

## 57. Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen in Stosswellen

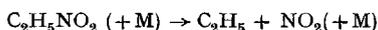
### II: Dissoziation von Nitroäthan

von Klaus Glänzer und Jürgen Troe

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

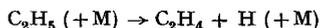
(22. XII. 72)

*Summary.* A shock wave study of the thermal decomposition of nitroethane in excess Ar at temperatures  $900 < T < 1350$  K and total concentrations of  $4,5 \cdot 10^{-6} < [\text{Ar}] < 3 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{cm}^{-3}$  showed that the C–N-bond fission



is the primary reaction step. This unimolecular reaction could be observed in its transition region near the high pressure limit. The derived rate constants are  $k_\infty = 10^{16.9} \exp(-57 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$   $\text{s}^{-1}$  for the high pressure and  $k_0/[\text{Ar}] = 10^{18.0} \exp(-36 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)$   $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (at  $T \simeq 1100$ – $1200$  K) for the low pressure limit.

The observed concentration profiles of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_2$  permitted to conclude on the subsequent decomposition of the ethyl radical



This reaction was found to be in the fall-off range under the applied conditions.

**Einleitung.** – Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Reihe von experimentellen Untersuchungen zum thermischen Zerfall von Nitroverbindungen in Stosswellen. In diesen Untersuchungen ging es uns vor allem um die folgenden Punkte:

1. Es sollte der Primärschritt des Zerfalls anhand der Dissoziationsprodukte identifiziert werden;
2. Es sollte die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für den primären Dissoziationsschritt bestimmt werden;
3. Es sollten die ersten Folgereaktionen des Primärschrittes identifiziert und ihre Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden.

Zur Untersuchung dieser Punkte wurden die Konzentrationsprofile der zerfallenden Nitroverbindungen sowie der primären Reaktionsprodukte (meist  $\text{NO}_2$ ) unter verschiedenen Bedingungen registriert. Die gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten des Zerfallsprozesses werden im Rahmen neuerer Theorien unimolekularer Zerfallsprozesse gedeutet. Als besonders wichtiger Punkt ergibt sich dabei, dass der für vielatomige Molekeln sonst nur schwer zugängliche Niederdruckbereich 2. Ordnung dieser Reaktionen bei den hohen Temperaturen der Stosswellenexperimente zugänglich wird. Das wiederum erlaubt eine Überprüfung neuerer Ansätze für den *Kassel'schen* Parameter  $S$ , d. h. die «effektive Zahl von Oszillatoren».

Die erste Arbeit unserer Stosswellen-Untersuchungen befasste sich mit dem Nitromethanzerfall [1]; in dieser Arbeit wird nun der Zerfall von Nitroäthan betrachtet. Bisher wurde für diese Reaktion in statischen Systemen und in Strömungssystemen der Temperaturbereich von 580 bis 810 K untersucht [2]–[5]. Jetzt liess sich in Stoss-

wellen der Temperaturbereich bis 1350 K ausdehnen. Die Produkte des Primärschrittes konnten in den früheren Untersuchungen nicht eindeutig festgelegt werden. Es wurde die Eliminierung von HONO bzw. die Abspaltung von  $\text{NO}_2$ , eventuell auch ein Wechsel des Mechanismus bei verschiedenen Temperaturen diskutiert. In der vorliegenden Arbeit konnten durch Betrachtung der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ - und der  $\text{NO}_2$ -Profile hierzu direkte Aussagen gewonnen werden.

**Experimentelles.** – Die experimentellen Einzelheiten unserer Stosswellenuntersuchungen wurden ausführlich in [1] beschrieben. Analog dazu wurden auch die vorliegenden Versuche mit hochverdünnten Gemischen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  in Argon ausgeführt. Nitroäthan «purum» wurde von der Fa. *Fluka* bezogen und nach fraktionierter Destillation verwendet. Treibdrücke (2–18 atm  $\text{H}_2$ ), Trägergasdrücke (30–1200 Torr Ar) sowie der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Gehalt der Reaktionsgemische (0,005–0,3%) wurden entsprechend variiert. Auf diese Weise wurden bei den Messungen hinter einfallenden und reflektierten Stosswellen Gesamtkonzentrationen des Trägergases von  $4,5 \cdot 10^{-6} \leq [\text{Ar}] \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  und Temperaturen von  $900 \leq T \leq 1350 \text{ K}$  erreicht.

**Ergebnisse.** – Für die Aufzeichnung der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ - bzw.  $\text{NO}_2$ -Profile erwiesen sich wiederum die Wellenlängen 2300 Å bzw. 4360 Å als günstig. Wie beim  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  [1] nimmt auch beim  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  der Absorptionskoeffizient bei 2300 Å mit der Temperatur stark zu. Die Temperaturabhängigkeit des dekadischen Absorptionskoeffizienten wurde gemessen; es ergab sich:  $\epsilon$  (600 K)  $\simeq 4 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon$  (800 K)  $\simeq 8,5 \cdot 10^2$ ,  $\epsilon$  (1000 K)  $\simeq 1,4 \cdot 10^3$ ,  $\epsilon$  (1100 K)  $\simeq 1,55 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Damit nimmt  $\epsilon$  bei hohen Temperaturen auf der Flanke des Absorptionskontinuums bis zu Werten zu, die in der Grössenordnung von  $\epsilon$  für 300 K im Bandenzentrum liegen. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des  $\text{NO}_2$  von der Temperatur ist bekannt [1]. Messungen bei Wellenlängen von 3000 Å bis 4000 Å wurden ausgeführt, um eine mögliche Bildung von HONO zu überprüfen. Diese Molekel hat bei 25°C ein aus diffusen Absorptionsbanden bestehendes Spektrum im Bereich von 2400 Å bis 3900 Å [6], das dem Absorptionsspektrum von  $\text{NO}_2$  überlagert gewesen wäre. Hinweise auf eine Entstehung von HONO bei unseren Experimenten ergaben sich hieraus jedoch nicht.

Die hinter den Stosswellen erhaltenen Absorptionssignale sollen kurz erläutert werden. Bei  $\lambda = 2300 \text{ Å}$  fiel die Absorption hinter den Stosswellen bei niedrigen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Anfangskonzentrationen und nicht zu hohen Temperaturen durchweg entsprechend einem Zeitgesetz erster Ordnung

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]}{dt} = -k[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$$

ab. Die vorgenommene Variation des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Gehaltes der Ausgangsgemische um einen Faktor 60 war ohne Einfluss darauf. Allein bei hohen Relativkonzentrationen (0,1–0,3%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  in Ar) und Temperaturen um 1200 K wurde mit fortschreitender Reaktionszeit eine Überlagerung der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Profile durch eine zusätzliche Absorption beobachtet, die schliesslich eine fast konstante Endabsorption von einigen Prozent der Anfangsabsorption hervorrief. Diese zusätzliche Absorption konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Da jedoch für alle Auswertungen ohnehin nur der Anfangsteil der Messkurven (bis maximal etwa 60% Zerfall des eingesetzten Nitro-

äthans) berücksichtigt wurde, hatte diese erst in der Endphase entstehende sehr geringe Zusatzabsorption keinerlei Einfluss auf die Messwerte.

Die überwiegend bei  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  aufgenommenen  $\text{NO}_2$ -Profile zeigen, dass in der Anfangsphase des Zerfalls die gebildete  $\text{NO}_2$ -Menge gleich der Menge an zerfallenem Nitroäthan ist. Die  $\text{NO}_2$ -Konzentration nimmt zunächst zu, durchschreitet ein Maximum und nimmt dann wieder ab, wobei hier die Halbwertszeit etwas grösser ist als die des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Zerfalls. Die  $\text{NO}_2$ -Profile konnten mit guter Genauigkeit durch ein Zeitgesetz

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2] - k_{\text{eff}}[\text{NO}_2]$$

dargestellt werden. Die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  war bei Variation der  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Konzentration im Bereich  $5 \cdot 10^{-10} < [\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2] < 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$  innerhalb der Streuung nicht von der Konzentration abhängig. Dagegen zeigte sich eine Abhängigkeit von der Ar-Konzentration und der Temperatur:

für $[\text{Ar}] = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	bei 1100 K	$k_{\text{eff}} = 1,5 (\pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
	bei 1200 K	$k_{\text{eff}} = 5 (\pm 2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
für $[\text{Ar}] = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	bei 1100 K	$k_{\text{eff}} = 5,5 (\pm 2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
	bei 1200 K	$k_{\text{eff}} = 1,7 (\pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Es wird in der Diskussion gezeigt, dass  $k_{\text{eff}}$  im wesentlichen der Geschwindigkeitskonstanten des  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Zerfalls entspricht, der demnach im «fall-off»-Bereich beobachtet wurde.

Aus Experimenten, bei denen bereits in der einfallenden Stosswelle ein vollständiger Zerfall des Nitroäthans eingetreten war, ergab die Absorption direkt hinter der reflektierten Stosswelle, welche wahrscheinlich vorwiegend von  $\text{C}_2\text{H}_4$  hervorgerufen wurde, eine Möglichkeit zur Bestimmung der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Endkonzentration. Der Absorptionskoeffizient des  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei  $2300 \text{ \AA}$  im Bereich von  $2000\text{--}2200 \text{ K}$  wurde in getrennten Stosswellenexperimenten mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Ar-Gemischen zu  $\epsilon \simeq 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Menge des entstandenen  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde auf diese Weise als wahrscheinlich äquimolar (mit maximalen Abweichungen von einem Faktor 2) zur eingesetzten  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Menge gefunden. Die Identifizierung des  $\text{C}_2\text{H}_4$  kann in Messungen mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Ar-Gemischen anhand der typischen Absorptions-Zeit-Verläufe des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Zerfalls bei  $T > 2000 \text{ K}$  als recht sicher angesehen werden.

Aus den  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Konzentrationsprofilen wurden die in Fig. 1 dargestellten Zerfallskonstanten erster Ordnung erhalten. Die Figur zeigt deren Temperaturabhängigkeit mit  $[\text{Ar}]$  als Parameter. Offenbar befindet sich der Nitroäthan-Zerfall bei  $900 < T < 1350 \text{ K}$  in unserem Druckbereich (entsprechend  $4,5 \cdot 10^{-6} < [\text{Ar}] < 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) im Übergangsbereich zwischen Niederdruckbereich 2. Ordnung und Hochdruckbereich 1. Ordnung. Für  $[\text{Ar}] = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  lässt sich die Temperaturabhängigkeit von  $k$  durch

$$k = 10^{15,2} \exp\left(-\frac{54 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

angeben. Bei anderen Argon-Konzentrationen wurden nur kleinere Temperaturbereiche untersucht. Deshalb sind die für die übrigen Ar-Konzentrationen bestimm-

ten Aktivierungsenergien weniger genau. Man erkennt jedoch deutlich die Abnahme der Aktivierungsenergien mit abnehmenden Ar-Konzentrationen, von etwa 48 kcal mol<sup>-1</sup> bei  $(3-6) \cdot 10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup> zu 43 kcal mol<sup>-1</sup> bei etwa  $10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup>. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Druck lässt sich z. B. an den Werten von  $k$  für 1100 K ablesen. Für diese Temperatur wurde

$$k([\text{Ar}] = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}) = 2,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$k([\text{Ar}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}) = 1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$k([\text{Ar}] = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}) = 8,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

gemessen. Eine Extrapolation von diesen Werten aus zu den Nieder- und Hochdruck-Grenzwerten wird in der Diskussion beschrieben.

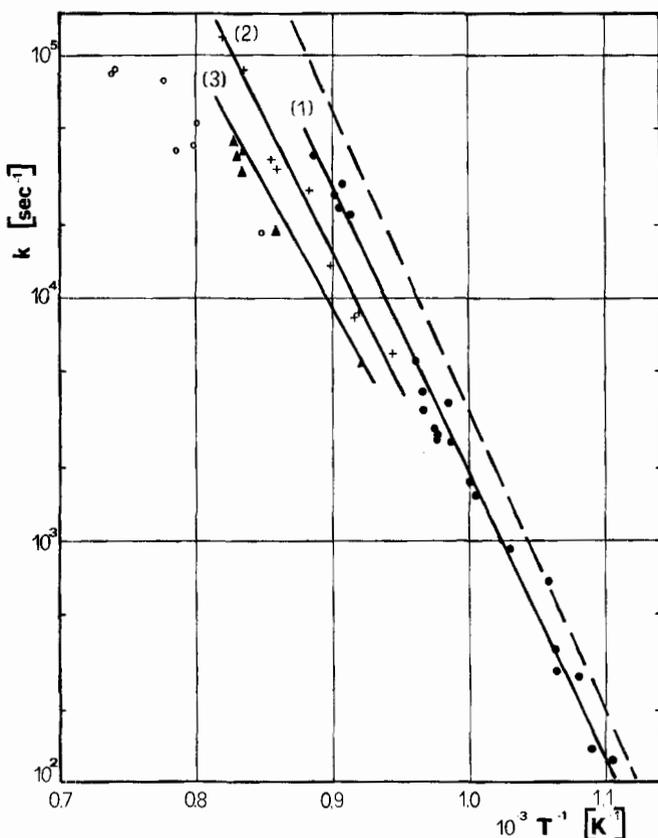
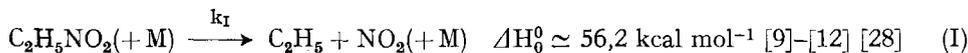


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für den  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Zerfall mit  $[\text{Ar}]$  als Parameter. Die Messpunkte sind: (●) für  $[\text{Ar}] \approx 10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup>; (+) für  $[\text{Ar}] = 3$  bis  $6 \cdot 10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup>; (▲) für  $[\text{Ar}] \approx 10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup>; (○) für  $[\text{Ar}] = 4,5$  bis  $7,5 \cdot 10^{-6}$  mol cm<sup>-3</sup>. Die durchgezogenen Geraden (1) bis (3) zeigen die T-Abhängigkeit bei den festen Konzentrationen  $[\text{Ar}] = 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup>, während die Gerade (---) die Hochdruckgrenze angibt.

**Diskussion.** – a) *Unimolekularer Zerfall des Nitroäthans.* Die experimentellen Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass bei unseren Hochtemperatur-Experimenten mit stark verdünnten  $C_2H_5NO_2$ -Ar-Gemischen ein C-N-Bindungsbruch als Primärschritt des Zerfalls auftritt:



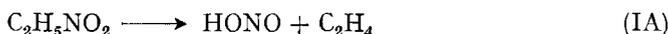
Der aus unseren «fall-off»-Kurven zu extrapolierende Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (siehe unten),

$$k_{I\infty} = 10^{15,9} \quad \exp\left(-\frac{57 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1},$$

weist die für einfache Bindungsbruchreaktionen typische Grössenordnung des Vorfaktors [1] [7]–[9] auf und liefert eine Aktivierungsenergie nahe dem thermochemischen Wert der C-N-Bindungsenergie des Nitroäthans. Ausserdem machen der direkte Nachweis von  $NO_2$  nach Einsetzen des Zerfalls und die in der Anfangsphase erfüllte Massenbilanz

$$[C_2H_5NO_2]_{t=0} - [C_2H_5NO_2]_t = [NO_2]_t$$

deutlich, dass Reaktion (I) unter unseren Bedingungen als wesentliche primäre Zerfallsreaktion anzunehmen ist, und  $k = k_I$  gilt. Zum Unterschied dazu wurde unterhalb 715 K eine HONO-Eliminierung in einer «Fünf-Zentren-Reaktion» [3] [4]



mit

$$k_{\infty} \simeq 10^{12,4} \quad \exp\left(-\frac{45 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

vermutet [9] [13]. In [9] wird im Zusammenhang mit Reaktion (IA) auf die Schwierigkeiten der Interpretation der Messdaten hingewiesen, die aufgrund von Radikalreaktionen, Reaktionsketten usw. nur schwer zu lösen sind. Nimmt man dazu die Ergebnisse von [5], so sind wahrscheinlich bei vielen Experimenten diese Prozesse in der Tat kaum auszuschliessen.

Die Ergebnisse früherer Niedertemperaturexperimente bei 650 K streuen im Bereich  $k_{\infty} = 10^{-2,4} - 10^{-2,8} \text{ s}^{-1}$ . Extrapoliert man unseren Wert für  $k$  bei  $[Ar] \simeq 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  bzw. die Hochdruckgrenzwerte  $k_{I\infty}$  bis zu dieser Temperatur, so erhält man ähnliche Werte. Es ergeben sich also zwei Möglichkeiten: entweder entsprechen auch die Tieftemperaturexperimente wie die Hochtemperaturrexperimente der  $NO_2$ -Abspaltung, oder es erfolgt ein Wechsel des Mechanismus von der Art, dass bei tiefen Temperaturen die Reaktion mit dem kleineren Vorfaktor und der kleineren Aktivierungsenergie und bei hohen Temperaturen die Reaktion mit dem höheren Vorfaktor und der höheren Aktivierungsenergie überwiegt. Da uns alle bisher zur Stützung der Reaktion (IA) angeführten Argumente nicht eindeutig erscheinen, würden wir die erste Möglichkeit mit Dissoziation nach Reaktion (I) im gesamten Temperaturbereich 580–1300 K für wahrscheinlicher halten. Zu ähnlichen Schlüssen führen unsere Versuche zur Dissoziation von Nitropropanen [14].

Die unimolekulare Dissoziation (I) wird im folgenden mit Hilfe der Theorien unimolekularer Reaktionen analysiert. Die dabei verwendeten Formeln und Symbole wurden in [1] [7] [8] erläutert.

Die Schwingungsfrequenzen des Nitroäthans sind bisher noch nicht vollständig bestimmt worden. Anhand neuerer Ergebnisse [15] und durch Vergleich mit den bekannten Frequenzen des Nitromethans und Äthans (z. B. [16]) sind die vorliegenden Werte jedoch mit für unsere Zwecke ausreichender Genauigkeit zu vervollständigen:  $\nu_1$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1370, 880, 615, 610, 490; Kohlenwasserstoffgerüst: 2950 (5), 1440 (4), 1300 (2), 1100 (2), 990 (2), 815, 290; dabei sind die Frequenzen für das Kohlenwasserstoffgerüst geschätzt. Hinzu kommt als weiterer Freiheitsgrad der Molekel die innere Rotation um die C–N-Bindung. Die Barriere dieser inneren Rotation ist beim Nitroäthan recht niedrig [17] und kann für die Temperaturen des thermischen Zerfalls als praktisch frei angenommen werden.

Das in [1] angewandte Verfahren zur Beschreibung des Übergangsbereiches unimolekularer Reaktionen unter Verwendung des *Kassel*-Integrals (Formel (1)) ermöglicht die Bestimmung von  $k_{I0}(T)$  bzw.  $k_{I\infty}(T)$  mit Hilfe der gemessenen Zerfallskonstanten  $k_I$  im Übergangsbereich sowie der zugehörigen Zahl der effektiven Oszillatoren  $S(T)$

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

Die Schwingungszustandssumme  $Q_{\text{vib}}$  wird mit den genannten Frequenzen unter Einschluss des Anteils der fast freien inneren Rotation berechnet. Die  $S(T)$  haben dann die folgenden Werte:  $S(1000 \text{ K}) = 8,5$ ;  $S(1100 \text{ K}) = 9,2$ ;  $S(1200 \text{ K}) = 9,9$ . In Fig. 2 wurde für  $T = 1100 \text{ K}$  die vollständige, mit  $S = 9,5$  berechnete Übergangs-

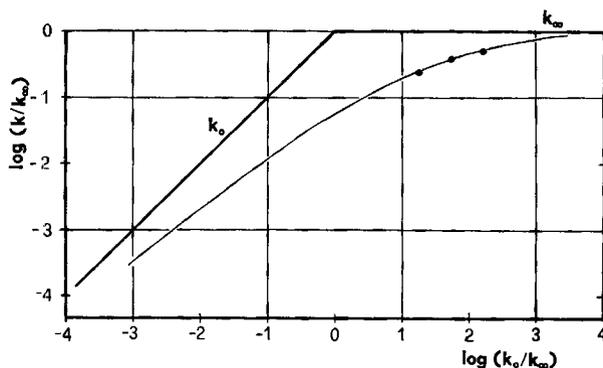


Fig. 2. Berechnete «fall-off»-Kurve des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Zerfalls bei 1100 K mit  $S(T) = 9,5$ . (●) sind Mittelwerte aus Messpunkten bei  $[\text{Ar}] = 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  ( $k_0$  entspricht bei diesen Bedingungen etwa  $[\text{Ar}] \cdot 6,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_\infty$  etwa  $4,2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ;  $\log(k_0/k_\infty) = 1$  entspricht  $[\text{Ar}] = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

kurve in doppelt reduzierter Form dargestellt. Der gemessene Teil der Übergangskurve für diese Temperatur wurde auf bestmögliche Weise an die theoretische Kurve angepasst. Es gibt sich als «Mitte des Übergangsbereiches» (d. h. der  $[\text{Ar}]$ -Wert, bei dem sich die Grenzkurven  $k_0$  ( $[\text{Ar}]$ ) und  $k_\infty$  schneiden) der Wert  $[\text{Ar}]_{1/2} \approx 6 \cdot 10^{-7}$

mol cm<sup>-3</sup>. Mit anderen Worten: die experimentelle Geschwindigkeitskonstante  $k_I$  ( $[Ar] = 10^{-4}$  mol cm<sup>-3</sup>) liegt noch etwa um einen Faktor 2 bzw.  $k_{II}$  ( $[Ar] = 10^{-5}$  mol cm<sup>-3</sup>) um einen Faktor 5 unter dem Hochdruck-Grenzwert  $k_{I\infty}$ . Die bei verschiedenen Temperaturen auf diese Weise durch Extrapolation erhaltenen  $k_{I\infty}$  lassen sich durch den Ausdruck

$$k_{I\infty} = 10^{15,9} \exp\left(-\frac{57 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

wiedergeben. Analog dazu ergab sich die Geschwindigkeitskonstante für den Niederdruckgrenzbereich bei Temperaturen von 1100 K bis 1200 K durch Extrapolation ungefähr zu

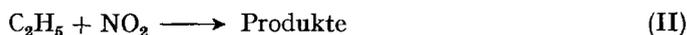
$$k_{Io}/[Ar] = 10^{18,0} \exp\left(-\frac{36 \text{ kcal mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dabei ist die Extrapolation zum Niederdruckbereich wegen des niedrigen Wertes von  $[Ar]_{1/2}$  erheblich unsicherer als die Extrapolation zum Hochdruckbereich. Deshalb wurde die Aktivierungsenergie gleich dem Wert gesetzt, der sich aus der Beziehung

$$E_{ao} \simeq E_o - (S(T) - 1/2) RT$$

(siehe [1]) ergibt (Korrektursummanden sind unter der Annahme des Vorliegens «schwacher Stöße» wahrscheinlich noch zu vernachlässigen). Unsere gemessenen Werte der Aktivierungsenergie im Übergangsbereich sind zu diesem berechneten Wert völlig konsistent. Der präexponentielle Faktor der Geschwindigkeitskonstanten im Niederdruckbereich entspricht dem für Reaktion (I) zu erwartenden Wert: nach dem in [1] beschriebenen Verfahren muss dazu die Dichte der Schwingungszustände bestimmt werden. Es ergibt sich (unter Ausschluss der inneren Rotation um die C–N-Bindung)  $\rho_{vib}(E_o) = 1,8 \cdot 10^{10} (\text{kcal mol}^{-1})^{-1}$ . Für die Stosswirksamkeit  $P_o P_{\Delta E^*}$  (siehe [1]) kann so eine obere Grenze von  $P_o P_{\Delta E^*} \leq 0,5$  abgeleitet werden.

b) *Folgereaktionen, Zerfall des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikals.* Dem Zerfallsschritt (I) können eine Reihe von weiteren Reaktionen folgen, zunächst



Ein Angriff des Nitroäthans durch seine Dissoziationsprodukte kann unter anderem wegen der sehr geringen eingesetzten Konzentrationen und der fehlenden Konzentrationsabhängigkeit des Zerfallsgesetzes praktisch ausgeschlossen werden. Die Eigenschaften der beobachteten NO<sub>2</sub>-Profile können dazu dienen, die Rolle der Folgeschritte (II)–(IV) sowie weiterer Reaktionen wie derjenigen von OH zu klären. Reaktion (IV) ist als sehr schnell bekannt; ihre Geschwindigkeitskonstante  $k_{IV}$  wurde bei 300–450 K zu etwa  $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [18] sowie bei 635 K zu  $k_{IV} \geq 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [19] gemessen. Damit kann die [H]-Konzentration stets als quasistationär betrachtet werden. Als Gesetz für das NO<sub>2</sub>-Profil ergibt sich so

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_I[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2] - (k_{II}[\text{NO}_2] + k_{III}) [\text{NO}_2].$$

Das experimentell gefundene Zeitgesetz zeigt, dass bei unseren geringen Konzentrationen von  $[\text{NO}_2] \lesssim 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-3}$

$$k_{\text{II}}[\text{NO}_2] < k_{\text{III}} \quad \text{und} \quad k_{\text{III}} \simeq k_{\text{eff}}$$

erfüllt ist. Die  $\text{NO}_2$ -Ausbeuten zeigen weiter, dass Reaktionen von OH-Radikalen und H-Atomen mit  $\text{C}_2\text{H}_5$  gegenüber den Reaktionen (I), (III) und (IV) zu vernachlässigen sein sollten. Der Angriff von OH auf  $\text{NO}_2$  bleibt wahrscheinlich ebenfalls vernachlässigbar, da das Gleichgewicht  $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{HO}_2$  auf der linken Seite liegt.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des gemessenen  $k_{\text{III}}$ -Wertes passt gut zum Verhalten der unimolekularen Reaktion (III). Aus den Schwingungsfrequenzen des  $\text{C}_2\text{H}_5$   $\nu_1 = 2955$  (5), 1420 (4), 1100 (2), 994, 830 (2)  $\text{cm}^{-1}$  und einer inneren Rotation [16] [20] [21] ergibt sich wie oben beschrieben eine effektive Zahl der Oszillatoren etwa 5 bei 1100–1200 K. Eine hier allerdings viel unsicherere Extrapolation als beim Nitroäthan ergäbe etwa  $k_{\text{III}\infty} \simeq 10^{13,1} \exp(-40 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{RT}) \text{ s}^{-1}$  (in [9] wurde aus den bisher noch widersprüchlichen Experimenten  $k_{\text{III}\infty} \simeq 10^{13,5} \exp(-40,7 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{RT}) \text{ s}^{-1}$  ausgewählt) und etwa  $k_{\text{III}0}/[\text{Ar}] \simeq 10^{16,0} \exp(-30 \text{ kcal mol}^{-1}/\text{RT}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (siehe dazu auch [22]–[27]).

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

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.* 55, 2884 (1972).
- [2] C. Fréjacques, *C. r. hebdomadaire Seances Acad. Sci.* 231, 1061 (1950).
- [3] T. L. Cottrell, T. E. Graham & T. J. Reid, *Trans. Farad. Soc.* 47, 1089 (1951).
- [4] K. A. Wilde, a) *Ind. Eng. Chem.* 48, 769 (1956); b) *J. phys. Chem.* 61, 385 (1957).
- [5] P. Gray, A. D. Yoffee & L. Roselaar, *Trans. Farad. Soc.* 51, 1489 (1955).
- [6] G. W. King & D. Moule, *Canad. J. Chemistry* 40, 2057 (1962).
- [7] J. Troe & H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 71, 937 (1967).
- [8] J. Troe in «Physical Chemistry: An Advanced Treatise»; Hrsg. H. Eyring, D. Henderson & W. Jost, *Gas Kinetics*, Vol. VI, Academic Press, 1973.
- [9] S. W. Benson & H. E. O'Neal, «Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions», NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [10] JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [11] «Selected of Thermodynamic Properties», Technical Note 270-3, NBS, Washington 1968.
- [12] D. E. Holcomb & C. L. Dorsey, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2788 (1949).
- [13] G. N. Spokes & S. W. Benson, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6030 (1967).
- [14] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [15] G. Geiseler & H. Kessler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68, 571 (1964).
- [16] S. Pinchas & L. Laulicht, «Infrared Spectra of Labelled Compounds», Academic Press, New York 1971.
- [17] a) A. Bauder, private Mitteilung; b) E. I. Saegbarth, *Diss. Harvard Univ., Diss. Abstr.* 27 B, 1866 (1966).
- [18] a) W. A. Rosser & H. Wise, *J. phys. Chem.* 65, 532 (1961).; b) L. F. Phillips und H. I. Schiff, *J. chem. Physics* 37, 1233 (1962).
- [19] P. G. Ashmore & B. J. Tyler, *Trans. Farad. Soc.* 58, 1108 (1962).
- [20] B. S. Rabinovitch & D. W. Setser, *Adv. Photoch.* 3, 1 (1964).
- [21] W. L. Hase, R. L. Johnson & J. W. Simons, *Int. J. Chem. Kinetics* 4, 1 (1972).
- [22] S. Bywater & E. W. R. Steacy, *J. chem. Physics* 19, 326 (1951).
- [23] J. A. Kerr & A. F. Trotman-Dickenson, *J. chem. Soc.* 1611 (1960).

- [24] *J. H. Purnell & C. P. Quinn*, a) Proc. Roy. Soc. *A* **270**, 267 (1962); b) J. chem. Soc. 4090 (1964).
- [25] a) *M. C. Lin & K. J. Laidler*, Trans. Farad. Soc. **64**, 79 (1968); b) *L. F. Loucks & K. J. Laidler*, Can. J. Chemistry **45**, 2795 (1967).
- [26] *H. M. Frey & R. Walsh*, Chem. Rev. **69**, 103 (1969).
- [27] a) Chemical Kinetics Data Survey, NBS Report 10867, Washington 1972; b) *J. A. Kerr & M. J. Parsonage*, Evaluated Data on Gas Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds; Butterworth, London 1972.
- [28] *D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. & G. C. Sinke*, «The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds», John Wiley & Sons, New York 1969.

## 58. Hyperfine Shifts of the $^{13}\text{C}$ -NMR. in Low Spin Iron(III) Porphyrin Complexes

by **Kurt Wüthrich** and **Rudolf Baumann**

Institut für Molekularbiologie und Biophysik, Eidg. Techn. Hochschule,  
8049 Zürich-Hönggerberg

(4. XII. 72)

*Summary.* The  $^{13}\text{C}$ -NMR. in  $\text{Zn(II)(Porphin)}$ ,  $\text{Fe(III)(Porphin)(CN)}_2$ ,  $\text{Zn(II)(Tetraphenylporphin)}$ , and  $\text{Fe(III)(Tetraphenylporphin)(CN)}_2$  have been identified, and the  $^{13}\text{C}$  hyperfine shifts in the iron complexes evaluated. It was found that dipole-dipole coupling with the electron spin localized in the  $\pi$ -orbitals of the aromatic carbon atoms makes an important contribution to the  $^{13}\text{C}$  hyperfine shifts. In a preliminary analysis the experimental spin density distribution obtained from the combined  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR.-data is compared with theoretical models of the iron porphyrin complexes.

**Introduction.** – Investigations of the electronic states in the heme groups of hemoproteins and their significance for the biological roles of these proteins have for many years attracted the interest of a considerable number of researchers. Some years ago high resolution  $^1\text{H}$ -NMR.-spectroscopy was added to the techniques suited for studies in this field [1] [2]. The application of NMR. is particularly attractive for low spin ferric ( $\text{Fe(III)}$ ,  $S = 1/2$ ) heme compounds where the longitudinal electronic relaxation time is very short and hence the line-width of the nuclear resonances is very little affected by the interactions with the unpaired electron [2]. These studies are now being complemented by  $^{13}\text{C}$ -NMR.-investigations [3]. The present paper describes the  $^{13}\text{C}$ -resonance assignments in  $\text{Zn(II)(POR)}^1$ ,  $\text{Zn(II)(TPP)}^1$ ,  $\text{Fe(III)(POR)(CN)}_2^1$ , and  $\text{Fe(III)(TPP)(CN)}_2^1$ , and presents a preliminary interpretation of the combined data on  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR. hyperfine shifts in the low spin iron(III) porphin complex. As may be seen from the following considerations, studies of the  $^{13}\text{C}$ -NMR. hyperfine shifts can be expected to provide some of the data needed to remove the ambiguities in the spin density distributions for iron porphyrin compounds derived on the basis of the  $^1\text{H}$ -NMR.-data [2] [4] [5] [6].

The nuclear resonance positions  $\Delta\nu$  observed in paramagnetic species can be decomposed into two terms,

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{diam}} + \Delta\nu_{\text{hf}} \quad (1)$$

<sup>1</sup>) Abbreviations used: POR: porphin; TPP: tetraphenyl porphin; EPR.: electron paramagnetic resonance; FT: *Fourier* transform.