

166. Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen in Stosswellen

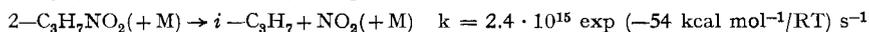
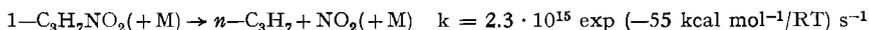
III: Dissoziation von 1-Nitropropan und 2-Nitropropan

von K. Glänzer und J. Troe

Institut de Chimie Physique,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
31. av. des Bains, 1007 Lausanne

(8. V. 73)

Summary. The pyrolysis of 1- and 2-nitropropane highly diluted in Ar has been studied in shock waves at temperatures $915\text{ K} < T < 1200\text{ K}$ and total gas concentrations $7 \cdot 10^{-6}\text{ mol cm}^{-3} < [\text{Ar}] < 1.5 \cdot 10^{-4}\text{ mol cm}^{-3}$. The reactions behind the shock waves have been followed by recording light absorption-time profiles of the decomposing molecules and the produced NO_2 . Under the conditions of the experiments, the primary reaction step in both cases is the C–N bond fission:



(first order rate constants k measured at concentrations of $[\text{Ar}] \simeq 10^{-4}\text{ mol cm}^{-3}$).

At these concentrations the reactions are near to the high pressure limit. By varying the Ar-concentrations over one order of magnitude, only a slight pressure dependence was found. Reaction mechanisms which account for NO_2 removal are discussed.

Einleitung. – Die thermischen Zerfallsreaktionen von Nitromethan [1] bzw. Nitroäthan [2] unter Stosswellenbedingungen waren Gegenstand vorangegangener Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse unserer Stosswellenexperimente zur Pyrolyse von 1- und 2-Nitropropan behandelt. Bisher wurden diese Reaktionen in Strömungssystemen oder statischen Systemen untersucht [3–10]. Vorwiegend wurde bei diesen Arbeiten eine «Fünf-Zentren-Eliminierung» von salpetriger Säure (HONO) als primäre Zerfallsreaktion angesehen, d. h.



Gestützt wurde diese Annahme meistens durch den Nachweis von C_3H_6 im Massenspektrum oder Gas-Chromatogramm der Reaktionsprodukte. Darüber hinaus wurden niedrige Aktivierungsenergien und Vorfaktoren beobachtet. Die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen recht unterschiedlich gefundenen Produkte [4–9] scheinen auf einen Einfluss von radikalischen Reaktionen hinzuweisen [6] [10], so dass auch eine Beteiligung der C–N-Bindungsbruchreaktionen diskutiert wird [4] [9].

Mit Anwendung der Stosswellenmethode ergibt sich die Möglichkeit, hochverdünnte Nitropropan-Tränergasgemische schnell und homogen aufzuheizen. Anhand der Analyse von Lichtabsorptionen können dann die Konzentrationsprofile der zerfallenden Ausgangssubstanz und entstehender Produkte während der Reaktion verfolgt werden. Auf diese Weise ist es möglich, zu direkteren Aussagen über Primärprozesse zu gelangen.

Experimentelle Bedingungen. – Ausführlich wurde unsere Stosswellenmethode und ihre experimentellen Möglichkeiten in den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe beschrieben [1–2]. Wie bei den früheren Untersuchungen wurden Messungen sowohl hinter einfallenden wie reflektierten Stosswellen vorgenommen. Es wurden Gesamtkonzentrationen von $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} < [\text{Ar}] < 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ bei Temperaturen von $915 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ verwendet. Der Gehalt der Reaktionsgemische an den Nitropropanen lag zwischen 0,008 und 0,3% der Trägergaskonzentration. Als Versuchssubstanz wurde von der Fa. *Fluka* bezogenes $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ bzw. $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ nach fraktionierter Destillation verwandt; es wurden Verunreinigungen von $< 5\%$ festgestellt, die wahrscheinlich von isomeren Verbindungen herrühren. Eine weitergehende Aufbereitung erwies sich nicht als notwendig wegen des vernachlässigbar kleinen Einflusses der Verunreinigungen auf die Experimente mit hochverdünnten Reaktionsgemischen.

Ergebnisse. – a) *1-Nitropropan.* Die Konzentrations-Profile von $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ wurden über Lichtabsorption bei $\lambda = 230 \text{ nm}$ beobachtet. Auf ähnliche Weise wie bei den niederen Nitroparaffinen vergrössert sich der Absorptionskoeffizient ϵ des $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ bei 230 nm , d. h. auf der langwelligen Flanke des Absorptionskontinuums, erheblich mit zunehmender Temperatur. Die Werte des dekadischen Absorptionskoeffizienten wurden bestimmt zu $\epsilon(600 \text{ K}) \simeq 1,5 \cdot 10^2$; $\epsilon(800 \text{ K}) \simeq 3,5 \cdot 10^2$; $\epsilon(1000 \text{ K}) \simeq 5 \cdot 10^2$; $\epsilon(1100 \text{ K}) \simeq 5,8 \cdot 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Wellenlänge $\lambda = 230 \text{ nm}$ konnte wegen der guten Nachweisempfindlichkeit besonders vorteilhaft zur Beobachtung der $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Abnahme hinter den Stosswellen benutzt werden. Die aufgezeichneten Konzentrationsprofile konnten bei niedrigen $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Anfangskonzentrationen stets entsprechend einem Zeitgesetz erster Ordnung

$$d[1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]/dt = -k[1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]$$

dargestellt werden. Bei höheren Relativkonzentrationen ($> 0,05\%$ $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) und Temperaturen über 1100 K wurde bei dieser Wellenlänge eine zusätzliche überlagerte Absorption von ca. 2–6% des Anfangswertes festgestellt, die zu Ende der Reaktion nicht verschwand. Inwiefern dieser Umstand auf Verunreinigungen oder Produktbildung in Folgereaktionen zurückzuführen ist, kann nur schwer entschieden werden. Bei entsprechender Korrektur der Nulllinie liefern diese Experimente Zerfallskonstanten, die sich ohne systematische Abweichungen in das Bild der bei den niedrigen $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Konzentrationen erhaltenen Werte einfügen. Somit lässt sich feststellen, dass die vorgenommene Variation im $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Gehalt der Reaktionsgemische selbst um einen Faktor 30 noch ohne Einwirkung auf die beobachteten Zerfallskonstanten blieben. Die erhaltenen Zerfallskonstanten 1. Ordnung k sind in Fig. 1 dargestellt. Die Konstanten bei hohen Ar-Konzentrationen ($[\text{Ar}] \simeq 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) können durch den Ausdruck $k = 2,3 \cdot 10^{15} \exp(-55 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ wiedergegeben werden. Bei Gesamtkonzentrationen von $7 \cdot 10^{-6} < [\text{Ar}] < 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ machte sich bei hohen Temperaturen eine schwache Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (s. Fig. 1) bemerkbar. Es ergab sich z. B. bei 1115 K , dass $k([\text{Ar}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3})$ etwa um einen Faktor 1,5 kleiner ist als $k([\text{Ar}] \simeq 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$. Eine Änderung in der Aktivierungsenergie konnte bei der vorgenommenen Variation von $[\text{Ar}]$ um etwa eine Grössenordnung nicht festgestellt werden. Bei den Wellenlängen $\lambda = 405 \text{ nm}$, $\lambda = 545 \text{ nm}$ und meistens $\lambda = 436 \text{ nm}$ wurden die Konzentrations-Zeit-Profile von NO_2 aufgenommen; die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Absorptionskoeffizienten wurde bereits besprochen (s. [1]). Die aufgezeichneten Profile zeigen, dass mit dem Einsetzen des Zerfalls die Bildung von NO_2 erfolgt. Die Konzentration von NO_2 erreicht einen Maximalwert und verringert sich dann

ständig. Der Anfangsteil bis in die Nähe des Maximums liefert das Ergebnis, dass die Menge an gebildetem NO_2 gleich ist der Menge des bis dahin zerfallenen $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Zur Beschreibung der experimentellen NO_2 -Profile konnte mit guter Genauigkeit das Zeitgesetz

$$d[\text{NO}_2]/dt = k[1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2] - k_{\text{eff}}[\text{NO}_2]^2$$

genommen werden. Im Temperaturbereich von 1100 K bis 1200 K ergab sich ein praktisch konstanter Wert von etwa $k_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eine Beeinflussung der k_{eff} von der $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ - oder Ar-Konzentration wurde nicht gefunden.

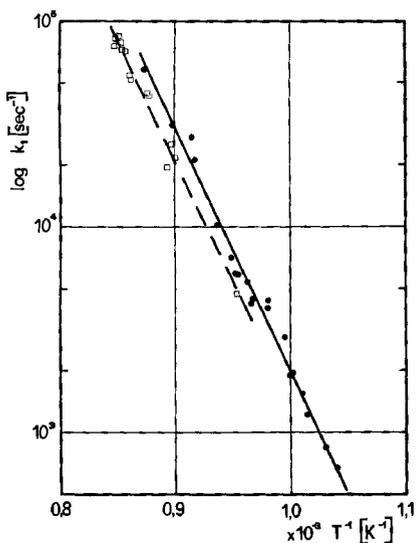


Fig. 1. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung $k_1([\text{Ar}])$ für den $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Zerfall

- (●): $[\text{Ar}] \approx 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$,
- (□): $[\text{Ar}] \approx 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

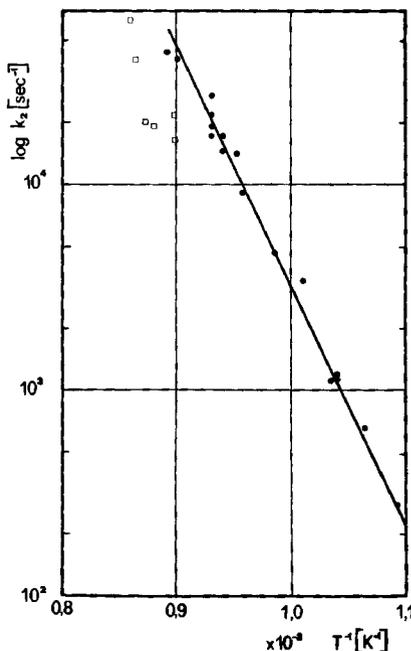


Fig. 2. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung $k_2([\text{Ar}])$ für den $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ -Zerfall

- (●): $[\text{Ar}] \approx 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$,
- (□): $[\text{Ar}] \approx 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

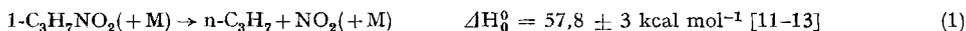
Man kann vermuten (s. Diskussion), dass als Ursache für die NO_2 -Abnahme vorwiegend dessen Reaktion mit CH_3 -Radikalen verantwortlich ist, wobei diese als Folge des unter den Reaktionsbedingungen schnellen unimolekularen Zerfalls von n -Propylradikalen hauptsächlich in CH_3 und C_2H_4 entstünden [6]. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Experimente unternommen, bei denen in der einfallenden Stosselle bereits vollständiger Zerfall des $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ eintritt. Die dann hinter den reflektierten Wellen erhaltenen Absorptionssignale entsprachen bei vergleichbaren Bedingungen denen, die in analogen Experimenten beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -Zerfall [2] beobachtet wurden. Die Höhe der Absorption ist mit der möglichen Menge an C_2H_4 zu vereinbaren. Wie in [2] beschrieben, wurde auch hier versucht, über Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 400 nm Hinweise für eine Bildung von

HONO zu erhalten. Es ergaben sich jedoch keine Anhaltspunkte für ein Auftreten dieser Verbindung.

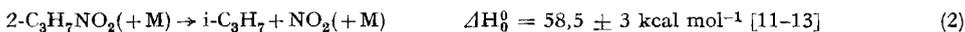
b) *2-Nitropropan*. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse zum Zerfall von 2-Nitropropan glichen weitgehend den für das 1-Nitropropan Beschriebenen. Die Beobachtungswellenlänge für das $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ war ebenfalls 230 nm mit Absorptionskoeffizienten von $\epsilon(900\text{ K}) \simeq 5,0 \cdot 10^2$ und $\epsilon(1100\text{ K}) \simeq 7,5 \cdot 10^2\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Mit zunehmenden λ nimmt ϵ monoton ab. Im gesamten Konzentrationsbereich an $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ erfolgte der Zerfall wieder nach 1. Ordnung, wobei bei den höchsten wieder ein konstanter Absorptionsrest von 5–10% der Anfangsabsorption aufgezeichnet wurde. Die Zerfallskonstanten erster Ordnung sind in Fig. 2 dargestellt. Bei $[\text{Ar}] \simeq 10^{-4}\text{ mol cm}^{-3}$ wurde im Bereich $920 < T < 1120\text{ K}$ eine Geschwindigkeitskonstante $k = 2,4 \cdot 10^{15} \exp(-54\text{ kcal mol}^{-1}/RT)\text{ s}^{-1}$ gefunden: Bei $T \simeq 1100\text{ K}$ zeigte sich eine schwache Druckabhängigkeit; die Werte von k für $[\text{Ar}] \simeq 10^{-5}\text{ mol cm}^{-3}$ lagen etwa um einen Faktor 2 tiefer als die bei $[\text{Ar}] \simeq 10^{-4}\text{ mol cm}^{-3}$.

Wie beim $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, ist in der Anfangsphase des Zerfalls die Massenbilanz: zerfallenes $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 =$ gebildetes NO_2 erfüllt. Verschieden vom $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ konnte jedoch der Verbrauch des NO_2 weder durch ein Zeitgesetz zweiter Ordnung ($-k_{\text{eff}}[\text{NO}_2]^2$) noch durch ein Zeitgesetz erster Ordnung ($-k_{\text{eff}}[\text{NO}_2]$) befriedigend dargestellt werden. Auf mögliche Ursachen dieses Verhaltens wird in der Diskussion eingegangen.

Diskussion. – a) *Primärer Zerfallsschritt*. Als primärer Zerfallsschritt der beiden untersuchten Nitropropane kommen die einfachen C–N-Bindungsbruch-Reaktionen



und



bzw. die HONO-Eliminierungsreaktionen



und



in Frage. In unseren Experimenten wurden Aktivierungsenergien nahe den ΔH_0^0 -Werten für Reaktion (1) und (2) beobachtet. Weiter war in der Anfangsphase der Reaktion stets die Massenbilanz

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]_{t=0} - [\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_t$$

mit befriedigender Genauigkeit erfüllt. Damit kann unter unseren Bedingungen eine nennenswerte Beteiligung der HONO-Eliminierungsreaktionen (3) und (4) praktisch ausgeschlossen und statt dessen ein Vorwiegen des C–N-Bindungsbruchs als Primärschritt als sicher angesehen werden.

Sollte bei tieferen Temperaturen ($T \simeq 700\text{ K}$) tatsächlich die Eliminierung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k \simeq 10^{13,4} \exp(-47,7\text{ kcal mol}^{-1}/RT)\text{ s}^{-1}$ für das $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ (siehe [10]) geschwindigkeitsbestimmend gewesen sein, so hätte eine Extrapolation zu unseren Temperaturen ungefähr eine Grössenordnung niedrigere

Geschwindigkeitskonstanten als beobachtet ergeben. Hingegen lassen sich die Hochtemperatur- und Tieftemperaturmessungen sehr wohl mit einem einzigen, dem Bindungsbruch-Mechanismus, erklären (siehe Fig. 3). Bei Annahme, dass bei tiefen Tem-

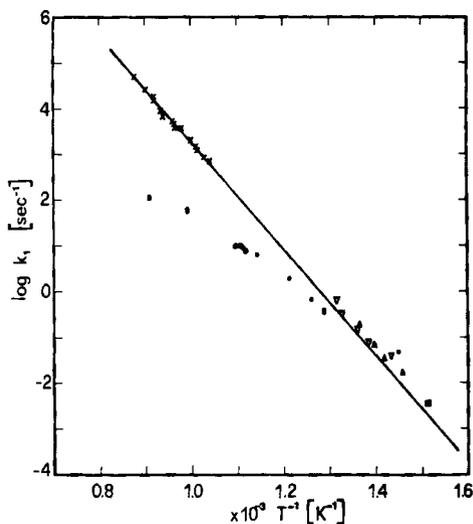


Fig. 3. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung des 1-C₃H₇NO₂-Zerfalls verglichen mit Zerfallskonstanten aus Experimenten in Strömungssystemen oder statischen Systemen

Dabei sind: (▲): Ref. [4]; (■): Ref. [5]; (▽): Ref. [6]; (●): Ref. [7]; (×): k_1 ([Ar] $\simeq 10^{-4}$ mol cm⁻³), diese Arbeit

peraturen die Zerfallskonstante nur durch den primären Schritt und nicht durch Folgeprozesse bestimmt gewesen wäre, erhielte man (bei Verwendung von k_1^∞ bei 1100 K, s. unten) als gemeinsame Geschwindigkeitskonstante im Bereich 600–1200 K einen Wert von etwa $10^{15,35} \exp(-54,2 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$. Dabei kann eine Beteiligung von Radikalreaktionen mit möglicher Beschleunigung der Zerfallsreaktion bei tiefen Temperaturen jedoch nicht sicher ausgeschlossen werden, so dass dieser interpolierte Wert der Geschwindigkeitskonstanten nur eine untere Grenze der Aktivierungsenergie angibt. Die Messungen aus [7] weichen weit von den übrigen ab, entweder weil sie weit im fall-off-Bereich der unimolekularen Reaktion ausgeführt wurden oder aus anderen Gründen. Für den Zerfall von 1-C₃H₇NO₂ scheinen uns damit auch bei Temperaturen um 700 K keine Argumente zugunsten einer überwiegenden HONO-Eliminierung vorzuliegen. Argumente, die sich auf die ohnehin verwickelte Zusammensetzung der Endprodukte stützen, dürften im vorliegenden Falle sehr zweifelhaft sein. Für den Zerfall von 2-Nitropropan führt der Vergleich unserer Messungen mit den Tieftemperatur-Experimenten [4] [7–8] [10] zu ganz ähnlichen Schlussfolgerungen. Zu einem ähnlichen Schluss gegen eine Eliminierungsreaktion waren wir bei unserer Untersuchung des C₂H₅NO₂-Zerfalls gelangt [2].

Die schwache Druckabhängigkeit, die in unseren Experimenten für beide Zerfallsreaktionen beobachtet wurde, zeigt, dass sich die Reaktion unter unseren Bedingungen recht nahe dem Hochdruck-Grenzbereich befindet. Da die Übergangskurve

zwischen Niederdruck- und Hochdruck-Grenzbereich für eine Molekel dieser Grösse ($s = 33$) sehr breit ist, kann die gesamte Übergangskurve experimentell praktisch nicht untersucht werden. Um zu entscheiden, wie weit unsere Messungen noch vom Hochdruckbereich entfernt waren, haben wir wie in früheren Fällen eine doppelt reduzierte fall-off-Kurve berechnet. Dazu wurde der Einfachheit halber die fall-off-Kurve der *Kasselschen* Theorie verwendet und die effektive Zahl der Oszillatoren $S_{\text{eff}}(T)$ aus der Zustandssumme $Q(T)$ der inneren Freiheitsgrade berechnet [1–2]. Für beide Nitropropane wurden die folgenden Schwingungen verwendet [1–2] [13–15]: $\nu_1 \text{ cm}^{-1}$: Kohlenwasserstoff-Teil: 2960 (7), 1420 (4), 1300 (5), 1130 (3), 1060 (2), 900, 800, 750, 370, 300; NO_2 -Teil: 1560, 1380, 900, 625, 610, 475; hinzu kommt eine nahezu freie innere Rotation um die C–N-Bindung. Für 1100 K ist $S_{\text{eff}}(T) \simeq 12,5$; Fig. 4 zeigt die zugehörige fall-off-Kurve. Die Gestalt der doppeltreduzierten Über-

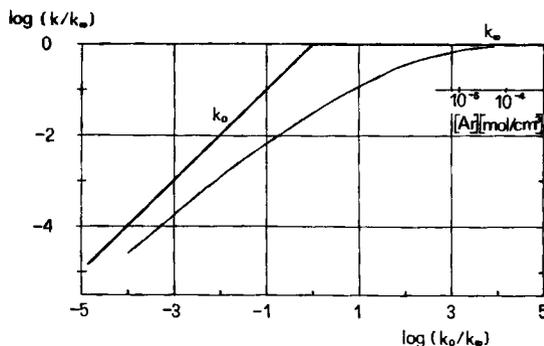


Fig. 4. Berechnete fall-off-Kurve für den Zerfall von $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ bei $T = 1100 \text{ K}$ mit $S_{\text{eff}}(T) = 12,5$

gangskurven, $\log(k/k_\infty)$ gegen $\log(k_0/k_\infty)$ (k_0 wäre für jeden Druck die Niederdruck-Grenzkonstante), ist relativ unempfindlich gegen Unsicherheiten von S_{eff} . Der dem Niederdruckbereich näher liegende Teil wird durch das aus der Zustandssumme berechnete $S_{\text{eff}}(T)$ sicher besser beschrieben als der dem Hochdruckbereich näher liegende Teil, für den mehr die Energieabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ massgeblich ist. Trotzdem dürfte die Unsicherheit in unserer doppeltreduzierten fall-off-Kurve unerheblich sein. Der experimentell beobachtete schwache Aufstieg von $k(1100 \text{ K})$ um einen Faktor 1,5–2 zwischen $[\text{Ar}] = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ und $10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ lokalisiert den Druck unserer Experimente bei einem reduzierten Druck entsprechend etwa $\log(k_0/k_\infty) \simeq +4$ in Fig. 4 (für $[\text{Ar}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$). Damit lässt sich der Hochdruckgrenzwert k_∞ zu etwa einem Faktor 1,3–1,4 höher als $k([\text{Ar}] = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$ festlegen. Als extrapolierte Hochdruckgrenzwert ergibt sich damit für $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

$$k_1^\infty \simeq 3,2 \cdot 10^{15} \exp(-55 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

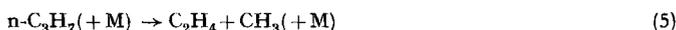
und für $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

$$k_2^\infty \simeq 3,35 \cdot 10^{15} \exp(-54 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

Obleich eine Extrapolation zum Niederdruckbereich für die Nitropropane nicht mehr verlässlich vorgenommen werden kann, lässt der Vergleich unserer Experimente mit Abb. 4 die «Mitte des Übergangsbereiches» $k_0 = k_\infty$ bei 1100 K bei etwa $[\text{Ar}] \simeq$

$1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ und $k_1^0(1100 \text{ K}) \simeq [\text{Ar}] \cdot 2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \triangleq [\text{Ar}] \cdot 10^{23,9} \exp(-\Delta H_0^0/R \cdot 1100 \text{ K}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vermuten. Es muss betont werden, dass dies wegen des begrenzten Beobachtungsintervalls nahe der Hochdruckgrenze nur noch eine grobe Abschätzung darstellt. Verglichen mit dem Nitromethan und Nitroäthan zeigt sich so mit zunehmender Oszillatorenzahl die zu erwartende Verschiebung der Mitte des Übergangsbereiches zu niedrigeren Drucken und die Erhöhung des prä-exponentiellen Faktors von k_0 . Im Gegensatz dazu ändert sich der präexponentielle Faktor von k_∞ nur wenig.

b) *Folgereaktionen*. Die thermische Dissoziation des primären Zerfallsproduktes NO_2 ist bei den vorliegenden Bedingungen sehr langsam [16]. Deshalb ist der experimentell beobachtete Verbrauch Folgereaktionen zwischen NO_2 und den primär entstandenen Alkylradikalen oder deren Zerfallsprodukte zuzuschreiben. Für den Zerfall



wird die Abspaltung von CH_3 als wahrscheinlichster Weg angesehen [10] [13] [17]. Da bei den vorliegenden NO_2 -Konzentrationen die Folgereaktion



viel langsamer als der Zerfall von $n\text{-C}_3\text{H}_7$ abläuft [1] [10] [13] [17], wird in diesem Falle der Abbau von NO_2 durch Reaktion (7) bestimmt. Aus dem Reaktionsmechanismus (1), (5) und (7) ergibt sich mit Annahme quasistationärer $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -Konzentrationen ein Zeitgesetz

$$d[\text{NO}_2]/dt = k_1[1\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2] - k_7[\text{NO}_2]^2.$$

Das beobachtete Zeitgesetz entspricht dieser Gleichung. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stimmt auch gut mit unserem früher aus dem Zerfall von CH_3NO_2 bei etwa 1100 K abgeleiteten Wert von $k_7 = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ überein. Eine Beteiligung der Dissoziation von $n\text{-C}_3\text{H}_7$ zu $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ könnte wegen der schnellen Reaktion



eine geringfügige Änderung der Interpretation von k_{eff} bewirken.

Für den Zerfall



kann der Reaktionsweg (10) praktisch ausgeschlossen werden [10] [13]. Die Reaktion (9) ist um mindestens eine Größenordnung langsamer als Reaktion (5). Aus diesem Grunde war die Bildung von H-Atomen in Reaktion (9) und der Verbrauch über Reaktion (8) unter unseren Bedingungen offenbar vergleichbar schnell. Als Konsequenz ergab sich ein NO_2 -Abbau nach einer Reaktionsordnung zwischen 1 und 2. Deshalb konnte unter diesen Bedingungen der Einfluss von Reaktion (8) oder (9) nicht einwandfrei getrennt werden. Im vergleichbaren $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ -System war der Zerfall von C_2H_5 -Radikalen, der um etwa eine weitere Größenordnung langsamer als Reaktion (9) abläuft [2], der geschwindigkeitsbestimmende Prozess des NO_2 -Abbaus. Entsprechend wurde hier ein NO_2 -Abbau nach 1. Ordnung in NO_2 beobachtet. Folge-

reaktionen der Produkte aus Reaktion (7) und (8) scheinen keinen weiteren Einfluss auf die beobachteten Nitropropan- und NO_2 -Profile gehabt zu haben.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sehr herzlich für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.* 55, 2884 (1972).
- [2] K. Glänzer & J. Troe, *Helv.* 56, 577 (1973).
- [3] C. Fréjaques, *C.r. hebd. séances Acad. Sci.* 231, 1061 (1950).
- [4] K. A. Wilde, a) *Ind. Eng. Chem.* 48, 769 (1956); b) *J. Chem. Physics*, 61, 385 (1957).
- [5] T. C. Cottrell, T. E. Graham & T. J. Reid, *Trans. Farad. Soc.* 47, 1089 (1951).
- [6] P. Gray, A. D. Yoffee & L. Roselaac, *Trans. Farad. Soc.* 51, 1489 (1955).
- [7] G. N. Spokes & S. W. Benson, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6030 (1967).
- [8] T. E. Smith & J. G. Calvert, *J. phys. Chemistry* 63, 1305 (1959).
- [9] D. J. Waddington & M. Ann Warris, *J. phys. Chemistry* 75, 2427 (1971).
- [10] S. W. Benson & H. E. O'Neal, *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [11] JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [12] D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. & G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1969.
- [13] B. S. Rabinovitch & D. W. Setser, *Adv. Photoch.* 3, 1 (1964).
- [14] G. Geiseler & H. Kessler, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68, 571 (1964).
- [15] S. Pinchas & I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York 1971.
- [16] J. Troe, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73, 144 (1969).
- [17] *Chemical Kinetics Data Survey*, NBS Report 10692, Washington 1972 und NBS Report 10867, Washington 1972.

167. Komplexe XLVI. EDTA-Komplexe des Pt(II)-Ions mit und ohne einzähnige Fremdliganden

von Hans Stünzi und Giorgio Anderegg

Laboratorium für Anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(10. IV. 73)

Summary. The formation of complexes between Pt(II)EDTA^{2-} and H^+ , OH^- , Cl^- , Br^- , SCN^- , CN^- and NH_3 was investigated using pH and UV.-spectrophotometric measurements at ionic strength 1.0 and 25°. The existence of the following species could be proved (charges are omitted): $\text{H}_p\text{Pt(EDTA)}$ ($0 \leq p \leq 3$), Pt(EDTA)X ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$), $\text{H}_p\text{Pt(EDTA)X}$ ($1 \leq p \leq 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and $\text{H}_4\text{Pt(EDTA)Cl}_2$. They have been characterised by spectral data as well as with equilibrium constants. The different modes of attachment of EDTA are discussed.

1. Einleitung. – Busch & Bailar [1] haben erstmals eine Pt(II)-EDTA-Verbindung rein isoliert: Die gelbe, kristalline Substanz $\text{H}_4\text{PtYCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wobei Y (EDTA) das 4fach negativ geladene Anion der Äthylendiamintetraessigsäure bedeutet. Die beiden am Platin gebundenen Chloridionen liessen sich in rascher Reaktion mit Silberionen