

# Beobachtung von Elementarprozessen an angeregten Molekülen

## III. Cyclohexan, 2. Teil

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 604—607 [1963]; eingegangen am 13. März 1963)

In a previous paper <sup>1</sup> it has been shown that  $C_3:C_3$ ,  $C_4:C_2$ , and  $C_2:C_2:C_2$  cleavages of the ring occur by primary dissociation processes of excited cyclohexane molecules. The percentage portions of the reaction products formed are constant within the different groups of cleavage. They have been explained by simple reaction schemes. Now it will be shown that a regularity exists also between these three different dissociation processes. It is remarkable that the  $C_4:C_2$  and the  $C_2:C_2:C_2$  dissociation processes are coupled and that the three dissociation processes discussed occur with integral intensities.

In einer früheren Arbeit <sup>1</sup> ist darauf hingewiesen worden, daß man primäre Elementarprozesse an angeregten Molekülen nur dann beobachten kann, wenn man die Aufenthaltsdauer der zu untersuchenden Moleküle im Reaktionsraum so klein wählt, daß keine Sekundär- und höheren Prozesse stattfinden. In der erwähnten Arbeit <sup>1</sup> ist eine Anordnung beschrieben, die diese Bedingung erfüllt. Die strömende Untersuchungssubstanz hält sich nur  $1/60$  sec im Reaktionsraum auf, der einen kleinen Ausschnitt der positiven Säule einer Glimmentladung darstellt. Die Anregung der Moleküle erfolgt also durch die langsamen Elektronen der positiven Säule. Da hier positive Ionen in viel geringerer Zahl als Elektronen vorhanden sind, können eventuelle Ionenreaktionen vernachlässigt werden. Einen Beweis dafür, daß mit einer solchen Anordnung primäre Elementarprozesse beobachtet werden, liefert die Konstanz der prozentualen Anteile der  $C_3$ - bzw.  $C_4$ -Reaktionsprodukte in einer Cyclohexanentladung (siehe Abb. 1 bzw. Abb. 2). Da wir also allein mit Primärprozessen zu rechnen haben, entstehen die  $C_3$ -Reaktionsprodukte nur durch eine  $C_3:C_3$ -Trennung und die  $C_4$ -Reaktionsprodukte nur durch eine  $C_4:C_2$ -Trennung des Cyclohexanringes.

Bei diesen Trennungen bilden sich zunächst Radikale mit 2 bzw. 4 freien Valenzelektronen, die sich innermolekular zu den beobachteten Reaktionsprodukten stabilisieren. Dieser innermolekulare Stabilisierungsprozeß wird nur dann ohne Störung vor sich gehen, wenn die Radikale nicht mit den Nachbarmolekülen in Wechselwirkung treten. Die notwendige Stabilisierungszeit — die Lebensdauer des freien

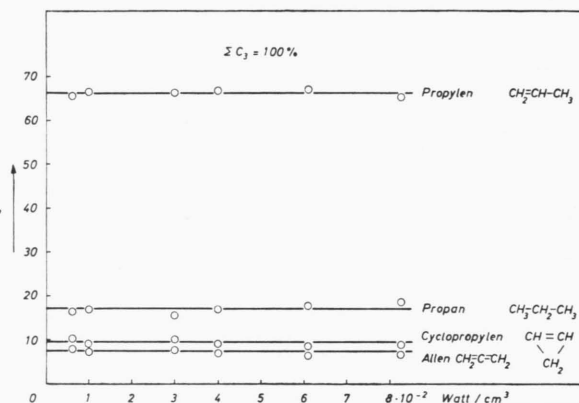


Abb. 1. Die bei der Dissoziation des angeregten Cyclohexans entstandenen  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum.

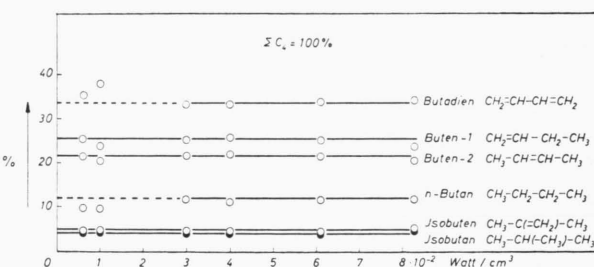


Abb. 2. Die bei der Dissoziation des angeregten Cyclohexans entstandenen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum.

Radikals — muß also kleiner sein als die Stoßzeit zwischen Nachbarmolekülen, die in unseren Versuchen  $10^{-7}$  sec beträgt.

Wie in <sup>1</sup> weiter gezeigt wurde, können die beim Zerfall des angeregten Cyclohexans entstehenden  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe durch einfache Reaktions-

<sup>1</sup> H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, Z. Naturforschg. **17 a**, 670 [1962].



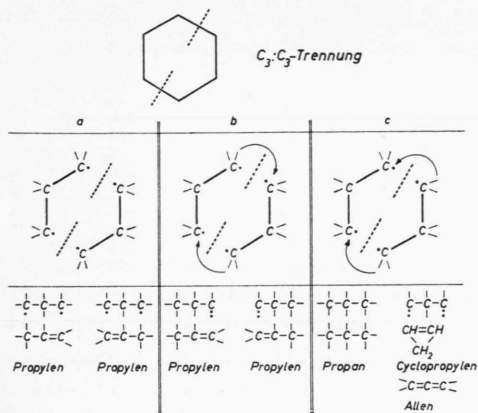


Abb. 3. Reaktionsschema der  $C_3:C_3$ -Trennung des Cyclohexanrings zur Erklärung der beobachteten  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe.

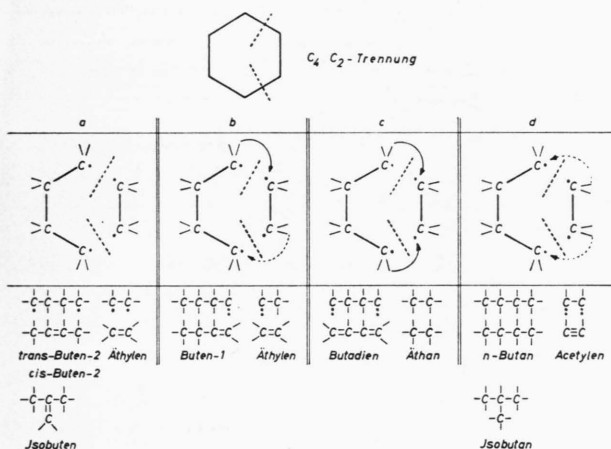


Abb. 4. Reaktionsschema der  $C_4:C_2$ -Trennung des Cyclohexanrings zur Erklärung der beobachteten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe.

schemata (Abb. 3 und Abb. 4) *quantitativ* erklärt werden.

Diese Befunde besagen: Wenn angeregte Cyclohexan-Moleküle einmal in  $C_3$ -Bruchstücke zerfallen, entstehen die verschiedenen  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe immer entsprechend dem Reaktionsschema in Abb. 3 in einem bestimmten festen Verhältnis zueinander (siehe Abb. 1). Das gleiche gilt auch für die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, die beim Zerfall angeregter Cyclohexan-Moleküle in  $C_4$ - und  $C_2$ -Bruchstücke entstehen.

In den bisherigen Betrachtungen handelt es sich um Gesetzmäßigkeiten *innerhalb* der  $C_3:C_3$ - bzw. der  $C_4:C_2$ -Trennung.

Wie bereits in <sup>1</sup> erwähnt wurde, existiert auch noch eine symmetrische Dreiteilung des Cyclohexanrings, der  $C_2:C_2:C_2$ -Trennungsprozeß. Eine Be-

ziehung zwischen diesen drei Trennungsprozessen –  $C_3:C_3$ ,  $C_4:C_2$  und  $C_2:C_2:C_2$  – vermittelt die Abb. 5 (vgl. Abb. 6 in <sup>1</sup>). Auffällig in dieser Darstellung ist, daß die  $C_4:C_2$ -Trennung und die  $C_2:C_2:C_2$ -Trennung unterhalb der Energie von  $4 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup> eine starke Abweichung von dem – bei größeren Energien auftretenden – linearen Verhalten zeigen. Dieses nichtlineare Verhalten der beiden Prozesse bei kleinen Stromdichten, trotz einer Konstanz der prozentualen Anteile der gebildeten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe untereinander, deutet auf eine Störung der Entladung hin, die nur die Trennung des Cyclohexanrings, aber nicht die nachfolgende Stabilisierung der Radikale beeinflusst.

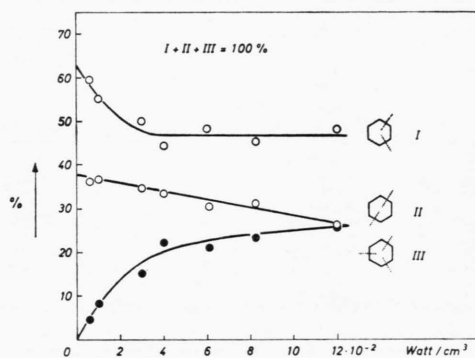


Abb. 5. Darstellung der prozentualen Anteile der drei Trennungsprozesse  $C_3:C_3$ ,  $C_4:C_2$  und  $C_2:C_2:C_2$  des Cyclohexanrings in Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum ( $R_1$ ).

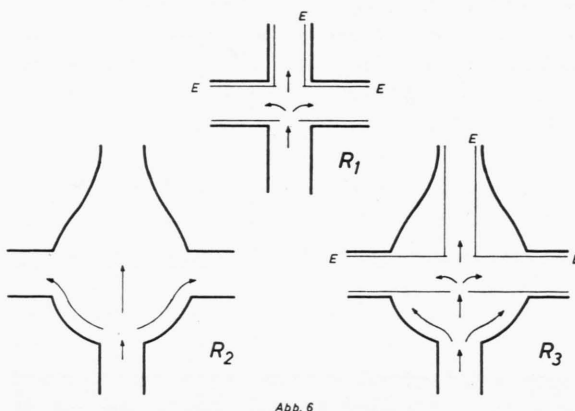


Abb. 6

Abb. 6. Schematische Darstellung der drei benutzten Reaktionsräume.

In der bisherigen Versuchsanordnung ( $R_1$  in Abb. 6) strömt durch eine Öffnung von  $\sim 0,5$  cm<sup>2</sup> die gesamte Untersuchungssubstanz in den Reaktionsraum, der durch eingelegte Quarzrohre (E) begrenzt wird. Infolge des

Abströmens der Substanz in die drei verschiedenen Richtungen entsteht hier ein Druckgefälle, das die Entladung besonders bei kleinen Stromdichten stört. Um diese Störung möglichst klein zu gestalten, wurde jetzt der Reaktionsraum birnenförmig erweitert ( $R_2$  in Abb. 6). Die Untersuchungssubstanz strömt auf diese Weise durch einen Querschnitt von  $\sim 20 \text{ cm}^2$  — im Gegensatz zu  $0,5 \text{ cm}^2$  bei  $R_1$  — in den eigentlichen Reaktionsraum.

Mit dieser Anordnung ergab sich für die prozentualen Anteile der drei Prozesse,  $C_3 : C_3$ ,  $C_4 : C_2$  und  $C_2 : C_2 : C_2$ , die in Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum. Im Gegensatz zu Abb. 5 tritt hier auch bei kleinen Energien

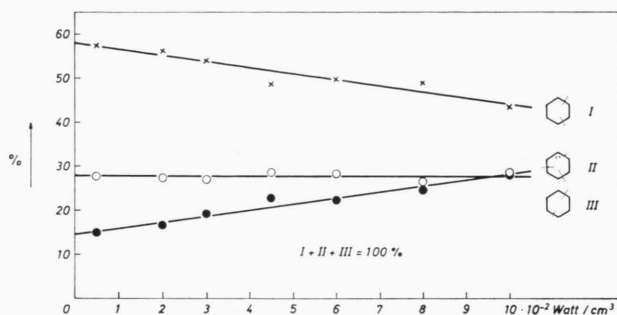


Abb. 7. Darstellung der prozentualen Anteile der drei Trennungsprozesse I, II und III des Cyclohexanringes in Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum  $R_2$  bzw.  $R_3$ .

keine Abweichung von dem linearen Verlauf auf. Daß es sich bei dieser Änderung durch die Volumenvergrößerung ( $R_2$ ) nicht um einen Wandeffekt handelt, ergab sich aus Versuchen mit dem Reaktionsraum  $R_3$ . Hier ist die Entladung wie früher ( $R_1$ ) durch eingelegte Quarzrohre (E) auf den kleineren Raum beschränkt, und trotzdem erhielten wir die gleichen Werte wie mit  $R_2$ . Zu bemerken ist, daß in allen drei Anordnungen der prozentuale Anteil der einzelnen Reaktionsprodukte innerhalb der  $C_3$ - bzw.  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe immer erhalten geblieben ist.

Aus Abb. 7 ist nun zu entnehmen, daß der prozentuale Anteil des  $C_3 : C_3$ -Prozesses (III) unabhängig ist von der Energie im Reaktionsraum. Er beträgt 27,7%. Der  $C_4 : C_2$ -Prozeß (I) und der  $C_2 : C_2 : C_2$ -Prozeß (II) zeigen einen von der Energie linear abhängigen Verlauf. Die Summe der Intensitäten dieser beiden Prozesse I und II ist dagegen von der Energie unabhängig. Dieser Befund deutet auf eine Kopplung der Prozesse I und II hin. Und zwar steigt die  $C_2 : C_2 : C_2$ -Trennung mit zunehmender Energie an, während die  $C_4 : C_2$ -Trennung im gleichen Maße abnimmt. Danach läßt sich

vermuten, daß beide Prozesse von dem gleichen angeregten Zustand des Cyclohexans aus vor sich gehen.

Auf die Energie  $0 \text{ Watt/cm}^2$  extrapoliert, ergeben sich aus Abb. 7 die Werte:

$$\begin{aligned} C_3 : C_3\text{-Trennung} &= 27,7\%, \\ C_4 : C_2\text{-Trennung} &= 57,9\%, \\ C_2 : C_2 : C_2\text{-Trennung} &= 14,4\%. \end{aligned}$$

Betrachtet man die beiden Zweifachtrennungen des Ringes,  $C_3 : C_3$  und  $C_4 : C_2$ , so ergibt sich aus diesen Werten der interessante Befund, daß beide Prozesse mit einer zweifachen C—C-Trennung nicht gleich wahrscheinlich sind, sondern die  $C_4 : C_2$ -Trennung innerhalb der Fehlergrenzen doppelt so stark auftritt wie die  $C_3 : C_3$ -Trennung. Auch die  $C_4 : C_2$ - und die  $C_2 : C_2 : C_2$ -Trennung stehen in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander. Und zwar ist die  $C_4 : C_2$ -Trennung viermal so wahrscheinlich wie die  $C_2 : C_2 : C_2$ -Trennung.

Setzt man die Intensität des  $C_2 : C_2 : C_2$ -Trennungsprozesses gleich 1, so folgt für den  $C_4 : C_2$ -Prozeß die Intensität 4 und für den  $C_3 : C_3$ -Prozeß die Intensität 2. Unter der Annahme, daß die Gesamtintensität der 3 Prozesse gleich 100% ist, ergeben die einzelnen prozentualen Anteile Werte, die in Tab. 1 als theoretische Werte angegeben sind.

		Theor.	Exp.
$C_3 : C_3$	2	28,6%	27,7%
$C_4 : C_2$	4	57,1%	57,9%
$C_2 : C_2 : C_2$	1	14,3%	14,4%

Tab. 1.

Die experimentellen Vergleichswerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den so errechneten Werten überein. Das heißt also, die 3 Trennungsprozesse I, II und III treten mit *ganzzahligen* Gewichten auf.

Der  $C_4 : C_2$ - und der  $C_3 : C_3$ -Trennungsprozeß werden sich, wenn überhaupt, energetisch nur wenig voneinander unterscheiden. Die Ursache für die ganzzahligen Intensitäten der Trennungsprozesse ist also kaum energetisch zu erklären.

Die Beobachtung von Gesetzmäßigkeiten bei primären Dissoziationsprozessen angeregter Moleküle erfolgte hier in der Gasphase. Diese Untersuchungen sind aber auch in der flüssigen Phase möglich, wenn man dafür sorgt, daß die zu untersuchenden Mole-

küle nur kurzzeitig der anregenden Energie ausgesetzt werden.

Untersuchungen in der flüssigen Phase werden zur Zeit durchgeführt. Die Energiezufuhr erfolgt hier durch Lichteinstrahlung. Und zwar strömt ein Flüssigkeitsfilm an dem Fenster einer geeigneten Lichtquelle vorbei.

In der flüssigen Phase ist die Stoßzeit zwischen Nachbarmolekülen sehr viel kleiner als in der Gas-

phase, so daß Wechselwirkungen zwischen den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen und den umgebenden Molekülen auftreten werden. Ein Vergleich der in der Gasphase und in der flüssigen Phase erhaltenen Resultate wird dann Auskunft über die Art dieser Wechselwirkung geben.

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

## Quantentheorie chemischer Reaktionen

Von LUDWIG HOFACKER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **18 a**, 607—619 [1963]; eingegangen am 10. Januar 1963)

Die Quantentheorie der chemischen Elementarprozesse läßt sich mittels eines geeignet gewählten, vollständigen Funktionssystems besonders einfach darstellen. Die Quantentheorie eines reagierenden Gases, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, wird in ihren wesentlichen Zügen entwickelt, um einen kritischen und expliziten Aufbau der Theorie des Übergangszustandes zu ermöglichen. Ein Operator der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert und Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bildung der Spur dieses Operators mit einer Dichtematrix hergeleitet.

Eine Theorie der chemischen Kinetik, die auf den Prinzipien der statistischen Mechanik beruht, muß von reversiblen mechanischen oder quantenmechanischen Bewegungsgleichungen ausgehen. Das Problem ihrer Lösung steht daher bei allen die theoretische Reaktionskinetik betreffenden Fragen in irgendeiner Form im Vordergrund.

Auf den mechanischen Bewegungsgleichungen für die Atome eines einzelnen reagierenden Systems und der Voraussetzung der Nähe des chemischen Gleichgewichts beruhen die EYRINGSche Theorie des Übergangszustandes<sup>1</sup> und die SLATERSche Theorie<sup>2</sup> unimolekularer Reaktionen ebenso wie die verschiedenen Stoßansätze<sup>3</sup> oder die CHRISTIANSENSche Theorie der innermolekularen Diffusion<sup>4</sup>. In diesen modellartigen Beschreibungen des Ablaufs chemischer Reaktionen ist in unterschiedlicher Weise versucht worden, die notwendigerweise ungenaue Kenntnis der mechanischen Bewegungsgleichungen und ihrer Lösungen durch Mittelungsprozesse auszugleichen.

Die Theorie des Übergangszustandes in ihrer ur-

sprünglichen Form, für viele Betrachtungen noch immer unentbehrlich, vereinfacht die Mechanik des Reaktionsprozesses zu einem eindimensionalen Problem, der Bewegung eines Systempunktes auf dem Reaktionsweg. Der dynamische Parameter der „Reaktionskoordinaten“ soll einen Mittelwert für die Gesamtheit der einer bestimmten Reaktion entsprechenden mechanischen Bahnen repräsentieren. Die Zahl der pro Zeiteinheit reagierenden Molekeln entspricht dann dem Strom von Systempunkten, die in einer bestimmten Richtung auf der Reaktionskoordinaten den Aktivierungssattel zwischen Reaktanden und Reaktionsprodukten überschreiten. Ein nicht ganz befriedigender Zug dieser Theorie ist die Annahme der Existenz eines „aktivierten Komplexes“, der sich im Gleichgewicht sowohl mit den Reaktanden wie auch mit den Reaktionsprodukten befinden soll. Gleichgewicht besteht zwar für alle Bildpunkte, welche auf der vieldimensionalen Hyperfläche der potentiellen Energie des Systems den Sattel überschreiten<sup>5</sup>, doch läßt sich dies nicht ohne weiteres

<sup>1</sup> H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, J. Wiley, New York 1944, S. 299. — H. EYRING, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 [1935].

<sup>2</sup> N. B. SLATER, *Theory of Unimolecular Reactions*, Cornell, New York 1959.

<sup>3</sup> C. S. WANG-CHANG u. G. E. UHLENBECK, *Transport Phenomena in Polyatomic Molecules*, University of Michigan Publication CM-681, 1951. — J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS

u. R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley, New York 1954, S. 501. — M. A. ELIASON u. J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Phys.* **30**, 1426 [1959]. — J. ROSS u. P. MAZUR, *J. Chem. Phys.* **35**, 19 [1961].

<sup>4</sup> J. A. CHRISTIANSEN, *Z. phys. Chem.* **B 33**, 145 [1936].

<sup>5</sup> W. JOST, *Z. phys. Chem. N.F.* **25**, 175 [1959]; *Handbuch der Katalyse* Bd. 1, Verlag Springer, Wien 1941, S. 64.