viel kleiner als der erwartete Wert.

4.2.2. Wird *Octen als Olefin* verwendet, so entsteht Octan. Bei tiefen Temperaturen könnte dies durch Disproportionierung entstehen, was den gegenüber  $-78^\circ$  tieferen Wert bei  $15^\circ$  erklären könnte. Die Disproportionierung muss aber auf jeden Fall einen kleinen Anteil ausmachen. Bei noch höherer Temperatur kommt die Alkylanlagerung und die Abstraktion ins Spiel.

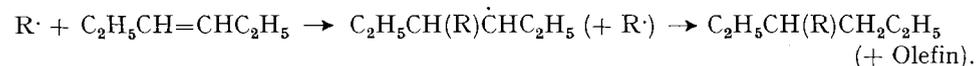
4.2.3. *Die niedermolekularen Produkte* nehmen wie erwartet ab, gleichzeitig nehmen aber auch die intermediären und dimeren Verbindungen ab; die Konzentration an Hexyl ist demzufolge kleiner geworden, wobei bei tiefen Temperaturen kein Unterschied zwischen Octen und Hexen gefunden wird. Die Abnahme ist kleiner als mit Iod.

4.2.4. Mit steigender Temperatur lässt sich *die Alkylanlagerung* an die Doppelbindung beobachten, was den sehr grossen Verbrauch an Olefin erklärt. Aus diesem zusätzlichen Verbrauch lässt sich eine Aktivierungsenergie für die Alkylanlagerung an 1-Hexen und 1-Octen von 5,5 kcal/Mol, bzw. 6,8 kcal/Mol berechnen.

4.2.5. *Die Verteilung der Hexylradikale*, deren Konzentration durch den Olefinzusatz verringert wird, ist in der Nähe der *spur*, wie sie aus der Verteilung der isomeren Decane ermittelt werden kann und in Fig. 1b dargestellt ist, wie erwartet: 1-Hexen vergrössert bei tiefen Temperaturen den Anteil an 2-Hexyl infolge der Anlagerung des Wasserstoffs an die 1-Stellung des Hexens. Bei höherer Temperatur lagern sich die Alkylradikale an diese Stelle des Hexens, was sich in einer scheinbaren Zunahme des 1-Hexyls äussert:



Für 3-Hexen zeigt sich das Analoge für 3-Hexyl:



Die Isomerenverteilung der Hexyle, wie sie sich aus den Dimeren berechnen lässt, zeigt ungefähr das gleiche Verhalten, da bei höherer Temperatur, wo sich beim reinen Hexan infolge der Abstraktion Unterschiede zeigen, die Addition an das Olefin die wesentliche Reaktion ist. Zusätzlich ist speziell beim 3-Hexen die Abstraktion von Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung unter Bildung eines

Hexenyls wichtig, wie die Dimerenverteilung für den hydrierten Fall (gestrichelte Linie) zeigt. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Hexylverteilung für Octenzusatz zeigt den erwarteten Gang, bei höheren Octenkonzentrationen und Temperaturen wird der Dimerenanteil dermassen reduziert, dass die Kombination eines Butylradikals mit Octyl einen wesentlichen Beitrag zur *n*-Dodecanproduktion und damit zum 1-Hexylanteil leistet.

4.3. *Übersicht.* Die vorliegenden Resultate zeigen, dass sich die Olefine in Hexan qualitativ so verhalten, wie dies auf Grund bekannter Radikalreaktionen zu erwarten ist. Für die Anlagerung von Alkyl an eine Doppelbindung wird eine Aktivierungsenergie gefunden, wie sie für analoge Reaktionen im Gaszustand bestimmt wurde. Damit wird ein weiterer Beweis für die Existenz von Alkylradikalen in Paraffinen geliefert. Die Anlagerung von Wasserstoff an Olefin entspricht jedoch nicht den Erwartungen, desgleichen wird allgemein die Radikalbildung durch Olefine reduziert. Es wäre prinzipiell nicht unmöglich, dass dies auf Energie- oder Ladungsübertragung auf das Olefin zurückzuführen ist, wobei das Olefin allenfalls eine Art Schutzwirkung ausüben würde. Die vorliegenden Resultate ergeben aber keine *explizite* Stütze dieser Hypothese.

Herrn Prof. Dr. H. GÜNTARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. T. HARDWICK sind wir für Diskussion sowie Fr. S. VILLIGER und Frau K. JOHANSEN für experimentelle Mithilfe zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde von der SCHWEIZ. KOMMISSION FÜR ATOMENERGIE (Projekt A 151) unterstützt, was wir auch hier bestens verdanken möchten.

#### SUMMARY

The radiation chemistry of solutions of olefins in hexane has been studied as a function of temperature. An activation energy of 5,5 kcal/mole (6,8 kcal/mole) for the addition of alkylradicals to 1-hexene (1-octene) is found. The addition of hydrogen atoms to olefins does not show the expected temperature dependence; olefins apparently also reduce the number of radicals formed or available. The reason for this unexpected behaviour is not clear.

Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---