

## 292. Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen I: Dissoziation von Nitromethan

von K. Glänzer und J. Troe

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

(17. VIII. 72)

*Summary.* The thermal decomposition of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  highly diluted in Ar has been studied in shock waves at  $900 < T < 1500$  K and  $1.5 \cdot 10^{-6} < [\text{Ar}] < 3.5 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>. Concentration profiles of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_2$  were recorded. The unimolecular reaction was found to be in its fall-off range. Limiting low pressure rate constants of  $k_0 = [\text{Ar}] \cdot 10^{17.1} \exp(-42(\text{kcal/mol})/\text{RT})$  cm<sup>3</sup>/mol sec in the range  $900 < T < 1400$  K and limiting high pressure rate constants of  $k_\infty = 10^{16.25} \exp(-58.5 \pm 0.5 \text{ kcal/mol})/\text{RT}$  sec<sup>-1</sup> have been derived. A rate constant of  $1.3 \cdot 10^{13}$  cm<sup>3</sup>/mol sec was found for the first subsequent reaction  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ .

**Einleitung.** – Eine Reihe von Untersuchungen thermischer Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen in Stosswellen sind Gegenstand der folgenden Arbeiten. Diese Reaktionen wurden bisher meist in statischen oder in Strömungs-Systemen untersucht. Dabei wurden teilweise einfache Abspaltungen von  $\text{NO}_2$ , häufiger jedoch kompliziertere Mehr-Zentren-Eliminierungen als primäre Zerfallsschritte beobachtet. Ausführliche Zusammenstellungen solcher Experimente finden sich z. B. in [1]. Der Übergang zur Stosswellenmethode bietet insbesondere die folgenden Möglichkeiten: Das Reaktionsgemisch wird sehr schnell und homogen aufgeheizt; aufgrund dieser kurzen Einstellzeit der Versuchsbedingungen können die Reaktionszeiten bis zu Grössenordnungen von etwa 1  $\mu\text{sec}$  hin ausgedehnt und somit Experimente bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Dies erlaubt dann einerseits eine genauere Festlegung der *Arrhenius*-Parameter der Zerfallskonstanten im Bereich erster Ordnung. Andererseits verschiebt sich bei hohen Temperaturen der Bereich der zweiten Reaktionsordnung zu höheren Drucken, so dass – wenigstens bei nicht zu grossen Molekeln – auch der Übergang zum Niederdruckbereich der unimolekularen Reaktion zugänglich wird. Ferner ist bei den mit dieser Methode erreichbaren Temperaturen ein Wechsel des Reaktionsweges denkbar, wie etwa bei höheren Nitroalkanen von Mehr-Zentren-Eliminierungen mit relativ niedrigen Aktivierungsenergien und kleinen präexponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitskonstanten zu einer einfachen  $\text{NO}_2$ -Abspaltung mit höherer Aktivierungsenergie und höherem präexponentiellem Faktor.

Die Analyse von gemessenen Zerfallskonstanten unter Berücksichtigung von z. B. aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Molekelstrukturparametern bietet interessante Aspekte sowohl für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen als auch für die Theorie unimolekularer Zerfallsprozesse (siehe z. B. [2]). Neben der Kinetik des primären Zerfalls können weiterhin schnelle Folgereaktionen von radikalischen Produkten dieses Primärprozesses, z. B. Reaktionen von  $\text{NO}_2$  mit Alkyl-Radikalen, untersucht sowie Radikalspektren bei hohen Temperaturen aufgenommen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen des thermischen Zerfalls von Nitromethan berichtet. Frühere Experimente zu dieser Reaktion wurden in [1]

[3]–[7] beschrieben. Eine Gegenüberstellung von Pyrolyse und Blitzlicht-Photolyse findet sich in [8]. Als wahrscheinlicher Primärschritt des Zerfalls wird überwiegend die Spaltung in  $\text{CH}_3$  und  $\text{NO}_2$  im gesamten bisher untersuchten Temperaturbereich von etwa 550 bis 1500 K angenommen. Die Angaben verschiedener Autoren bezüglich der Zusammensetzung der Endprodukte der Reaktion weichen zum Teil voneinander ab. Es war unsere Absicht, anhand der Konzentrationsprofile von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und von  $\text{NO}_2$  bei kurzen Reaktionszeiten den Primärschritt sowie die ersten Folgereaktionen von  $\text{NO}_2$  bei hohen Temperaturen zu analysieren.

**Experimentelle Technik.** – Bei unseren Experimenten wurde ein Reaktionsgemisch von 0,01–0,3% Nitromethan («reinst» der Firma *Fluka*) im Trägergas Argon (reinst, 99,99proz. der Firma *Carba*) in Stosswellen aufgeheizt. Das Stosswellenrohr aus Aluminium hatte einen runden Querschnitt von 10 cm Innendurchmesser. Der Niederdruckteil, der mit dem Reaktionsgemisch gefüllt wurde, hatte eine Länge von 4,50 m. Dieser Rohrteil wurde durch Al-Membranen vom Hochdruckteil abgetrennt. Der Hochdruckteil von 3,30 m Länge wurde mit  $\text{H}_2$  als Treibgas gefüllt. Die Stosswellen wurden durch Bersten der Membran bei Erhöhung des Treibgasdruckes ausgelöst. Ihre Geschwindigkeiten lagen im Bereich von 0,6–1,1 km/sec und wurden zwischen vier Stationen in der Rohrwand mit Platin-Widerstandsmeßstreifen und elektronischen Zählern gemessen. Die Dämpfung der Stosswellengeschwindigkeit betrug maximal 0,5% pro Meter Laufstrecke. Beobachtungen der Zerfallsreaktion wurden durchweg mit absorptionspektroskopischen Methoden vorgenommen. Dazu waren zwei Saphirfenster 5 cm vor der die Stosswelle reflektierenden Endplatte in die Rohrwand eingelassen. Das Licht einer 200-Watt-Xe-Hg-Hochdrucklampe wurde durch diese Fenster geschickt. Nach Durchgang durch das Stosswellenrohr wurde es in einem *Zeiss*-Prismenspektrographen spektral zerlegt. Zeitliche Änderungen der Lichtabsorption wurden mit Sekundärelektronenvervielfachern und Oszillographen aufgezeichnet. Meist wurde das Lichtbündel hinter dem Rohr geteilt, so dass bei einem Experiment mehrere Wellenlängen beobachtet werden konnten. Im vorliegenden Falle wurden auf diese Weise gleichzeitig  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationsprofile nach Stosswelldurchgang durch Beobachtung bei 2300 und 4360 Å aufgenommen. Die Zerfallsreaktion wurde sowohl hinter einlaufenden als auch hinter reflektierten Stosswellen untersucht. Die jeweils herrschenden Versuchsbedingungen (Temperatur und Dichte) wurden durchweg aus der Geschwindigkeit der einlaufenden Stosswelle berechnet. Kontrollmessungen des Druckes hinter den Stosswellen mit einer *Kistler*-Druckmeßsonde ergaben keinerlei Hinweis auf Abweichungen vom berechneten Zustand. Die Kombination von Messungen hinter einfallenden und reflektierten Wellen sowie bei verschiedenen Treibdrücken (2–20 atm) und Trägergasdrücken ( $10^{-2}$ –2 atm) erlaubte eine Untersuchung der Zerfallsreaktion bei unabhängiger Variation der Trägergasdichten im Bereich  $1,5 \cdot 10^{-6} < [\text{Ar}] < 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  und Temperaturen von  $900 < T < 1500 \text{ K}$ . Die aufgenommenen Reaktionszeiten lagen zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-3} \text{ sec}$ . Weitere Einzelheiten der Versuchstechnik finden sich z. B. in [9] [10].

**Ergebnisse.** – Für die Beobachtung der Konzentrationsprofile von Nitromethan erwies sich 2300 Å als günstigste Wellenlänge. Hier nimmt der Absorptionskoeffizient zwischen 300 und 1200 K durch Verbreiterung der intensiven  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande stark mit der Temperatur zu, so dass eine sehr gute Nachweisempfindlichkeit zu erreichen ist. Aus den Absorptionssignalen direkt hinter der Stosswelle vor Beginn eines Zerfalls lässt sich die Temperaturabhängigkeit des dekadischen Absorptionskoeffizienten quantitativ bestimmen. Es wurde  $\epsilon(600 \text{ K}) \simeq 2 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon(800 \text{ K}) \simeq 3,5 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon(1000 \text{ K}) \simeq 6,5 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon(1200 \text{ K}) \simeq 8,5 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon(1400 \text{ K}) \simeq 7,5 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Der Maximalwert bei 1200 K kommt ungefähr bis in die Größenordnung des Zimmertemperaturwertes von  $\epsilon \simeq 5,10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 2000 Å im Zentrum der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande [11]–[13]. Für die Beobachtung der Profile des während der Reaktion gebildeten und wieder verbrauchten  $\text{NO}_2$  wurden die Wellenlängen 4050 und 4360 Å gewählt, für die

die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten aus früheren Arbeiten bekannt ist [14] [15].

Ein Beispiel für ein aufgenommenes Konzentrationsprofil von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_2$  hinter der Stossstelle ist in Fig. 1 gegeben. Unter diesen Bedingungen zerfällt das  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  nach einem Zeitgesetz erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa  $50 \mu\text{sec}$ . Zu Beginn der Reaktion nimmt die  $\text{NO}_2$ -Konzentration zu. Die Massenbilanz: Menge des zerfallenen  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  = Menge des gebildeten  $\text{NO}_2$  ist in dieser ersten Phase

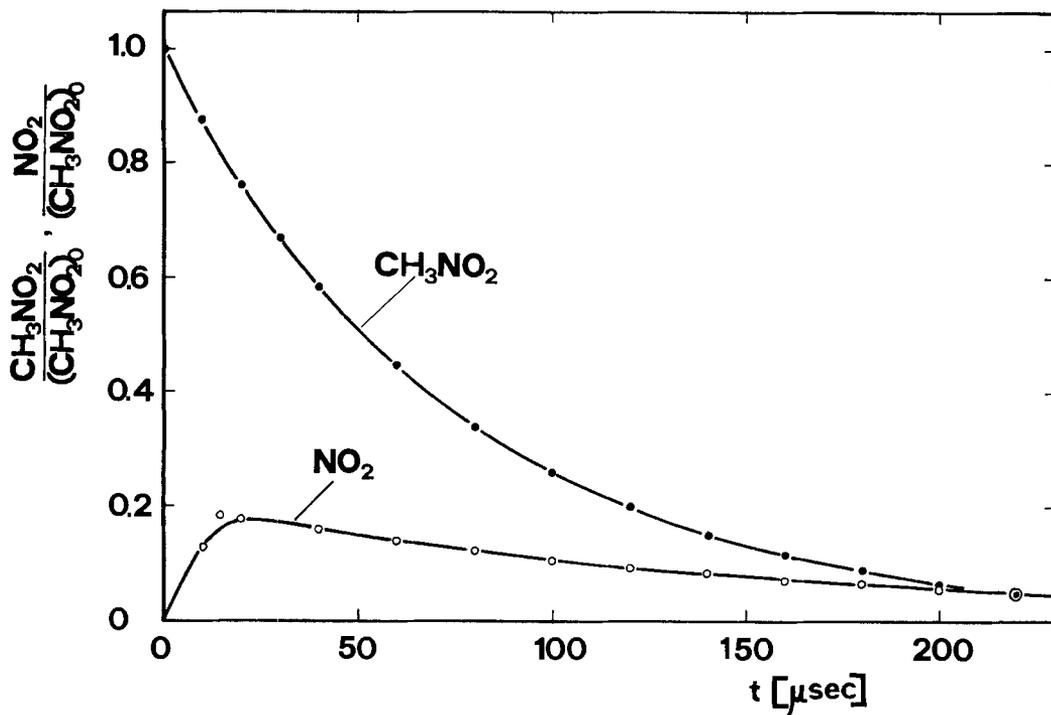


Fig. 1. Berechnete  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}_2$ -Profile (durchgezogene Kurven) verglichen mit Messpunkten. Die Bedingungen waren:  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] (t = 0) = 2,27 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ,  $[\text{Ar}] = 6,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  und  $T = 1180 \text{ K}$ .

gut erfüllt. Nach etwa  $15 \mu\text{sec}$  erreicht die  $\text{NO}_2$ -Konzentration dann einen Maximalwert und nimmt anschliessend mit verglichen zum  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Zerfall deutlich grösserer Halbwertszeit wieder ab. Die beiden Konzentrationsprofile lassen sich ohne Schwierigkeiten mit dem einfachen, in der Diskussion besprochenen Mechanismus in Einklang bringen.

Bei konstanter Temperatur und konstanter Trägergas-Konzentration wurde zunächst ein Einfluss der Variation der  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Ausgangskonzentration untersucht; dabei stellte sich heraus, dass selbst bei einer Änderung des Nitromethan-Argon-Verhältnisses um einen Faktor 30 (der  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Gehalt der Reaktionsgemische lag zwischen 0,01 und 0,3%) keine Abweichung von einem Zerfallsgesetz erster Ordnung  $d[\text{CH}_3\text{NO}_2]/dt = -k[\text{CH}_3\text{NO}_2]$  auftrat. Dagegen fanden wir bei konstanter Tempera-

tur eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Trägergaskonzentration. Dies ist aus den «fall-off»-Kurven ( $\log k$  als Funktion von  $\log [\text{Ar}]$ ) der Fig. 2 bei  $T = 1000, 1200$  und  $1400$  K ersichtlich. Offenbar wurde die unimolekulare Zerfallsreaktion unter unseren Bedingungen im Übergangsgebiet zwischen Nieder-

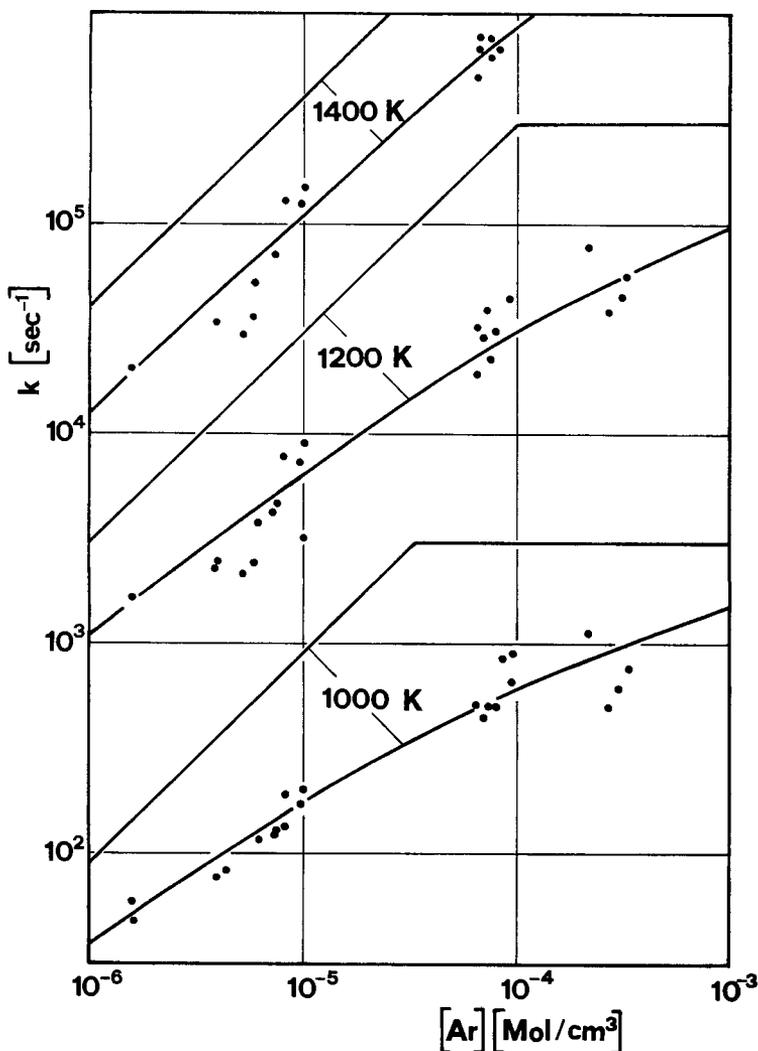


Fig. 2. «Fall-off»-Kurven der  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Dissoziation. Messwerte ( $\bullet$ ) und berechnete Übergangskurven sowie Hoch- und Niederdruckgrenzgeraden (s. Text) sind dargestellt.

druck- und Hochdruckbereich beobachtet. Die effektive Reaktionsordnung von  $k$  bezüglich der Konzentration des Stosspartners ist bei  $[\text{Ar}] = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  für  $T = 1400$  K grösser als für  $1000$  K, d.h. bei steigender Temperatur verschiebt sich das Übergangsgebiet zwischen Nieder- und Hochdruckbereich zu höheren Ar-Konzentra-

tionen. Eine Extrapolation zum Niederdruck- und Hochdruckgrenzbereich ist selbst bei der angewandten Variation von  $[Ar]$  um einen Faktor 200 zwischen  $1,5 \cdot 10^{-6}$  und  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup> wegen der Breite des Übergangsbereiches nur unter Zuhilfenahme der Theorien unimolekularer Reaktionen möglich. Dazu wird das in [16] [17] verwendete Verfahren benutzt (siehe Diskussion), nach dem sich die in Fig. 2 eingezeichneten und auf die Messungen angepassten Übergangskurven ergeben. Man erkennt, dass die Zerfallskonstante  $k$  bei  $[Ar] \approx 3 \cdot 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup> bei 1200 K erst etwa gleich  $0,25 k_{\infty}$ , bei 1000 K erst etwa gleich  $0,33 k_{\infty}$  ist, wobei  $k_{\infty}$  den Hochdruckgrenzwert von  $k$  angibt. Bei  $[Ar] = 1,5 \cdot 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup> ist bei dieser Temperatur die gemessene Geschwindigkeitskonstante etwa halb so gross wie der zugehörige Wert auf der Niederdruckgrenzgeraden, die  $k_0$  repräsentiert.

Fig. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit  $[Ar]$  als Parameter. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  tritt wie

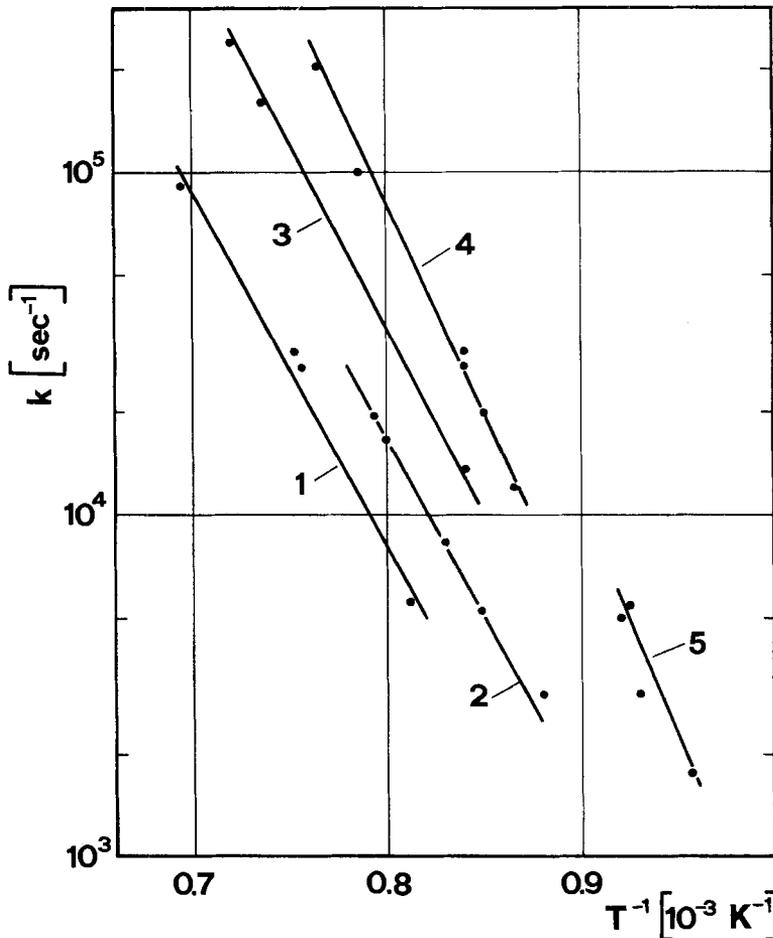


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten mit  $[Ar]$  als Parameter.  $[Ar]$  (in mol/cm<sup>3</sup>): (1)  $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ ; (2)  $\approx 10^{-5}$ ; (3)  $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ ; (4)  $\approx 10^{-4}$ ; (5)  $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ .

in Fig. 2 deutlich hervor. Die scheinbaren Aktivierungsenergien des Zerfalls hängen von der Argonkonzentration ab; eine Darstellung in *Arrhenius*-Form von beobachteten Geschwindigkeitskonstanten bei festgewählten Trägergaskonzentrationen gibt diese Abhängigkeit wie folgt:

$$[\text{Ar}]_a = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3: k_a = 6,3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{42 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

$$[\text{Ar}]_b = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3: k_b = 6,3 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{44 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

$$[\text{Ar}]_c = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3: k_c = 4 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{50 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

Die durch Extrapolation der Übergangskurven aus Fig. 2 gewonnenen Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich etwa zu

$$k_\infty \simeq 10^{16,2} \exp\left(-\frac{59 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) [\text{sec}^{-1}]$$

und

$$k_0 \simeq [\text{Ar}] 10^{17,1} \exp\left(-\frac{42 \text{ kcal/mol}}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol sec}}\right]$$

im Bereich  $900 < T < 1400 \text{ K}$  angeben.

**Diskussion.** – a) *Zerfallsmechanismus.* Unter den angewandten Bedingungen, d.h. hohe Temperaturen und starke Verdünnung des  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  durch das Trägergas, lassen sich die Konzentrationsverläufe des Nitromethans zwanglos durch die unimolekulare Dissoziation



erklären. Hinweise auf andere Primärschritte wurden nicht beobachtet. Die unimolekulare Reaktion (I) wird im folgenden Abschnitt gesondert diskutiert.

Die in der Anfangsphase der Reaktion stets erfüllte Massenbilanz

$$[\text{CH}_3\text{NO}_2]_{t=0} - [\text{CH}_3\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_t$$

steht vollständig in Einklang mit dem Einleitungsschritt (I). Das entstandene  $\text{NO}_2$  reagiert unter den vorliegenden Bedingungen erst relativ spät weiter. Während bei höheren Temperaturen als Folgeprozess der unimolekulare Zerfall des  $\text{NO}_2$  mit Bildung von O-Atomen auftritt, ist dieser für  $T < 1400 \text{ K}$  noch vernachlässigbar [15]. Statt dessen zeigen die aufgenommenen Profile eine  $\text{NO}_2$ -Abnahme nach einer Reaktion 2. Ordnung. Hierfür kommt unter unseren Bedingungen wahrscheinlich nur die Reaktion (II) mit den ebenfalls beim Zerfallsschritt gebildeten  $\text{CH}_3$ -Radikalen in Frage



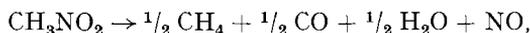
Tatsächlich lassen sich die  $\text{NO}_2$ -Profile während des  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Zerfalls vollständig durch den Mechanismus (I), (II) beschreiben; danach kann durch Lösung der Ge-

schwindigkeits-Differentialgleichungen die Geschwindigkeitskonstante  $k_{II}$  recht genau bestimmt werden. Man findet

$$k_{II} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

im Bereich 1200–1400 K mit einem schwach positiven Temperaturkoeffizienten. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten  $\text{NO}_2$ -Profilen ist am Beispiel von Fig. 1 gezeigt. Unser Wert für  $k_{II}$  passt gut zu Messungen von *Phillips & Shaw* [18] bei 360 K, die  $k_{II} = 3,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  erhielten.

Die Konzentrationen von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und von  $\text{NO}_2$  wurden offensichtlich bei unseren Experimenten weitgehend nur von den Reaktionen (I) und (II) bestimmt. Es lag damit bezüglich  $\text{NO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ein erheblich einfacherer Mechanismus vor als in den oben zitierten «Tiefemperatur»-Experimenten. Über die Weiterreaktionen der in Reaktion (II) gebildeten  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikale sagen die vorliegenden Experimente wenig aus. Frühere Stosswellenexperimente zum Nitromethanzerfall mit massenspektrometrischer Analyse [5] ergaben eine Gesamtstöchiometrie bei 1400 K von etwa



ohne jedoch Reaktionen des  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikals [19] auflösen zu können. Untersuchungen über  $\text{CH}_3\text{O}$ -Reaktionen im Methylnitrit-Zerfall in [20] verwendeten elektronisch angeregtes Formaldehyd aus der Disproportionierung



als Indikator. Weder Formaldehyd noch Methanol bleiben stabil, sondern zerfallen unter den vorliegenden Bedingungen auf recht komplizierten Wegen, auf die wir hier nicht weiter eingehen wollen.

b) *Unimolekulare Dissoziation*. Der Vergleich der  $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ -Dissoziationsenergie von  $\Delta H_0^0 = 58,8 \text{ kcal/mol}$  [3] [21] mit den scheinbaren experimentellen Aktivierungsenergien für die Reaktion (I) bei verschiedenen Drucken zeigt, dass es sich beim Nitromethan-Zerfall um eine «einfache Spaltung» [1] der C–N-Bindung handelt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_I$  dieser Reaktion soll im folgenden im Rahmen neuerer Theorien unimolekularer Reaktionen interpretiert werden.

Da bei unseren Experimenten weder der Hochdruck- noch der Niederdruckgrenzbereich hinreichend weit angenähert werden konnte und sich eine eindeutige Extrapolation zu diesen Bereichen allein anhand der experimentellen Werte nicht vornehmen liess, wurde das bereits erwähnte, in [16] [17] vorgeschlagene Verfahren angewandt. Hiernach werden die Übergangskurven der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  zwischen der Niederdruckgeraden « $k_0$ » ( $k_0$  ist proportional zu  $[M]$ , der Gesamtkonzentration an Stosspartnern) und dem Hochdruckgrenzwert  $k_\infty$  aus der alten *Kassel*'schen Theorie übernommen

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{1}{(S-1)!} \int_0^\infty \frac{x^{S-1} \exp(-x) dx}{1 + a [x/(b+x)]^{S-1}} \quad (1)$$

mit  $b = E_0/RT$  und  $a = k_\infty \left[ \int_0^\infty (y+b)^{S-1} \exp(-y) dy \right] / [(S-1)! k_0]$ .

In dieser Form enthält das *Kassel*-Integral (1) sowohl  $k_\infty$  und  $k_0$  als zu bestimmende Parameter. Die «effektive Zahl der Oszillatoren»  $S$  wird direkt [2] [17] aus der Schwingungszustandssumme  $Q_{\text{vib}}$  berechnet:

$$S(T) = - \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial (1/T)}. \quad (2)$$

Die auf diese Weise erhältlichen und sowohl bezüglich  $k_\infty$  wie auch  $k_0$  reduzierten Übergangskurven der Theorie werden dann an die gemessenen Übergangskurven angepasst und ergeben eindeutige Werte für die  $k_0$  und  $k_\infty$  (s. Ergebnisse und Fig. 2).

Die Geschwindigkeitskonstante im Niederdruckbereich ist nach [2] [17] gegeben durch

$$k_0 \simeq [M] \cdot Z \cdot P_\sigma \cdot P_{\langle \Delta E^* \rangle} \frac{\varrho(E_0) \cdot RT}{Q_{\text{vib}}(T)} \exp(-E_0/RT). \quad (3)$$

Dabei ist  $\varrho(E_0)$  die Dichte der Schwingungszustände bei  $E_0$ , der Dissoziationsenergie  $\Delta H_0^0$  bei 0 °K, und  $Z$  ist die gaskinetische Stosszahl; der Korrekturfaktor  $P_\sigma$  gibt das Verhältnis aus dem totalen Wirkungsquerschnitt für zwischenmolekulare Übertragung von Schwingungsenergie und dem gaskinetischen Stossquerschnitt an;  $P_{\langle \Delta E^* \rangle}$  ist die Korrektur für uneffektive Energieübertragung und Nichtgleichgewichtseffekte der Besetzungen von Molekelzuständen nahe  $E_0$ . Die statistischen Faktoren  $\varrho(E_0)$  und  $Q_{\text{vib}}(T)$  sind in bekannter Weise aus den Frequenzen aller Normalschwingungen der Molekel sowie der praktisch freien inneren Rotation zu berechnen (siehe z. B. [2]). Die Korrekturparameter für die Energieübertragung  $P_\sigma \cdot P_{\langle \Delta E^* \rangle}$  sind bis jetzt einer theoretischen Behandlung nicht zugänglich, lassen sich jedoch durch Vergleich mit anderen unimolekularen Reaktionen von Molekeln ähnlicher Kompliziertheit zu etwa 0,3–0,5 vorhersagen.

Die Frequenzen der Normalschwingungen (ohne Torsion um C–N) des  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  wurden aus [22] entnommen:  $\nu_1$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048 (2), 2965, 1582, 1488, 1449, 1413, 1384, 1153, 1097, 921, 647, 599, 476.

Die innere Rotation (Barriere 6 cal/Mol [23]) wurde als «freie Rotation» angesehen. Die Dichte der Schwingungsniveaus ergibt sich bei Abtrennung der inneren Rotation in semiklassischer Näherung mit den Korrekturen von *Thiele* [24] zu

$$\varrho(E_0) \simeq 2 \cdot 10^7 \text{ (kcal/mol)}^{-1}.$$

Anharmonizitätseffekte sollten wegen der grossen Oszillatorenzahl und damit abnehmender mittlerer Anregung nach [17] vernachlässigbar sein. Bei der Berechnung von  $Z$  wurde für den gaskinetischen Stossquerschnitt  $\sigma_{\text{CH}_3\text{NO}_2} \simeq 4,6 \text{ \AA}$  angesetzt.

Der Vergleich der Ergebnisse der angegebenen Rechnungen mit den experimentellen Resultaten ergab, dass das Produkt  $P_\sigma \cdot P_{\langle \Delta E^* \rangle}$  nicht weit entfernt von 1, d. h. im Rahmen der erwarteten Grössenordnung, liegt. Eine Abschätzung der Rotationskorrektur nach [25] würde diesen Wert noch leicht erniedrigen. Die Unsicherheit in  $P_\sigma \cdot P_{\langle \Delta E^* \rangle}$  bleibt bei dem schon merklichen Rechenaufwand zur Bestimmung der statistischen Faktoren letztlich unbefriedigend; Verbesserungen in der Theorie der zwischenmolekularen Energieübertragung in hochangeregten vielatomigen Molekeln sind daher dringend notwendig.

Die Bestimmung scheinbarer Aktivierungsenergien  $E_{a0}(T)$  für die Niederdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen kann mit der Beziehung

$$E_{a0} \simeq E_0 - \left[ S(T) - \frac{1}{2} \right] RT \quad (4)$$

vorgenommen werden [2] [17], wobei die oben definierte Zahl der effektiven Oszillatoren  $S(T)$  (Gl. (3)) zu verwenden ist. Wegen  $S(1000 \text{ K}) = 5,3$  und  $S(1400 \text{ K}) = 6,9$  erhält man  $E_{a0}(1000 \text{ K}) \simeq 49$  und  $E_{a0}(1400 \text{ K}) \simeq 41 \text{ kcal/mol}$  in Einklang mit dem experimentellen Ergebnis. Bei Berücksichtigung der äusseren Rotation in Gl. (4) durch Erhöhung von  $S$  um etwa 1 wäre die Übereinstimmung mit dem Experiment vollständig.

Die vorliegenden Ergebnisse insbesondere über die Druckabhängigkeit des Nitromethanzerfalls zeigen, dass bei früheren Stosswellenarbeiten [5]–[7] die Annahme des Hochdruckgrenzbereiches für die Auswertung der Messungen nicht immer gerechtfertigt war. Wird dies entsprechend berücksichtigt, so ergibt sich eine überwiegend gute Übereinstimmung zwischen Hoch- und Tieftemperaturexperimenten. Lediglich die niedrigen Aktivierungsenergien aus [5] sind nicht auf diese Weise zu erklären und widersprechen unseren Resultaten.

Unsere Hochtemperaturexperimente ermöglichten die bisher einzige Untersuchung von Niederdruck- und Übergangsbereich des  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Zerfalls. Für den Hochdruckgrenzwert ergibt sich mit der in dieser Arbeit vorgenommenen Extrapolation zum Hochdruckbereich insgesamt zwischen 500 K [1] [3] [4] und 1400 K

$$k_\infty = 10^{16,25} \exp \left( - \frac{(58,5 \pm 0,5) \text{ kcal/mol}}{RT} \right) [\text{sec}^{-1}].$$

Dieser Ausdruck ist etwas grösser als der in [1] aus der Geschwindigkeit der Rückreaktion und der Gleichgewichtskonstanten vorhergesagte Wert von

$$k_\infty = 10^{15,6} \exp \left( - \frac{59 \text{ kcal/mol}}{RT} \right) [\text{sec}^{-1}].$$

Berechnet man aus unseren Ergebnissen bei 1300 K mit der Gleichgewichtskonstanten [3] [21] die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$  im Hochdruckbereich, so erhält man  $k_{\text{rec}} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit dem bei 363 K direkt gemessenen Wert von  $1,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  [18].

Eine theoretische Berechnung von  $k_\infty$  lässt sich anhand der «Transition-State-Theorie» vornehmen; dabei kann nach dem kürzlich entwickelten Konzept des Minimums der Zustandsdichte [26] Lage und Struktur des aktivierten Komplexes relativ willkürfrei festgelegt werden. Eine Rechnung dieser Art für Nitromethan und andere Molekel ist in Vorbereitung.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. W. Benson & H. E. O'Neal, «Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions», NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [2] J. Troe in «Physical Chemistry: An Advanced Treatise»; Hrsg. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Vol. VI, «Gas Kinetics»; Academic Press (im Druck).
- [3] A. Makovsky & L. Lenji, Chem. Rev. 58, 627 (1958).
- [4] C. G. Crawford & D. J. Waddington, Trans. Faraday Soc. 65, 1334 (1969).
- [5] J. N. Bradley, Trans. Faraday Soc. 57, 1750 (1961).
- [6] H. Hiraoka & R. Hardwick, J. chem. Physics 39, 2361 (1963).
- [7] A. A. Borisov, S. M. Kogarko & G. I. Shachkov, Kinetika i Kataliz 7, 589 (1966).
- [8] I. M. Napier & R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. A 229, 317 (1967).
- [9] H. A. Olschewski, J. Troe & H. Gg. Wagner, Z. physikal. Chem. NF 44, 173 (1965).
- [10] E. F. Greene & J. P. Toennies, «Chemische Reaktionen in Stosswellen», Bd. 3 der «Fort-schritte der Physikalischen Chemie»; Hrsg. W. Jost; D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959.
- [11] J. G. Calvert & J. N. Pitts Jr., «Photochemistry», John Wiley & Sons, New York 1967.
- [12] S. Nagakura, Mol. Physics 3, 152 (1960).
- [13] J. Kuhn, W. Hug, R. Geiger & G. Wagnière, Helv. 54, 2260 (1971).
- [14] R. E. Huffman & N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 81, 2311 (1959).
- [15] J. Troe, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 144 (1969).
- [16] D. M. Golden, R. K. Solly & S. W. Benson, J. phys. Chemistry 75, 1333 (1971).
- [17] J. Troe & H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 937 (1967).
- [18] L. Phillips & R. Shaw, Tenth Symp. (Intern.) on Combustion, 453 (1965).
- [19] a) P. Gray, R. Shaw & J. C. J. Thynne, Progress Reaction Kinetics 4, 65 (1968); b) R. C. P. Cubbon, *ibid.* 5, 29 (1970).
- [20] H. V. Eremin, I. S. Zaslanko, S. N. Kogarko, E. V. Mozzhukhin & Yu. P. Petrov, Kinetika i Kataliz 11, 869 (1970).
- [21] JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [22] A. J. Wells & E. B. Wilson Jr., J. chem. Physics 9, 314 (1941).
- [23] E. Tannenbaum, R. J. Myers & W. D. Gwinn, J. chem. Physics 25, 42 (1956); M. Ribeaud, A. Bauder & H. H. Günthard, Mol. Physics 23, 235 (1972).
- [24] E. Thiele, J. chem. Physics 39, 3258 (1963).
- [25] E. V. Waage & B. S. Rabinovitch, Chem. Rev. 70, 377 (1970).
- [26] D. L. Bunker & M. Pattengill, J. chem. Physics 48, 772 (1968).

## 293. Anil-Synthese

8. Mitteilung<sup>1)</sup>Über die basenkatalysierte Umsetzung von 2-(*p*-Tolyl)-7-aryl-  
benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazolen mit Anilen aromatischer Aldehyde

von A. E. Siegrist

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und  
Chemikalien, CIBA-GEIGY AG, Basel

(28 IX 72)

Herrn Dr. Guido Schetty zum 60. Geburtstag gewidmet

*Zusammenfassung.* 2-(*p*-Tolyl)-7-aryl-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole und 2,7-Di-(*p*-tolyl)-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole können mit Anilen aromatischer Aldehyde in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid in 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl- bzw. 2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole übergeführt werden («Anil-Synthese»).

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung siehe [1].