

Die Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und 1-<sup>13</sup>C-Propen

Von H. W. BUSCHMANN \* und W. GROTH

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforschg. 18 a, 179—186 [1963]; eingegangen am 25. Oktober 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion zwischen Propen und Wasserstoffatomen aus einer WOOD-BONHOEFFERSchen Entladung sind die wichtigsten Reaktionsprodukte Methan, Äthan, Äthen, Propan und iso-Butan; normal-Butan konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch die Verwendung von 1-<sup>13</sup>C-Propen konnte gezeigt werden, daß das Äthen durch den monomolekularen Zerfall aktivierter n-Propylradikale und das Äthan durch die Rekombination von Methylradikalen entsteht.

Die Ergebnisse von Versuchen, bei denen an Stelle von Wasserstoffatomen Deuteriumatome verwendet wurden, lieferten keine Informationen über den Mechanismus der Reaktion, da die Deuteriumatome mit den Reaktionsprodukten austauschen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Äthenbildung läßt sich ein oberer Grenzwert für die Aktivierungsenergie der Reaktion



angeben. Er beträgt:

$$AE_{(1)} = 0,86 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Propen ist bereits 1943 von RABINOVITCH, DAVIS und WINKLER<sup>1</sup> untersucht worden. Sie wurde aus folgenden Gründen erneut geprüft:

1. Die Genauigkeit der Analysen kann durch die Anwendung der Gaschromatographie und der Massenspektroskopie erheblich gesteigert werden; im Gegensatz zu den Ergebnissen von RABINOVITCH et al. konnte Äthen als Reaktionsprodukt eindeutig nachgewiesen werden.

2. Es stehen stabile Isotope zur Verfügung, mit denen sich der Ablauf der Reaktion verfolgen läßt. Das Kohlenstoffatom 1 des Propens wurde mit <sup>13</sup>C indiziert; aus den Ergebnissen der Isotopenanalyse der Reaktionsprodukte konnten die Bildungsmechanismen von Methan, Äthan und Äthen gefolgert werden.

## Experimentelles

Die Versuche wurden in einer WOOD-BONHOEFFERSchen Apparatur durchgeführt (Abb. 1). Der atomare Wasserstoff wird in dem Reaktionsgefäß R, einer Glaskugel von 100 mm Durchmesser, zur Reaktion gebracht.

Um Reaktionen mit molekularem Wasserstoff möglichst weitgehend zu unterdrücken, wurde die Glimmentladung nicht mit reinem Wasserstoff, sondern mit einer Mischung von Helium mit 1–5% Wasserstoff betrieben. Die Wasserstoffatomkonzentration wurde unter

der Annahme berechnet, daß die Rekombination von Wasserstoffatomen auf dem Weg in das Reaktionsgefäß vernachlässigt werden kann. Zur Vermeidung der Rekombination wurden das Entladungsrohr und das zum Reaktionsgefäß führende Rohr mit Phosphorsäure benetzt.

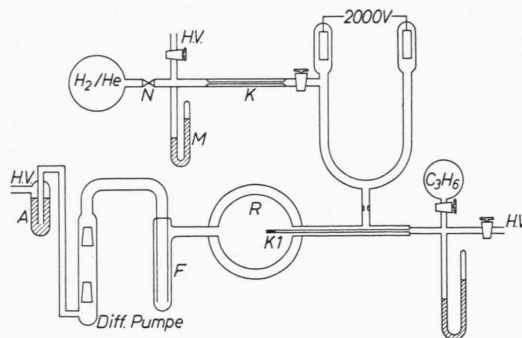


Abb. 1. Apparatur.

In der Kühlfalle F wurden alle Reaktionsprodukte bis auf das Methan auskondensiert. Dieses wurde in der mit Silicagel gefüllten Adsorptionskühlfalle A auskondensiert. Um die Strömungsgeschwindigkeit nicht zu stark herabzusetzen, befand sich zwischen den beiden Fallen eine zweistufige Quecksilberdiffusionspumpe.

Die Reaktionsprodukte in der Kühlfalle F wurden gaschromatographisch analysiert. In den Fällen, in denen mit Isotopen indiziert wurde, konnten die in der Gas-Chromatographieapparatur getrennten Fraktionen auffangen und massenspektrometrisch untersucht werden.

\* Dissertation, Bonn 1961.

<sup>1</sup> B. S. RABINOVITCH, S. G. DAVIS u. C. A. WINKLER, Canad. J. Res. B 21, 251 [1943].

Das Methan wurde desorbiert und in ein Volumen bekannter Größe übergeführt. Die Methanmenge wurde aus dem Druck in diesem Volumen berechnet.

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Reaktionsprodukte, die deren Konzentrationen proportional sind, wurden in Abhängigkeit von folgenden Parametern gemessen: 1. Wasserstoffatomkonzentration, 2. Propenkonzentration, 3. Temperatur. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tab. 1–3 wiedergegeben.

$\dot{n}$ H	3,13	1,56	0,63	0,31	0,16
$\dot{n}$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	12,3	13,1	12,5	11,5	12,0
% CH <sub>4</sub>	1,10	0,55	—	—	0,065
% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,48	0,78	0,30	0,29	0,18
% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,85	2,05	0,72	0,56	0,30
% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	100	100	100	100	100
% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,40	0,82	0,60	—	0,26
% iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,96	0,60	0,23	—	0,14 <sup>a</sup>
% iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,96	1,20	0,24	—	0,20 <sup>b</sup>
$\dot{n}$ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,182	0,102	0,037	0,033	0,022
$\dot{n}$ H	0,058	0,065	0,059	0,105	—
$\dot{n}$ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					

Tab. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffatomkonzentration. Es bedeuten:  $\dot{n}$  H und  $\dot{n}$  C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> die einströmenden Substanzmengen in  $\mu$ Mol/sec,  $\dot{n}$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> die gebildete Äthenmenge in  $\mu$ Mol/sec. <sup>a</sup> gaschromatographische, <sup>b</sup> massenspektrometrische Messungen.

$\dot{n}$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (μMol/sec)	12,3	6,5	2,85	0,85
$\dot{n}$ H (μMol/sec)	3,13	3,13	3,13	3,13
% CH <sub>4</sub>	2,80	2,10	7,15	15,0
% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,20	2,55	5,10	7,0
% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,85	7,25	17,3	52,3
% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,65	3,30	7,15	12,7
% iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,05	2,50	4,60	3,90
% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>	92,5	87,5	74,5	37,2
% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>b</sup>	100,0	100,0	100,0	100,0
Isotopenanalyse des Methans				
% CH <sub>4</sub>	Mittelwerte		80,5	
% <sup>13</sup> CH <sub>4</sub>			19,5	
Isotopenanalyse des Äthens				
% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	60,0	59,6	61,1	—
% <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	39,4	40,4	38,9	—
Isotopenanalyse des Äthans				
% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	63,8	63,6	63,7	64,0
% <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	32,2	32,3	32,2	32,0
% <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> — <sup>13</sup> CH <sub>3</sub>	4,0	4,1	4,0	4,0
Rückreaktionsgeschwindigkeit				
α	2,6	4,6	3,8	12,3
Isotopenanalyse des Ausgangsmaterials				
% <sup>13</sup> CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>	37,2			
% CH <sub>2</sub> =CH— <sup>13</sup> CH <sub>3</sub>	20,0			
% CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>3</sub>	42,8			

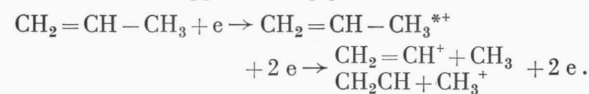
Tab. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Propenkonzentration. Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte. <sup>a</sup> Propenkonzentration in der Analysesubstanz, <sup>b</sup> Einströmendes Propen.

Analysenwerte bei $t =$	− 78° C	+ 25° C	+ 100° C
CH <sub>4</sub>	2,20 3,00 2,50	2,3 3,5 2,8	2,20 3,80 3,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,60 0,64 0,52	1,20 1,92 2,10	3,10 3,90 4,25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,10 2,34 1,65	3,30 4,83 4,65	5,50 6,40 6,45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,40 1,54 1,05	1,90 1,92 1,90	1,70 1,68 2,04
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	100,0 100,0 100,0	100,0 100,0 100,0	100,0 100,0 100,0
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,45 0,41 0,32	1,50 1,16 1,37	1,90 1,75 2,41

Tab. 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Für alle Versuche gelten folgende Bedingungen:  $\dot{n}$  H = 3,13  $\mu$ Mol/sec,  $\dot{n}$  C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 12,3  $\mu$ Mol/sec.

Die gaschromatographische Analyse wurde mit einer 1 m langen Aluminiumoxyd-Kolonne durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeitszelle war mit NTC-Widerständen ausgestattet worden, um eine thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe an erhitzten Pt-Dräkten zu vermeiden.

Zur massenspektrometrischen Analyse stand ein Massenspektrometer vom Typ CH 4 der Atlas-Werke zur Verfügung. Die Massenspektren der indizierten Kohlenwasserstoffe wurden aus den Massenspektren der normalen Kohlenwasserstoffe unter der Annahme berechnet, daß keine Isotopeneffekte auftreten. Aus dem Massenspektrum des indizierten Propens läßt sich die Stellung des <sup>13</sup>C-Atoms bestimmen, da bei dem Zerfall des Muttermoleküls nur die Einfachbindung, nicht aber die Doppelbindung geöffnet wird:



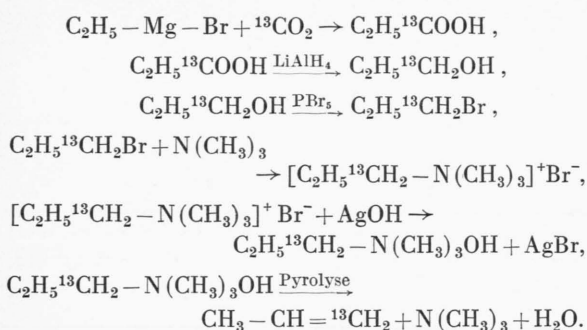
## Verwendete Substanzen

Wasserstoff und Helium wurden Bomben entnommen und über Adsorptionskühlfallen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in die Apparatur eingelassen. Propen „Research Grade“ der Firma Philips Petroleum wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Das indizierte Propen wurde in Anlehnung an eine Darstellungsmethode von 1-<sup>14</sup>C-Propen nach FRIES und CALVIN<sup>2</sup> hergestellt. Die Darstellungsmethode verläuft

<sup>2</sup> B. A. FRIES u. M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2235 [1948].

über die Reaktionen:



Während FRIES und CALVIN nahezu reines 1-<sup>14</sup>C-Propen erhielten, bestand das gewonnene <sup>13</sup>C-Propen zu 65% aus 1-<sup>13</sup>C-Propen und zu 35% aus 3-<sup>13</sup>C-Propen. Da als Ausgangsmaterial kein reines Kohlenstoffisotop, sondern nur mit <sup>13</sup>C angereicherter Kohlenstoff zur Verfügung stand, bestand das indizierte Propen aus:

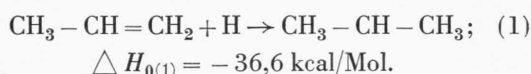
42,8% n-Propen, 37,2% 1-<sup>13</sup>C-Propen, 20% 3-<sup>13</sup>C-Propen.

Zur Kontrolle wurde eine chemische Strukturanalyse nach FRIES und CALVIN<sup>2</sup> durchgeführt. Wegen der geringen Substanzmengen (1–2 ncm<sup>3</sup>) waren diese Analysen ungenauer als die massenspektrometrischen Werte; die Abweichungen betrugen etwa 5%.

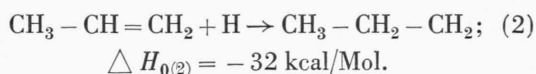
### Ergebnisse und Diskussion

Für die Anlagerung des Wasserstoffatoms an das Propen bestehen die folgenden Möglichkeiten:

1. Anlagerung an das Kohlenstoffatom 1 unter Bildung des iso-Propylradikals:

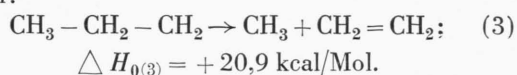


2. Anlagerung an das Kohlenstoffatom 2 unter Bildung des n-Propylradikals:



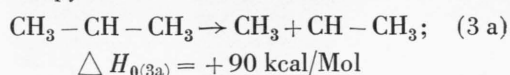
Bei den entstandenen Radikalen handelt es sich um angeregte Radikale, die vor oder nach ihrer Desaktivierung mit Wasserstoffatomen oder untereinander abreagieren können.

Außerdem kann das n-Propylradikal monomolekular zerfallen. Dabei entstehen Methylradikale und Äthen:



Dieser Energiebetrag kann von dem angeregten Radikal aufgebracht werden. Dagegen ist der Zerfall

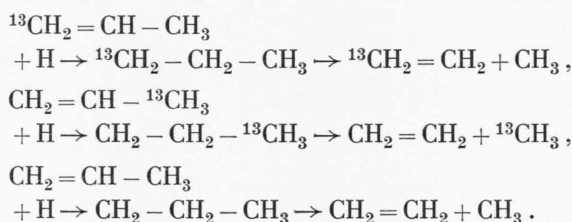
des iso-Propylradikals nach:



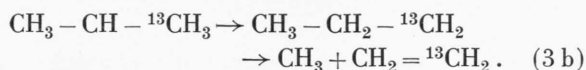
ohne zusätzliche Energieaufnahme nicht möglich.

Aus den Ergebnissen der Versuche mit <sup>13</sup>C-Propen folgt, daß das Äthen nur durch die Reaktionen (2) und (3) gebildet wird. Im Gegensatz zu dem Äthan ist das Äthen, das bei der Reaktion der Wasserstoffatome mit dem Propen gebildet wird, nur einfach oder nicht mit <sup>13</sup>C indiziert. Doppelt indiziertes Äthen wird über die normale Isotopenzusammensetzung hinaus nicht gefunden.

Dies ist nur möglich, wenn das Äthen aus zwei schon im Propen benachbarten Kohlenstoffatomen gebildet wird. Erfolgt die Spaltung des n-Propylradikals nach Reaktion (3), so kann nur das 1-<sup>13</sup>C-Propen indiziertes Äthen liefern. Das 3-<sup>13</sup>C-Propen und das normale Propen liefern nur unindiziertes Äthen:



Wie Tab. 2 zeigt, stimmt die Konzentration des <sup>13</sup>C-Äthens mit der Konzentration des 1-<sup>13</sup>C-Propens im Ausgangsmaterial im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Aus dieser Übereinstimmung läßt sich ferner schließen, daß das i-Propylradikal nicht in das n-Propylradikal umgelagert werden kann. Wegen der Gleichberechtigung der 6 endständigen Wasserstoffatome würde bei dieser Umlagerung auch das 3-<sup>13</sup>C-Propen indiziertes Äthen liefern:



An der Bildung des Methans sind alle C-Atome des Propens im gleichen Maße beteiligt. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Konzentration an <sup>13</sup>C-Atomen im Methan und im Ausgangs-Propen übereinstimmt:

Ausgangs-Propen	Methan
42,8% $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$	19,5% ${}^{13}\text{CH}_4$
37,2% ${}^{13}\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$	80,5% $\text{CH}_4$
20,0% $\text{CH}_2 = \text{CH}-{}^{13}\text{CH}_3$	
19,1% ${}^{13}\text{C}$	19,5% ${}^{13}\text{C}$
80,9% ${}^{12}\text{C}$	80,5% ${}^{12}\text{C}$

Ferner läßt sich zeigen, daß das Äthan durch die Kombination von zwei Methylradikalen gebildet wird:



Wegen der Reaktion:



(oder einer ähnlichen Reaktion) sind die  $^{13}\text{C}$ -Atomkonzentrationen im Methan und bei den Methylradikalen einander gleich. Sind  $a$  und  $b$  die Molenbrüche des  $^{13}\text{CH}_3$  und des  $^{12}\text{CH}_3$ , so ist die Wahrscheinlichkeit für die Kombination von Methylradikalen gegeben zu

$$^{13}\text{CH}_3 - ^{13}\text{CH}_3 \sim a^2,$$

$$^{13}\text{CH}_3 - ^{12}\text{CH}_3 \sim 2ab,$$

$$^{12}\text{CH}_3 - ^{12}\text{CH}_3 \sim b^2.$$

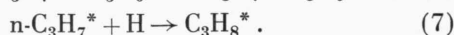
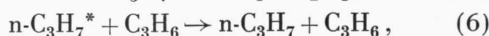
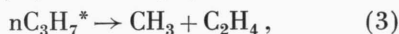
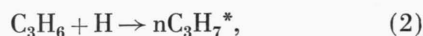
Bei Gültigkeit der Reaktion (4) läßt sich also die Isotopenzusammensetzung des Äthans aus der des Methans berechnen. Die berechneten und die gefundenen Werte werden in Tab. 4 verglichen.

Komponente	Konzentration	
	berechnet	gemessen
$^{13}\text{CH}_3 - ^{13}\text{CH}_3$	3,8%	4,0%
$^{13}\text{CH}_3 - ^{12}\text{CH}_3$	31,4%	32,1%
$^{12}\text{CH}_3 - ^{12}\text{CH}_3$	64,8%	63,9%

Tab. 4. Isotopenzusammensetzung des Äthans.

Aus der Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Werte kann geschlossen werden, daß das Äthan nur nach Reaktion (4) gebildet werden kann.

Weitere Informationen über den Bildungsmechanismus des Äthens erhält man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit. Für die Bildung und den Zerfall des angeregten n-Propylradikals sind die folgenden Reaktionen anzusetzen:



Aus diesen Gleichungen läßt sich die stationäre Konzentration der angeregten n-Propylradikale und die Bildungsgeschwindigkeit des Äthens berechnen:

$$(\text{n-C}_3\text{H}_7^*) = \frac{k_2 (\text{C}_3\text{H}_6) (\text{H})}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6) + k_7 (\text{H})},$$

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{k_3 k_2 (\text{C}_3\text{H}_6) (\text{H})}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6) + k_7 (\text{H})}.$$

Für die spezifische Bildungsgeschwindigkeit und für die auf die Wasserstoffatomkonzentration bezogene Bildungsgeschwindigkeit folgt:

$$\frac{1}{(\text{C}_3\text{H}_6)} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{k_3 k_2 (\text{H})}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6) + k_7 (\text{H})},$$

$$\frac{1}{(\text{H})} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{k_3 k_2 (\text{C}_3\text{H}_6)}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6) + k_7 (\text{H})}.$$

Die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit und der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit von der Propenkonzentration werden durch diese Gleichungen richtig wiedergegeben (vgl. Abb. 2):

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \text{const für } (\text{C}_3\text{H}_6) \rightarrow \infty,$$

$$\frac{1}{(\text{C}_3\text{H}_6)} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{A}{B_1 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6)}.$$

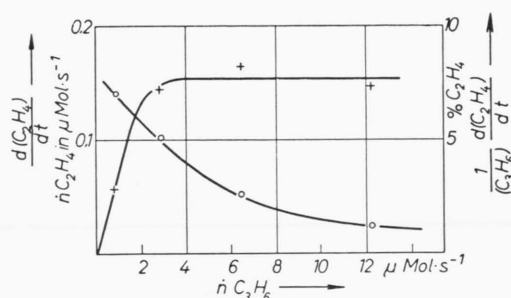


Abb. 2. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit (+; linker Ordinatenmaßstab) und der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit (o; rechter Ordinatenmaßstab) von der Propenkonzentration.

Dagegen wird die Abhängigkeit der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit und der auf die Wasserstoffatomkonzentration bezogenen Bildungsgeschwindigkeit von der Wasserstoffatomkonzentration nur dann richtig wiedergegeben, wenn

$$k_7 (\text{H}) \ll [k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6)]$$

gesetzt wird. Dann ist (Abb. 3):

$$\frac{1}{(\text{C}_3\text{H}_6)} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6)} (\text{H}) = K (\text{H}),$$

$$\frac{1}{(\text{H})} \frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{k_2 k_3 (\text{C}_3\text{H}_6)}{k_3 + k_6 (\text{C}_3\text{H}_6)} = K'.$$

Eine Bildung des Äthens nach



kann mit den Ergebnissen der Versuche nicht in Übereinstimmung gebracht werden, da die Bildungsgeschwindigkeit des Äthens in diesem Fall proportional zu  $(\text{H})^2$  sein müßte.



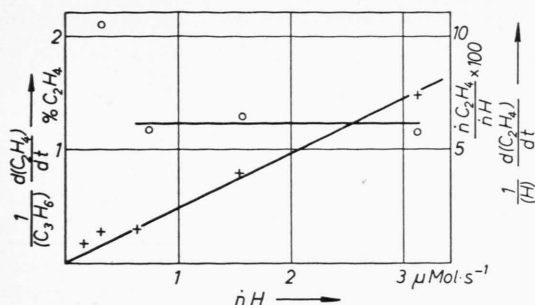


Abb. 3. Abhängigkeit der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit (+; linker Ordinatenmaßstab) und der auf die Wasserstoffatomkonzentration bezogenen Bildungsgeschwindigkeit (o; rechter Ordinatenmaßstab) von der Wasserstoffatomkonzentration.

Die spezifische Geschwindigkeitskonstante für den monomolekularen Zerfall eines Moleküls mit der Gesamtenergie  $E$  ist nach KASSEL:

$$k_E = A \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{f-1}.$$

$E_0$  ist die Energie, die zur Aufspaltung der betreffenden Bindung aufgewendet werden muß (siehe Abb. 4).  $f$  ist die Zahl der an dem Vorgang beteiligten Freiheitsgrade; da nicht alle Schwingungen Energie untereinander austauschen können, ist  $f$  kleiner als die Gesamtzahl der inneren Freiheitsgrade. Der Proportionalitätsfaktor  $A$  hat für die meisten monomolekularen Reaktionen die Größenordnung  $10^{+13} \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert soll auch der folgenden Abschätzung zugrunde gelegt werden.

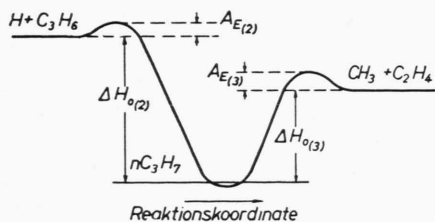


Abb. 4. Energieschema der Reaktion  $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{nC}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$ .

Bei thermischen monomolekularen Reaktionen muß ein Molekül, um zerfallen zu können, die Energie  $E > E_0$  durch Stöße mit anderen Molekülen aufnehmen. In dem vorliegenden Fall werden die Moleküle nicht durch Stöße, sondern durch die bei der Reaktion (2) freiwerdende Energie aktiviert. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion und die Schwingungsenergie des Propens, die mit zu  $E$  beitragen, sind in dem untersuchten Temperaturbereich klein,

so daß die aktivierten n-Propylradikale weitgehend monoenergetisch sind. Ihre Zerfallskonstante wird also durch den Ausdruck

$$k_3 = A \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{f-1}$$

beschrieben; ihre mittlere Lebensdauer ist

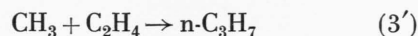
$$\tau = 1/k_3.$$

Aus den Meßergebnissen läßt sich  $f$  abschätzen, wenn die Aktivierungsenergien der Reaktionen (2) und (3) bekannt sind. Das Energieschema der Reaktion ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffanlagerung kann zu

$$A_{E(2)} = 1 \text{ kcal/Mol}$$

geschätzt werden.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion



ist von MANDELCORN und STEACIE<sup>3</sup> gemessen worden. Sie beträgt

$$A_{E(3)} = (7,0 \pm 1,5) \text{ kcal/Mol.}$$

Zu  $E$  liefert ferner die Schwingungsenergie des Propens bei Zimmertemperatur den Beitrag

$$E_s = 1 \text{ kcal/Mol.}$$

Mit diesen Werten erhält man:

$$E = H_{0(2)} + A_{E(2)} + E_s = 34,0 \text{ kcal/Mol,}$$

$$E_0 = H_{0(3)} + A_{E(3)} = 27,9 \text{ kcal/Mol.}$$

Die folgende Tab. 5 enthält die Werte für

$$\left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{f-1} \quad \text{und} \quad \tau.$$

$f - 1$	$\left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{f-1}$	$\tau [\text{sec}]$
1	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$0,55 \cdot 10^{-13}$
2	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$0,31 \cdot 10^{-11}$
4	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
6	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$
8	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$0,90 \cdot 10^{-7}$
10	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$0,28 \cdot 10^{-5}$
12	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$0,84 \cdot 10^{-4}$
20	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$0,25 \cdot 10^3$

Tab. 5.

Der Durchmesser des Propenmoleküls beträgt 5 Å. Bei einem Druck von 1 Torr erfährt ein Pro-

<sup>3</sup> L. MANDELCORN u. E. R. W. STEACIE, Canad. J. Chem. **32**, 474 [1954].

penmolekül  $10^6$  Stöße/sec mit anderen Propenmolekülen. Dies ist auch die Stoßzahl der Propylradikale, wenn man gleiche Stoßquerschnitte annimmt.

Da auf Grund der experimentellen Ergebnisse zu fordern ist, daß die Propylradikale durch Stöße mit den Propenmolekülen desaktiviert werden, muß die Lebensdauer der Propylradikale mindestens  $10^{-6}$  sec betragen. Für  $f$  ergeben sich damit Werte zwischen 9 und 11. Über die Stoßausbeute der Desaktivierungsreaktion



liegen keine Angaben vor. Es läßt sich aber zeigen, daß schon eine geringfügige Abgabe von Schwingungsenergie genügt, um die Zerfallswahrscheinlichkeit nach Reaktion (3) weitgehend zu verringern. Dazu wird die Zerfallswahrscheinlichkeit eines Radikals, das 1% seiner Energie verloren hat, mit der eines voll angeregten Radikals verglichen. Die Zerfallswahrscheinlichkeit geht dabei um 43% zurück:

$$E' = 0,99 E = 33,6 \text{ kcal/Mol,}$$

$$E = 34,0 \text{ kcal/Mol, } E_0 = 27,9 \text{ kcal/Mol, } f = 11,$$

$$\frac{[(E-E_0)/E]^{10}}{[(E'-E_0)/E']^{10}} = \left(\frac{1,80}{1,70}\right)^{10} = 1,06^{10} = \frac{1}{0,57}.$$

Damit läßt sich das in die Reaktionsmechanismen eingeführte n-Propylradikal ( $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$ ) genauer definieren. Radikale, die einen geringen Bruchteil ihrer Energie abgegeben haben, sind zwar immer noch angeregt, gehören aber nicht mehr zur Sorte  $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$ .

Die desaktivierten Radikale können nach

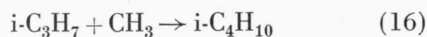


weiterreagieren.

Eine Bildung von n-Butan nach

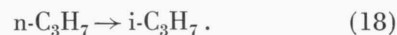


konnte in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich nicht nachgewiesen werden. Gefunden wurde lediglich das i-Butan, das nach



gebildet wird. Das unterschiedliche Verhalten der Propylradikale kann teilweise durch die verschiedene

Form der Übergangskomplexe bei den Reaktionen (12) und (16) erklärt werden. Da zum Ablauf der Reaktion (12) ein linearer Übergangskomplex benötigt wird, kann man annehmen, daß sie gegenüber Reaktion (16) um den Faktor 10 langsamer verläuft. Ferner kann das n-Propylradikal in das i-Propylradikal umgelagert werden:



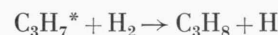
Diese Reaktion ist mit 4,6 kcal/Mol exotherm. Da die n-Propylradikale ( $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$ ) nicht in einem Stoß vollständig desaktiviert werden, kann die Aktivierungsenergie für die Reaktion (18) aufgebracht werden.

Die i-Propylradikale, die verschieden hoch angeregt sein können, können im Gegensatz zu den n-Propylradikalen nicht monomolekular zerfallen. Sie können nur nach:



weiterreagieren.

Eine Bildung von Propan nach



kann ausgeschlossen werden, da sichergestellt wurde, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Propanes unabhängig von der Wasserstoffkonzentration ist.

Für die möglichen Reaktionen der i-Propylradikale gibt es zwei Grenzfälle:

1. Das i-Propylradikal reagiert in hoch angeregtem Zustand mit dem Wasserstoffatom oder den Radikalen. In diesem Fall werden die Reaktionen (13) und (8) bzw. (14) bevorzugt.

2. Das i-Propylradikal reagiert erst nach seiner Desaktivierung mit den Wasserstoffatomen oder den Radikalen. In diesem Fall werden die Reaktionen (13) und (9) bzw. (15) bevorzugt.

Die Reaktionen der i-Propylradikale sind also wesentlich durch ihren Energieinhalt bestimmt. Im Gegensatz zu den n-Propylradikalen gibt es keine Radikalsorte, die durch eindeutige Reaktions- oder Zerfallsprodukte ausgezeichnet ist.

Qualitativ lassen sich diese Überlegungen durch die Ergebnisse der Experimente bestätigen. Mit zunehmender Propenkonzentration nimmt die spezifische Bildungsgeschwindigkeit des Propanes und des

Äthans ab, da die Propylradikale durch Stöße mit den Propenmolekülen desaktiviert werden (Abb. 5 und 6).

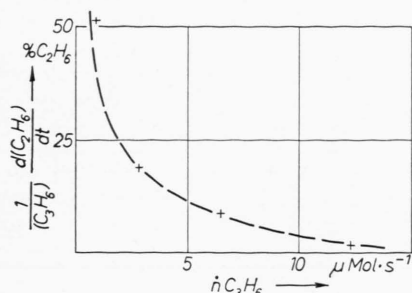


Abb. 5. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Äthans von der Propenkonzentration.

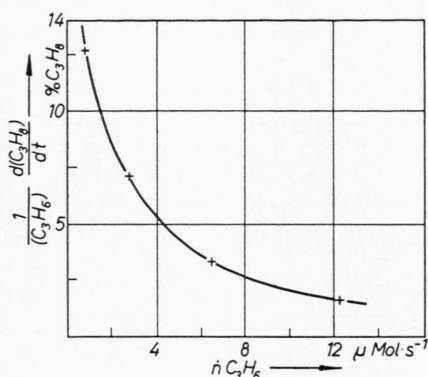
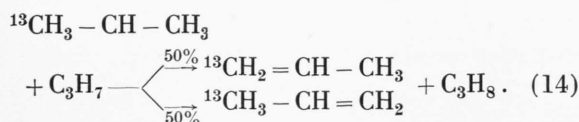
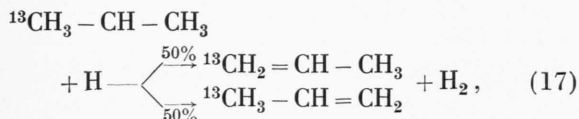


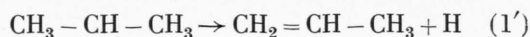
Abb. 6. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Propans von der Propenkonzentration.

Durch die Verwendung von indiziertem Propen ist es möglich, die Rückbildung von Propen aus den i-Propylradikalen zu verfolgen. Wegen der Gleichberechtigung der 6 endständigen Wasserstoffatome ist bei der Hälfte der zurückgebildeten Propenmoleküle die Doppelbindung gewandert:



<sup>4</sup> Die den i-Propylradikalen zur Verfügung stehende Energie  $E$  unterscheidet sich von der für die Reaktion (1') erforderlichen kritischen Energie nur um die Schwingungsenergie des Propens. Setzt man dafür 1 kcal/Mol, so ist die

Eine Rückbildung nach



ist möglich, aber nicht wahrscheinlich <sup>4</sup>.

Die Reaktionen (14) und (17) werden bevorzugt von angeregten Radikalen durchlaufen. Die Rückreaktion nimmt mit zunehmender Propenkonzentration ab, da die Radikale bevorzugt desaktiviert werden (Abb. 7).

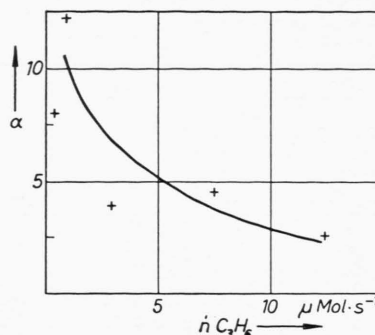


Abb. 7. Abhängigkeit der Rückreaktionsgeschwindigkeit von der Propenkonzentration ( $\alpha$  ist das aus den i-Propylradikalen zurückgebildete Propen).

Die Bildungsgeschwindigkeit des Äthens ist durch

$$\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4)}{dt} = k_3 (n\text{-C}_3\text{H}_7^*) = 10^{13} \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{f-1} (n\text{-C}_3\text{H}_7^*)$$

gegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit kann sowohl durch eine Änderung der  $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$ -Konzentration als auch durch eine Änderung der Gesamtenergie  $E$  des n-Propylradikals verursacht werden. Zunächst soll die Temperaturabhängigkeit der beiden Größen einzeln untersucht werden.

Zu der Gesamtenergie  $E$  des n-Propylradikals trägt außer der Wärmetönung und der Aktivierungsenergie der Reaktion (2) die Schwingungsenergie des Propenmoleküls bei. Ferner kann die kinetische und die Rotationsenergie der Reaktionspartner in Schwingungsenergie überführt werden. Ob und wie weit das letztere geschieht, ist nicht bekannt; deshalb soll die Temperaturabhängigkeit von  $E$  unter der Annahme abgeschätzt werden, daß zu  $E$  nur  $H_{0(2)}$ ,  $A_{E(2)}$  und  $E_s$  beitragen.

Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von Reaktion (1')

$$W = \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^5 = \left( \frac{2}{36} \right)^5 = 5 \cdot 10^{-7},$$

wenn man für  $f$  wegen der Beteiligung von 6 Wasserstoffatomen 6 annimmt.

Aus der spezifischen Wärme ergeben sich folgende Werte für die Schwingungsenergie des Propens:

-78 °C	+25 °C	+100 °C
0,5	1,0	2,0 kcal/Mol

Die Gesamtenergie  $E$  ändert sich in dem untersuchten Temperaturbereich von 33,5 auf 35,0 kcal/Mol; dies bewirkt eine Änderung von  $k_{(3)}$  um den Faktor 6,7.

(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>\*</sup>) ist wegen

$$(n-C_3H_7^*) = \frac{k_{(2)}(C_3H_6)(H)}{k_3 + k_6(C_3H_6)}$$

eine Funktion von  $k_3$ . Da die Temperaturabhängigkeit der Reaktion jedoch in dem Bereich gemessen wurde, in dem die Bildungsgeschwindigkeit des Äthens unabhängig von der Propenkonzentration ist, kann man wegen  $k_3 < k_6(C_3H_6)$  die Abhängigkeit der stationären n-Propylradikalkonzentration von  $k_3$  vernachlässigen.

Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierungsreaktion ( $k_6$ ) liegen keine Messungen vor. Unter der Annahme, daß  $k_6$  temperaturunabhängig ist, beruht die Temperaturabhängigkeit der n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>\*</sup>-Konzentration nur auf der Temperaturabhängigkeit von  $k_2$ . Setzt man  $A_{E(2)} = 1$  kcal/Mol, so nimmt (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) in dem untersuchten Temperaturbereich um den Faktor 3,2 zu.

Nach dieser Abschätzung ändert sich die Bildungsgeschwindigkeit des Äthens insgesamt um den Faktor  $3,2 \cdot 6,7 = 21,4$ . Aus den Versuchen ergibt sich eine Änderung um den Faktor 10. Eine bessere

Übereinstimmung der Werte ist wegen der Unsicherheiten der Größen  $E$ ,  $f$  und  $A_{E(2)}$  nicht zu erwarten. Ohne die genaue Kenntnis von  $f$  ist es nicht möglich, dem ARRHENIUS-Diagramm (Abb. 8) die Aktivierungsenergie zu entnehmen.

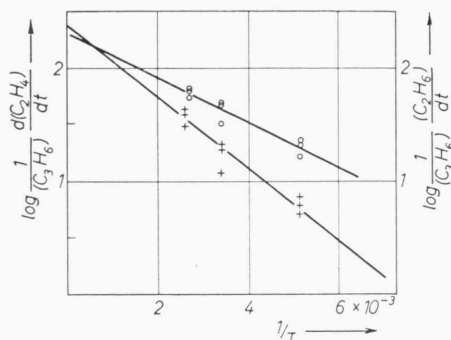


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Bildungsgeschwindigkeit des Äthans (o) und des Äthens (+).

Unter der Annahme, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des Äthans die Reaktion (1) ist, errechnet man aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Äthans für die Reaktion (1) eine Aktivierungsenergie von 0,83 kcal/Mol. Dieser Wert ist als oberer Grenzwert zu betrachten, da auch durch die Folgereaktionen der Reaktion (2) Äthan gebildet werden kann. Dabei ist eine höhere Aktivierungsenergie aufzubringen.

Herrn Dr. H. D. BECKEY danken wir herzlich für die zahlreichen fördernden Diskussionen.