

$M_e = 7,6$ D bestimmt. Unter der Annahme, daß die Dipolmomentänderung $M_e - M_g$ in Richtung des Übergangsmomentes M liegt, erhielten CZEKALLA und MEYER¹⁴ für den Winkel zwischen $M_e - M_g$ und M_g einen Winkel von $\gamma = 74^\circ$, welcher mit unserem Ergebnis gut übereinstimmt. Zur genaueren Bestimmung des Dipolmomentes im angeregten Zustand fehlen die Daten von $\beta = 2\alpha/a^3$. Die Werte von β sind jedoch, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, nach den Messungen von BACHSCHIEW¹⁶ für die Phthalimid-Verbindungen nur wenig von 1 verschieden.

Die Dipolmomente im Grundzustand für die oben erwähnten Phthalimid-Verbindungen sind uns nicht bekannt. Es soll deshalb nur an dieser Stelle eine Abschätzung der Werte von M_e/M_g vorgenommen werden. Wenn die Dipolmomente M_g und M_e einen Winkel $\varphi = 0$ bilden, kann mit Hilfe der Gln. (6) das Verhältnis M_e/M_g auf Grund der Tab. 2 für die Phthalimide bestimmt werden. Die erhaltenen Werte von M_e/M_g sind in derselben Tabelle wiedergegeben. Das Dipolmoment ist also bei allen diesen Substanzen im ersten angeregten Singulettzustand zwei- bis dreimal so groß wie im Grundzustand.

Beobachtung von Elementarprozessen an angeregten Molekülen II. *n*-Butan

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen
(Z. Naturforschg. 18 a, 15–18 [1963]; eingegangen am 9. November 1962)

The products formed by dissociation of excited *n*-butane by means of electron impact in the glow discharge are explained by *intramolecular elementary processes*. A reaction scheme is discussed for the formation of the observed C_2 - and C_3 -hydrocarbons, which follow from cleavage of one or two C–C bonds. The experimental results establish this reaction scheme *quantitatively* within an error of 5%.

Betrachtet man die Untersuchungen der Photolyse, Pyrolyse oder der α -, β -, γ - und RÖNTGEN-Bestrahlung von organischen Molekülen, so stellt man allgemein fest, daß die Aufenthaltsdauern der zu untersuchenden Moleküle im Reaktionsraum in der Größenordnung von Stunden, ja sogar bis zu einigen Wochen liegen. Die hierbei gebildeten Zerfallsprodukte entstehen daher nicht nur aus Primärprozessen, sondern auch aus Sekundär- und höheren Prozessen. Es ist deshalb nicht möglich, aus den Angaben der zahlreichen Arbeiten auf die Elementarprozesse zu schließen, die innerhalb eines Moleküls stattfinden.

In einer früheren Arbeit¹ haben die Verfasser nun eine Anordnung beschrieben, in der in einem strömenden System die zu untersuchenden Moleküle sich so kurz im Reaktionsraum aufhalten ($\sim 1/60$ sec), daß keine Sekundär- und höheren Prozesse auftreten. Die Anregung der organischen Moleküle erfolgt hier durch die langsamen Elektronen der positiven Säule einer Glimmentladung. Es ist dafür Sorge getragen, daß die organischen Moleküle nicht in die energiereichere Zone vor die Elek-

troden gelangen, in der sie zu C_2 , CH, H_2 abgebaut würden.

In der bereits erwähnten Arbeit¹ wurden mit dieser speziellen Entladungsröhre Elementarprozesse am angeregten Cyclohexan beobachtet. Zur Deutung der dabei auftretenden C_2 -, C_3 - und C_4 -Dissoziationsprodukte wurden einfache Reaktionsschemata aufgestellt, die sich *quantitativ* bestätigten. Die Gültigkeit der diesen Reaktionsschemata zugrunde liegenden Annahmen soll hier nun an einer einfachen Paraffinkette, dem *n*-Butan, geprüft werden.

Die Elementarprozesse am angeregten *n*-Butan liefern C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe. Nachfolgend sollen nur die Reaktionen näher untersucht werden, bei denen Trennungen von C–C-Bindungen stattfinden. Es kommen damit nur die C_1 - bis C_3 -Kohlenwasserstoffe in Frage. Da die Reaktionsprodukte mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert werden, ist das Methan nicht quantitativ erfaßbar, weil es bei dieser Temperatur noch einen merklichen Dampfdruck besitzt und deshalb im Auffanggefäß nicht vollständig kondensiert wird. Es werden somit nur die C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe quantitativ untersucht. Analysiert wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen

¹ H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, Z. Naturforschg. 17 a, 670 [1962].



(Flammenionisationsdetektor; Hexadekan- und Benzylätherkolonne) folgende Reaktionsprodukte:

| | |
|----------|----------|
| Äthan | Propan |
| Äthylen | Propylen |
| Acetylen | |

Sie lassen sich durch die in Abb. 1 dargestellten Primärprozesse erklären unter Berücksichtigung

- a) der Trennung einer bzw. zweier C – C-Bindungen,
- b) der Wanderung von H-Atomen über die Trennstelle hinweg und
- c) der anschließenden inneren Umlagerung der entstandenen Bi- bzw. 4-fach-Radikale zu stabilen Substanzen.

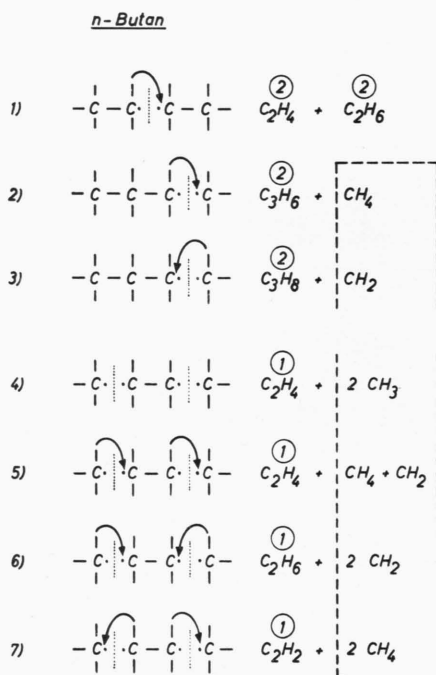


Abb. 1. Reaktionsschema der Einfach- und der Zweifach-Trennung des angeregten n-Butans zur Erklärung der beobachteten (C_2 - und C_3 -) Reaktionsprodukte.

Bei der Trennung *einer* C – C-Bindung und entsprechender Wanderung des H-Atoms sind 3 Fälle zu unterscheiden. Im Prozeß 1 der Abb. 1 findet eine C_2/C_2 -Trennung mit gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms statt. Dabei entsteht zu gleichen Anteilen Äthan und Äthylen (durch innere Stabilisierung des Biradikals $\text{CH}_3\text{CH}:$).

Die Prozesse 2 und 3 stellen eine unsymmetrische C_3/C_1 -Trennung dar, bei denen einmal das H-Atom

aus dem C_3 -Bruchstück in das C_1 -Bruchstück und einmal umgekehrt wandert. Durch den Prozeß 2 bzw. 3 wird die primäre Bildung von Propylen (durch innere Stabilisierung des Biradikals $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:$) bzw. Propan erklärt.

Bei der Trennung *zweier* C – C-Bindungen unterscheidet man die Fälle 4 – 7 analog zum Reaktionsschema der C_4/C_2 -Trennung beim Cyclohexan¹. Die Trennung ohne H-Wanderung (4) liefert Äthylen, das ebenfalls bei der cyclischen H-Wanderung (5) entsteht.

Bei der acyclischen H-Wanderung entsteht einerseits Äthan (6) und andererseits Acetylen (7).

Der *gemessene* Äthylenwert stellt also die Summe aus den Prozessen 1, 4 und 5 dar. Für die Äthanbildung sind die Prozesse 1 und 6 verantwortlich. Dagegen entsteht Acetylen nur über den Prozeß 7. Ebenso existiert für die Propan- bzw. Propylenbildung jeweils nur ein Prozeß (3 bzw. 2).

Um einen Anhaltspunkt für die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Prozesse zu bekommen, werden zunächst die Substanzen betrachtet, die nur aus *einem* Prozeß hervorgehen.

Die experimentell ermittelten Werte für die einzelnen Komponenten sind mit einem Fehler von etwa 5% behaftet. Dieser Fehler setzt sich zusammen aus dem Fehler, der durch die Schwankung der Entladung gegeben ist und aus dem Fehler der gaschromatographischen Analyse einschließlich des Fehlers der Korrekturfaktoren für den Flammenionisationsdetektor.

Unter Berücksichtigung des genannten Fehlers kann man aus dem experimentell ermittelten Wert von 1,05 für das Verhältnis von Propan zu Propylen schließen, daß die Prozesse 2 und 3 mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten; d. h., die unterschiedliche Wanderung des H-Atoms über die Trennstelle hinweg beeinflußt hier *nicht* die Wahrscheinlichkeit dieser beiden Prozesse. Was die Wahrscheinlichkeit der Trennung *zweier* C – C-Bindungen gegenüber *einer* C – C-Bindung betrifft, so ist das Verhältnis aus Propylen (2) zu Acetylen (7) experimentell zu 2,08 gefunden worden. Unter Berücksichtigung der Fehler muß man daraus schließen, daß die Prozesse mit der Trennung *zweier* C – C-Bindungen nur halb so wahrscheinlich sind wie die Prozesse 1 – 3 mit der Trennung *einer* C – C-Bindung.

Aus dem in Abb. 1 wiedergegebenen Reaktionsschema ergeben sich dann für die untersuchten Kom-

ponenten folgende Intensitäten, wenn man die Wahrscheinlichkeit der Prozesse mit der Trennung zweier C – C-Bindungen gleich 1 setzt:

$$\begin{aligned}\Sigma \text{Äthan} &= 3 & \text{Propan} &= 2 \\ \Sigma \text{Äthylen} &= 4 & \text{Propylen} &= 2 \\ \text{Acetylen} &= 1\end{aligned}$$

Daraus erhält man die in Tab. 1 wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse.

| | Theor. | Exper. | | Theor. | Exper. |
|--|--------|--------|---|--------|--------|
| $\frac{\text{Äthan}}{\text{Propan}}$ | 1,50 | 1,56 | $\frac{\text{Propan}}{\text{Propylen}}$ | 1,00 | 1,05 |
| $\frac{\text{Äthylen}}{\text{Propylen}}$ | 2,00 | 2,08 | $\frac{\text{Propylen}}{\text{Acetylen}}$ | 2,00 | 2,08 |
| $\frac{\text{Äthylen}}{\text{Äthan}}$ | 1,33 | 1,27 | | | |

Tab. 1.

Setzt man die Gesamtintensität gleich 100%, dann erhält man für die Prozentsätze der einzelnen Komponenten die Werte, die in Tab. 2 als theoretische Werte eingetragen sind. Zum Vergleich sind die entsprechenden experimentellen Werte angegeben.

| | Theor. [%] | Exper. [%] |
|----------|---------------|---------------|
| Äthan | 25,0 | 26,2 |
| Äthylen | 33,3 | 33,3 |
| Acetylen | 8,3 | 7,7 |
| Propan | 16,7 | 16,8 |
| Propylen | 16,7 | 16,0 |

Tab. 2. Primäre Zerfallsprodukte des angeregten *n*-Butans ($\Sigma = 100\%$).

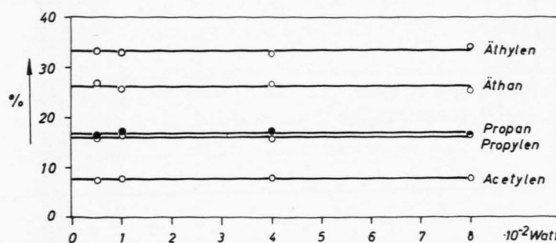
Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte in Tab. 1 und Tab. 2 zeigt, daß die aus den Verhältnissen

$$\frac{\text{Propan}}{\text{Propylen}} = 1,0 \quad \text{und} \quad \frac{\text{Propylen}}{\text{Acetylen}} = 2,0$$

gewonnenen Wahrscheinlichkeiten auch auf die übrigen Prozesse des Reaktionsschemas übertragen werden können.

Die experimentellen Prozentwerte der einzelnen Komponenten in Tab. 2 sind die Mittelwerte, die sich aus der Abb. 2 ergeben. Hier ist als Abszisse die Energie des Reaktionsraumes und als Ordinate der prozentuale Anteil der einzelnen Reaktionsprodukte aufgetragen.

Auch hier sieht man wie bei den Aufnahmen von Cyclohexan¹, daß in dem untersuchten Energiebereich der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten *konstant* ist.

Abb. 2. Die bei der Dissoziation des angeregten *n*-Butans entstandenen C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum dargestellt; $\Sigma (C_2 + C_3) = 100\%$ gesetzt.

Diese Konstanz ist ein Beweis dafür, daß die beobachteten Reaktionsprodukte nur durch Primärprozesse entstanden sind. Die verschiedenen untersuchten Energiewerte, bei denen dieser Befund gilt, unterscheiden sich maximal um den Faktor 16.

Diskussion

Die in den Prozessen 3–6 in Abb. 1 entstehenden radikalischen C₁-Bruchstücke beeinflussen den experimentellen Befund für die C₂- und C₃-Reaktionsprodukte nicht. Diese radikalischen C₁-Bruchstücke würden erst dann das Reaktionsschema stören, wenn sie mit den gebildeten Reaktionsprodukten weiterreagieren würden. Die Konzentration der radikalischen C₁-Bruchstücke ist aber im Vergleich zur Muttersubstanz, dem *n*-Butan, sehr klein, so daß die Stoßwahrscheinlichkeit für C₁-Radikale mit *n*-Butan sehr viel größer ist als die Stoßwahrscheinlichkeit zwischen C₁-Radikalen und den gebildeten Reaktionsprodukten. Die C₁-Radikale reagieren vielmehr mit dem *n*-Butan, und die daraus entstehenden Reaktionsprodukte (C₁-, C₄-, C₅- und C₈-Kohlenwasserstoffe) gehören nicht zu den im Reaktionsschema (Abb. 1) betrachteten Substanzen.

Im Reaktionsschema der Abb. 1 stellen die Prozesse 1–3 die einzig möglichen Trennungen *einer* C – C-Bindung dar. Für die Trennung *zweier* C – C-Bindungen sind in 4–7 diejenigen Prozesse dargestellt, bei denen die Zweifachtrennung symmetrisch auftritt. Denkbar wäre noch eine unsymmetrische Zweifachtrennung mit entsprechenden H-Wanderungen. Die Berücksichtigung dieser unsymmetrischen

Zweifachtrennung liefert jedoch theoretische Werte, die außerhalb der Fehlergrenzen unserer beobachteten Werte liegen, so daß die unsymmetrische Zweifachtrennung auszuschließen ist.

Der erste Anregungszustand des *n*-Butans, aus dem die hier diskutierten Dissoziationsprozesse hervorgehen, liegt bei ~ 1500 Å, entsprechend einer Energie von ~ 190 kcal. Diese Energie reicht nicht nur für die Trennung *einer* C – C-Bindung (~ 80 kcal), sondern auch für die Trennung *zweier* C – C-Bindungen (~ 160 kcal) des *n*-Butans aus.

Aus der Tatsache des Auftretens von Primärprozessen und der Übereinstimmung von experimentellem Befund und vorgeschlagenem Reaktionsschema folgt die Richtigkeit des Mechanismus, der diesen Betrachtungen zugrunde liegt. Vergleicht man nun die Resultate, die sich bei einem Paraffin-Ring (Cyclohexan) und einer Paraffin-Kette (*n*-Butan) ergeben haben, dann ist beiden Fällen die Wanderung von H-Atomen über die Trennstellen der C – C-Bindung hinweg gemeinsam. Gemeinsam ist auch die Annahme gleicher Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten gleichartiger Prozesse innerhalb eines Reaktionsschemas. Beim Kettenmolekül des *n*-Butans zeigt sich, daß trotz der unterschiedlichen Wanderung der H-Atome in den Prozessen 5 bis 7 der Abb. 1 diese drei Prozesse mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Aus den Prozessen 2 und 3 der Abb. 1 ergibt sich – wie bereits erwähnt – der gleiche Befund auch für die Trennung nur *einer* C – C-Bindung.

Für einen Vergleich der in der Glimmentladung gefundenen C₂- und C₃-Reaktionsprodukte des *n*-Butans können zwei Arbeiten^{2,3} herangezogen werden, in denen die gleichen Reaktionsprodukte des *n*-Butans angegeben sind. In der Arbeit von BACK und MILLER² wird das *n*-Butan bei einem Druck von 545 mm Hg mit α -Teilchen von ~ 6 MeV mehrere Stunden bestrahlt. SAUER und DORFMAN³ untersuchten die Photolyse des *n*-Butans bei einem Druck von ~ 18 mm Hg mit der Xenon-Linie von 1470 Å in einem stationären System (Bestrahlungsdauer nicht

angegeben). In Tab. 3 sind die Ergebnisse dieser Arbeiten unseren Befunden in der Glimmentladung (Substanzdruck $\sim 1,5$ mm Hg) gegenübergestellt.

| | Radiolyse ² (α -Strahlen) (5–6 MeV) % | Photolyse ³ (1470 Å) % | Glimmentladung | |
|----------|---|---|----------------|-------------|
| | | | exp. % | theor. % |
| Acetylen | 13,9 | 22,2 | 7,7 | 8,3 |
| Äthylen | 37,3 | 11,1 | 33,3 | 33,3 |
| Äthan | 34,7 | 44,5 | 26,2 | 25,0 |
| Propylen | 4,8 | 15,5 | 16,0 | 16,7 |
| Propan | 9,3 | 6,7 | 16,8 | 16,7 |

Tab. 3.

Energetisch gesehen sollten die Ergebnisse der Photolyse und der Glimmentladung übereinstimmen, weil die Dissoziationsprozesse vom gleichen angeregten Zustand des *n*-Butans ausgehen. Die unterschiedlichen Befunde beruhen offensichtlich darauf, daß die Aufenthaltsdauer der Moleküle im Reaktionsraum sehr verschieden ist. In der Glimmentladung wird das Molekül nur $\sim 1/60$ sec der Anregungsenergie ausgesetzt, so daß wir hier nur Primärprozesse beobachten. Infolge der stationären Untersuchungsmethoden in den beiden anderen Arbeiten werden sich dort auch Sekundär- und höhere Prozesse bemerkbar machen. Ein Hinweis dafür scheint die Abnahme der Summe der C₃-Kohlenwasserstoffe bei der Radiolyse und der Photolyse im Vergleich zu unseren Befunden zu sein. Offensichtlich werden die C₃-Reaktionsprodukte durch den längeren Aufenthalt im Reaktionsraum weiter abgebaut.

Die vorliegende Untersuchung am *n*-Butan hat ebenfalls – wie die Untersuchung am Cyclohexan¹ – gezeigt, daß es möglich ist, Elementarprozesse an angeregten Molekülen in der Gasphase zu beobachten und die erhaltenen Resultate quantitativ zu erfassen.

Diese Arbeit wurde durch die dankenswerte Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

² R. A. BACK u. N. MILLER, Trans. Faraday Soc. **55**, 911 [1959].

³ M. C. SAUER u. L. M. DORFMAN, J. Chem. Phys. **35**, 497 [1961].