

# Beobachtung von Elementarprozessen an angeregten Molekülen

## IV. Über Verhältnisse ganzer kleiner Zahlen bei Dissoziationsprozessen von n-Butan

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 771—776 [1964]; eingegangen am 15. Oktober 1963)

Primary dissociation processes have been investigated on "isolated" excited n-butane. The excitation of the molecules results from electron impact in a glow discharge. The investigations yielded the following results:

1. Formation of new stable substances by rupture of one or two C—C-bonds and the following transfer of H-atoms (intramolecular disproportionation).
2. These dissociation products can be explained quantitatively by a simple reaction scheme.
3. The observation of ratios of small *whole* numbers between analogous dissociation processes is taken as a basic for this reaction scheme.
4. These ratios are not identical for alternating current (A.C.) and for direct current (D.C.) glow discharges. A discontinuous variation is observed.
5. In spite of the different results for A.C. and D.C. discharges both results can be explained quantitatively by *one* reaction scheme.
6. According to this reaction scheme, a single excitation of the molecule is followed by the rupture of two C—C-bonds successively.

These results indicate that the general appearance of ratios with small *whole* numbers and their discontinuous variation is a specific property of the molecular field.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Dissoziationsvorgänge organischer Moleküle zu bekommen, sind gewisse experimentelle Voraussetzungen notwendig:

1. Die dem zu untersuchenden Molekül zugeführte Energie muß unterhalb der Ionisierungsenergie des Moleküls liegen, damit nur neutrale angeregte Moleküle vorliegen. Bei höheren Energien kämen noch die Dissoziationsprozesse von Molekülonen hinzu, die das Gesamtbild komplizierter gestalten würden.
2. Man muß dafür sorgen, daß die zu untersuchenden Moleküle, nicht aber die entstandenen Dissoziationsprodukte Energie aufnehmen. Sekundär- und höhere Prozesse müssen also ausgeschlossen werden.
3. Zur Beobachtung der ungestörten Dissoziationsprozesse sind Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen zu vermeiden.

Diese Voraussetzungen haben sich mit einer Apparatur verwirklichen lassen, die in früheren Arbeiten<sup>1-3</sup> beschrieben worden ist. Sie besteht im wesentlichen aus einem Entladungsrohr.

Die Anregung der neutralen Moleküle erfolgt durch Elektronenstoß in der positiven Säule einer Glimmentladung. Dissoziationsprozesse von Molekülonen kommen hier praktisch nicht vor. Die Elektronenenergien betragen in der positiven Säule einige eV. Sie bewirken im wesentlichen eine Besetzung des 1. Anregungszustandes und eine schwächere Besetzung der höheren Anregungszustände der zu untersuchenden Moleküle. Um nur primäre Dissoziationsprozesse zu beobachten, läßt man die Substanz kontinuierlich durch den Reaktionsraum strömen. Die neugebildeten Substanzen werden gemeinsam mit den Muttermolekülen in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß ausgefroren und anschließend im Gaschromatographen quantitativ untersucht.

Der Druck im Reaktionsraum beträgt 1–2 mm Hg. Daraus ergibt sich für die Moleküle als Zeit zwischen zwei Zusammenstößen etwa  $10^{-7}$  sec. Für alle Dissoziationsprozesse, die in einer kürzeren Zeit als  $10^{-8}$  sec ablaufen, kann das Molekül als *isoliert* betrachtet werden. Wie später gezeigt wird, folgt aus den Resultaten, daß die Zeiten für die Dissoziationsprozesse kleiner sind als die Stoßzeit zwischen zwei Molekülen.

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

<sup>2</sup> H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, Z. Naturforschg. **18 a**, 15 [1963].

<sup>3</sup> H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, Z. Naturforschg. **18 a**, 604 [1963].



Bei unseren bisherigen Untersuchungen wurde die Entladungsröhre mit *Wechselstrom* (50 Hz) betrieben. In der vorliegenden Arbeit werden mit *Gleichstrom* erhaltene Ergebnisse mitgeteilt. Es wird zunächst n-Butan untersucht, und zwar werden die prozentualen Anteile der entstandenen C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe bestimmt<sup>2</sup>. Der auch auftretende stabile C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoff (Methan) kann nicht quantitativ bestimmt werden, weil die Reaktionsprodukte mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert werden und Methan bei dieser Temperatur noch einen merklichen Dampfdruck ( $\sim 2$  mm Hg) besitzt. Höhere Kohlenwasserstoffe ( $> C_4$ ), die aus Aufbauprozessen hervorgehen, bleiben unberücksichtigt.

In Abb. 1 ist zunächst die Propan-Ausbeute als prozentualer Anteil der C<sub>3</sub>-Produkte in Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum aufgetragen. Im linken Teil der Abbildung ist das frühere Resultat für Wechselstrom zum Vergleich angegeben.

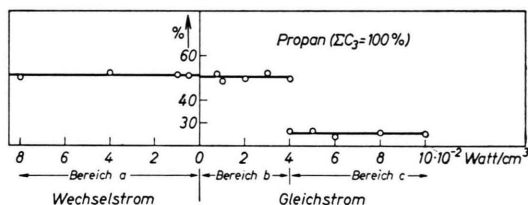


Abb. 1. Menge des bei der Dissoziation des angeregten n-Butans entstehenden Propans im Vergleich zu allen C<sub>3</sub>-Produkten in Abhängigkeit von der Stromart und von der Energie im Reaktionsraum.

Sowohl für Wechselstrom als auch für Gleichstrom gibt es Energiebereiche, in denen der Propananteil an den C<sub>3</sub>-Zerfallsprodukten konstant ist. Wie früher<sup>2</sup> bereits gezeigt wurde, ist diese Konstanz ein Beweis dafür, daß die beobachteten Dissoziationsprodukte durch *primäre* Elementarprozesse gebildet werden. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Gleich- und Wechselstrom besteht aber darin, daß bei *Wechselstrom* im gesamten untersuchten Energiebereich a:  $(0,5 - 8) \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup> nur *ein* konstanter Wert für den Propananteil (51,2%) gemessen wurde, während beim Gleichstrom *zwei* konstante Werte für den Propananteil gefunden werden, nämlich 50,4% im Energiebereich b ( $\leq 4 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup>) und 25% im Energiebereich c [ $(4 - 10) \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup>]. An der kritischen Übergangsstelle bei  $4 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup> werden Werte beobachtet, die einmal bei 50% und einmal bei 25% liegen. *Zwischenwerte werden nicht gefunden.* Bemerkenswert

ist, daß die beiden Propananteile bei Gleichstrom sich wie 2 : 1 verhalten. Eine sprunghafte Änderung läßt sich auch bei den beobachteten C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen nachweisen.

In Abb. 2 sind alle experimentellen Befunde am n-Butan wiedergegeben, und zwar sind die prozentualen Anteile der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe,  $\Sigma(C_2 + C_3) = 100\%$ , in Abhängigkeit von der Ener-

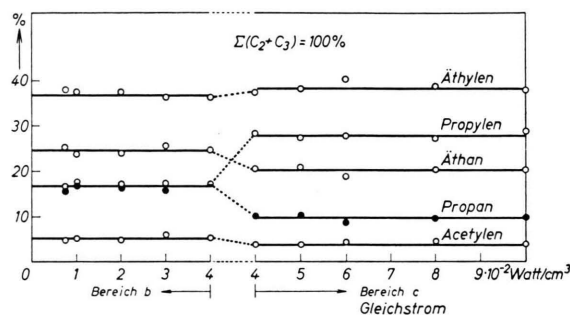


Abb. 2. Die bei der Dissoziation des angeregten n-Butans entstehenden C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum.

gie im Reaktionsraum aufgetragen. Auch hier sieht man wie in Abb. 1 für alle C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Bruchstücke die Konstanz der prozentualen Anteile bis auf die Sprungstelle bei  $4 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm<sup>3</sup>. Die aus Abb. 2 sich ergebenden Mittelwerte sind in Tab. 1 den

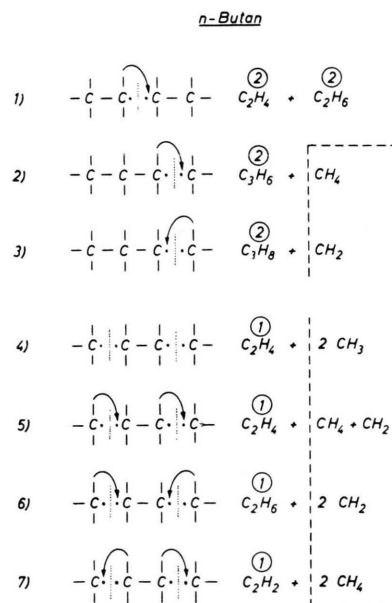


Abb. 3. Bisheriges Reaktionsschema zur quantitativen Deutung der beobachteten C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Dissoziationsprodukte des angeregten n-Butans bei Wechselstromuntersuchungen.

früheren Wechselstrombefunden gegenübergestellt. Diese Wechselstromwerte konnten durch ein einfaches Reaktionsschema (Abb. 3) quantitativ erklärt werden<sup>2</sup>. Es fragt sich nun, ob auch für die Gleichstromergebnisse ein analoges Dissoziationsschema angegeben werden kann, das eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt.

Den bisher vorgeschlagenen Reaktionsschemata für die Dissoziationsprozesse angeregter organischer Moleküle liegt folgender Mechanismus zugrunde:

Die durch C—C-Trennungen entstehenden Radikale mit mehr als einem C-Atom stabilisieren sich bei der Entstehung durch H-Wanderung im Molekül (innermolekulare Disproportionierung).

Die durch innermolekulare Disproportionierung entstandenen Stoffe stehen im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen zueinander. Darüber hinaus werden auch für Prozesse mit einfacher und zweifacher C—C-Trennung ganzzahlige Verhältnisse beobachtet. Energetisch ist die Trennung *zweier* C—C-Bindungen in einem Primärprozeß möglich, weil der 1. Anregungszustand des n-Butans bei  $\sim 1500 \text{ \AA}$  liegt, entsprechend einer Energie von  $\sim 190 \text{ kcal}$ . Damit ergeben sich 7 Prozesse, die in Abb. 3 wiedergegeben sind. Eine andere Bildung von  $C_2$ - und  $C_3$ -Kohlenwasserstoffen durch Primärprozesse am n-Butan ist nicht möglich. Die schematische Darstellung der 4 Prozesse mit zwei C—C-Trennungen (4–7) bringt nur zum Ausdruck, daß diese Prozesse jeweils durch einmalige Energieaufnahme ablaufen. Sie gibt aber noch keine Auskunft darüber, ob die beiden C—C-Trennungen gleichzeitig oder nacheinander stattfinden.

Wie weiter unten auf Grund der Gleichstromergebnisse gezeigt wird, kann man noch eine andere Darstellung für die Dissoziationsprozesse mit zwei C—C-Trennungen geben. Nimmt man bei diesen Prozessen vor der zweiten C—C-Trennung intermediär ein  $C_3$ -Bruchstück an, so ergibt sich das in Abb. 4 dargestellte Dissoziationsschema. Auch hier treten 7 verschiedene Prozesse auf, die unter Annahme der gleichen Gewichte wie in Abb. 3 für Wechselstrom die gleichen errechneten Werte liefern wie die Prozesse 1–7 in Abb. 3. Es wird sich zeigen, daß die zweite Darstellung (Abb. 4) nicht nur die Wechselstrom-, sondern auch die Gleichstromresultate auf einfache Weise quantitativ erklärt. Zur Ermittlung der relativen Gewichte der einzelnen Zerfallsprozesse gehen wir aus von den experimentellen Befunden für Propan und Propylen, da beide je-

weils nur aus *einem* Prozeß mit einer C—C-Trennung entstehen. Beim Wechselstrom und Gleichstrom (Bereich b) ist das Verhältnis von Propylen zu Propan innerhalb der Fehlergrenzen (ca. 5%) gleich 1 (siehe Tab. 1). Das heißt, die unterschiedliche H-Wanderung (Prozeß 1 und 2 in Abb. 4) ist in beiden Fällen gleichwahrscheinlich.

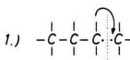


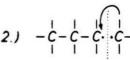


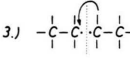
erste C-C-Trennung	zweite C-C-Trennung
1.)  $C_3H_6 + CH_4$	1a.)  $C_2H_2 + CH_4$ 1b.)  $C_2H_4 + CH_2$
2.)  $C_3H_6 + CH_2$	2a.)  $C_2H_4 + CH_4$ 2b.)  $C_2H_6 + CH_2$
3.)  $C_2H_6 + C_2H_4$	

Abb. 4. Reaktionsschema zur quantitativen Deutung der beobachteten  $C_2$ - und  $C_3$ -Dissoziationsprodukte des angeregten n-Butans bei Wechselstrom- und Gleichstromuntersuchungen.

Das Gewicht für die Prozesse mit zwei C—C-Trennungen ergibt sich bei den Wechselstromuntersuchungen<sup>2</sup> aus dem Prozeß 1a (Abb. 4), in dem Acetylen entsteht. Da Acetylen nur in diesem einen Prozeß auftritt, so folgt aus den Befunden der Tab. 1, daß die Prozesse mit *einer* C—C-Trennung doppelt so häufig auftreten wie die Prozesse mit *zwei* C—C-Trennungen. Wenn man für alle Prozesse mit zweifacher C—C-Trennung das Gewicht gleich 1 und für alle Prozesse mit *einer* C—C-Trennung das Gewicht gleich 2 setzt (Spalte 1, Tab. 2), so errechnen sich Werte (nachfolgend immer als theoretische Werte bezeichnet), die in Tab. 3 den experimentellen Befunden gegenübergestellt sind. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten zeigt, daß diese Gewichtsbestimmungen richtig sind.

### Gleichstromergebnisse (Bereich b)

Im Bereich b der Gleichstromuntersuchungen ist das Verhältnis von Propylen zu Propan innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 5% auch gleich 1. Also ist auch hier die unterschiedliche H-Wanderung gleichwahrscheinlich.

		Wechselstrom <sup>2</sup> (Bereich a) Exp. (%)	Gleichstrom		
			(Bereich b) Exp. (%)	(Bereich c) Exp. (%)	
C <sub>2</sub>	Acetylen	7,7	5,2	3,9	$\Sigma(C_2 + C_3)$ = 100%
	Äthylen	33,3	36,8	38,5	
	Äthan	26,2	24,6	20,1	
C <sub>3</sub>	Propylen	16,0	16,5	27,9	
	Propan	16,8	16,9	9,6	
	Propan	51,2	50,4	25,5	$\Sigma C_3 = 100\%$

Tab. 1. Primäre Dissoziationsprodukte des angeregten n-Butans. Bereich a:  $0-8 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>3</sup>, b:  $0-4 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>3</sup>, c:  $4-10 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>3</sup>.

		Relative Häufigkeiten der Prozesse		
Prozeß	Bruchstück	Wechselstrom Bereich a	Gleichstrom Bereich b	Bereich c
1.	Propylen	2	2	4,5
2.	Propan	2	2	1,5
3.	Äthylen u. Äthan	2	2	3,0
1a.	Acetylen	1	0,66 1,33 ] 1:2	0,60
1b.	Äthylen	1		2,40
2a.	Äthylen	1	1	0,75
2b.	Äthan	1	1	0,25

Tab. 2. Relative Häufigkeiten der einzelnen primären Dissoziationsprozesse des angeregten n-Butans. Bereich a, b, c wie bei Tab. 1.

		Wechselstrom Bereich a		Gleichstrom Bereich b		Gleichstrom Bereich c		
		Theor. (%)	Exp. (%)	Theor. (%)	Exp. (%)	Theor. (%)	Exp. (%)	
C <sub>2</sub>	Acetylen	8,3	7,7	5,56	5,2	3,7	3,9	$\Sigma(C_2 + C_3)$ = 100%
	Äthylen	33,3	33,3	36,1	36,8	38,4	38,5	
	Äthan	25,0	26,2	25,0	24,6	20,3	20,1	
C <sub>3</sub>	Propylen	16,6	16,0	16,6	16,5	28,2	27,9	
	Propan	16,6	16,8	16,6	16,9	9,4	9,6	
	$\Sigma C_2$	66,6	67,2	66,6	66,6	62,4	62,5	
	$\Sigma C_3$	33,3	32,8	33,3	33,4	37,6	37,5	

Tab. 3. Gegenüberstellung der beobachteten und der aus dem Reaktionsschema (Abb. 4) sich ergebenden prozentualen Anteile der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Dissoziationsprodukte. Bereich a, b, c wie bei Tab. 1.  $\Sigma(C_2 + C_3) = 100\%$ .

Da die prozentualen Anteile von  $\Sigma C_2$  und  $\Sigma C_3$ ,  $\Sigma(C_2 + C_3) = 100\%$ , gegenüber den Wechselstromwerten (Tab. 3) sich nicht geändert haben, so müssen sich für Gleichstrom im Bereich b die Gewichte der Prozesse mit einer C—C-Trennung von denen der Prozesse mit zwei C—C-Trennungen um den Faktor 2 unterscheiden. Ein Vergleich der experimentellen Befunde von Gleichstrom (Bereich b) und Wechselstrom in Tab. 3 zeigt, daß sich innerhalb der Fehlergrenzen nur die Äthylen- und Acetylen-

werte unterscheiden, wobei jedoch die Summen der prozentualen Anteile von Äthylen und Acetylen konstant geblieben sind (Wechselstrom: 41,0% bzw. Gleichstrom (b): 42,0%). Das heißt, Äthylen hat im gleichen Sinne zugenommen wie das Acetylen abgenommen hat. Eine Kopplung zwischen Äthylen und Acetylen besteht aber nach Abb. 4 nur in den Prozessen 1 a und 1 b.

Da nach dem Experiment Propan/Acetylen = 3 und das relative Gewicht für Propan gleich 2 ist,



so ergibt sich für das relative Gewicht des Acetylen-Prozesses (1 a in Abb. 4) der Wert 0,66 ( $2/x = 3$ ;  $x = 0,66$ ). Da andererseits das relative Gewicht der Prozesse  $1a + 1b = 2$  ist, folgt für 1 b (Äthylen) das relative Gewicht 1,33, d. h. die relativen Gewichte der Prozesse 1 a und 1 b verhalten sich wie 1 : 2. Die aus diesen relativen Häufigkeiten (Tab. 2 Gleichstrom, Bereich b) errechneten Werte sind in Tab. 3 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung der entsprechenden Werte beweist die Richtigkeit der für die 7 Primärprozesse (Abb. 4) angenommenen relativen Gewichte.

Die Gleichstromergebnisse für den Bereich b sind zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch mit den Wechselstromresultaten. Sie unterscheiden sich in den zusammengehörigen Prozessen 1 a und 1 b (Abb. 4). Die beim Wechselstrom bestehende Gleichwahrscheinlichkeit zwischen den unterschiedlichen H-Wanderungen ändert sich beim Gleichstrom (Bereich b) derart, daß der Prozeß der H-Wanderung in das ungesättigte Bruchstück (1 b) doppelt so wahrscheinlich ist wie der Prozeß der H-Wanderung aus dem ungesättigten Bruchstück (1 a).

### Gleichstromergebnisse (Bereich c)

Für Wechselstrom und Gleichstrom (Bereich b) sind die Mittelwerte für  $\Sigma C_2 = 66,9\%$  und für  $\Sigma C_3 = 33,1\%$ . Im Gegensatz zu diesen Befunden ergeben sich für Gleichstrom (Bereich c) die entsprechenden Werte zu 62,5% und 37,5% (Tab. 3). Der Dissoziationsvorgang muß also anders verlaufen als bei Wechselstrom und Gleichstrom im Bereich b. Da nun der prozentuale Anteil von  $\Sigma C_3$ , der ja aus Prozessen mit einer C – C-Trennung hervorgeht, von 33,1% auf 37,5% angewachsen ist, muß sich das Verhältnis der Gewichte von Prozessen mit einer C – C-Trennung zu Prozessen mit zwei C – C-Trennungen geändert haben. Dieses Verhältnis war bisher 2 : 1. Da wir bisher nur ganzzahlige Änderungen der relativen Gewichte beobachtet haben, liegt es nahe, von 2 : 1 zu dem nächstgrößeren Verhältnis 3 : 1 überzugehen. Es wird sich zeigen, daß die Experimente diese Annahme bestätigen.

Im Gegensatz zu den bisherigen Befunden folgt aus den experimentellen Resultaten für das Verhältnis von Propylen zu Propan innerhalb der Fehlergrenzen jetzt auch nicht 1 : 1, sondern 3 : 1 (Tab. 1). Statt der bisherigen Gleichwahrscheinlichkeit der un-

terschiedlichen H-Wanderungen in Prozeß 1 und Prozeß 2 (Abb. 4) ergibt sich jetzt, daß die H-Wanderung aus einem größeren Bruchstück in ein kleineres Bruchstück dreimal wahrscheinlicher ist als die umgekehrte H-Wanderung.

Das Schema der Abb. 4 zeigt, daß die Prozesse 1 a und 1 b aus 1, und 2 a und 2 b aus 2 hervorgehen. Da die Prozesse 1 und 2 sich wie 3 : 1 verhalten, liegt es nahe, auch für die Gewichte der Prozesse  $1a + 1b$  und  $2a + 2b$  das Verhältnis 3 : 1 (Tab. 2) anzusetzen.

In den Prozessen 2 a und 2 b finden analoge C – C-Trennungen und H-Wanderungen wie in Prozeß 1 und 2 statt, so daß man zunächst auch hier für 2 a zu 2 b das Verhältnis 3 : 1 einführt. Aus dem Verhältnis des Prozesses mit einer C – C-Trennung zu dem mit zwei C – C-Trennungen von 3 : 1 erhält man für den einzelnen Prozeß mit einfacher C – C-Trennung im Mittel das relative Gewicht 3, wenn man für das relative Gewicht der Prozesse mit zweifacher C – C-Trennung im Mittel den Wert 1 ansetzt.

Da die Prozesse 1 + 2 das Gewicht 6 haben und Propylen/Propan = 3 ist, so ergibt sich für Prozeß 1 (Propylen) eine relative Häufigkeit von 4,5 und für Prozeß 2 (Propan) 1,5. Für die 4 Prozesse mit zweifacher C – C-Trennung ist das Gesamtgewicht 4. Aus  $(1a + 1b)/(2a + 2b) = 3$  folgt für die Prozesse  $1a + 1b$  das Gewicht 3 und für  $2a + 2b$  das Gewicht 1. Da  $2a/2b = 3$  angesetzt wurde, ergibt sich für 2 a das relative Gewicht 0,75 und für 2 b 0,25.

Aus dem experimentellen Verhältnis (Tab. 3) von Propan/Acetylen =  $9,6/3,9 = 2,46$  (also innerhalb der Fehlergrenze 2,5) und dem relativen Gewicht des Propanes von 1,5 (Tab. 2) errechnet man für Acetylen das relative Gewicht von 0,60. Daraus ergibt sich für den Prozeß 1 b der Wert 2,40 und damit  $1a/1b = 1 : 4$ .

Mit diesen Gewichten (Tab. 2) und  $\Sigma(C_2 + C_3) = 100\%$  errechnet man bei Gleichstrom (Bereich c) für die einzelnen  $C_2$ - und  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe und für  $\Sigma C_2$  bzw.  $\Sigma C_3$  Werte, die in Tab. 3 den experimentellen Befunden gegenübergestellt sind. Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden Wertegruppen bestätigt die Richtigkeit des Dissoziationschemas (Abb. 4), das den Betrachtungen zugrunde liegt.

Im vorliegenden Fall zeigt sich, daß das Verhältnis 3 : 1 nicht nur zwischen den Prozessen mit ein-

facher und zweifacher C – C-Trennung, sondern auch für die unterschiedliche H-Wanderung innerhalb der Prozesse mit einfacher bzw. zweifacher C – C-Trennung gilt.

Aus Tab. 2 und Abb. 4 läßt sich weiter entnehmen, daß für Gleichstrom die Unterschiedlichkeit der H-Wanderung noch davon abhängt, ob man gesättigte oder ungesättigte Moleküle betrachtet. Während sich die Gewichte der unterschiedlichen H-Wanderungen in den gesättigten Molekülen (2 a und 2 b; Abb. 4) wie 1 : 1 bzw. 3 : 1 (Bereich b bzw. c; Tab. 2) verhalten, sind bei den ungesättigten Molekülen (1 a und 1 b; Abb. 4) die entsprechenden Verhältnisse 1 : 2 bzw. 1 : 4 (Tab. 2).

Die von uns gefundenen Unterschiede zwischen den Wechselstrom- und Gleichstromergebnissen einerseits und zwischen den beiden Bereichen innerhalb des Gleichstroms andererseits erfordern noch weitere Experimente. So muß zunächst der Frequenzeinfluß untersucht werden, was bisher aus technischen Gründen nicht möglich war. Weitere Aufschlüsse dürften auch Photolyse-Versuche geben, bei denen die Dissoziationsvorgänge ohne elektrische Entladungen vor sich gehen. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

### Schlußfolgerungen

Trotz der unterschiedlichen Ergebnisse für Wechselstrom und für die beiden Bereiche des Gleichstroms lassen sich die Resultate durch ein und dasselbe Dissoziationsschema (Abb. 4) quantitativ erklären. Der diesem Schema zugrunde liegende Me-

chanismus scheint also allgemeingültig zu sein. Den Dissoziationsvorgang hat man sich dann derart vorzustellen, daß im angeregten Molekül C – C-Trennungen und anschließend H-Wanderungen (innermolekulare Disproportionierung) stattfinden, die zur Stabilisierung der entstandenen Radikale führen.

Hervorzuheben ist:

1. die *Ganzzahligkeit der Gewichte* für die Prozesse mit einfacher und zweifacher C – C-Trennung und
2. das Auftreten von *kleinen ganzzahligen Verhältnissen* bei den sich anschließenden innermolekularen Disproportionierungsprozessen.

Die Untersuchungen mit Gleichstrom ergeben noch einen weiteren Einblick in den Dissoziationsmechanismus. Und zwar folgt aus dem durch die Experimente bestätigten Reaktionsschema (Abb. 4), daß bei den Primärprozessen mit zweifacher C – C-Trennung, bei *einmaliger* Energieaufnahme des Moleküls die beiden C – C-Trennungen nicht gleichzeitig, sondern *nacheinander* verlaufen.

Was den zeitlichen Ablauf eines geschlossenen Dissoziationsprozesses anbetrifft, so folgt aus der Tatsache, daß zur quantitativen Erklärung der Dissoziationsprodukte keine intermolekularen Wechselwirkungen angenommen werden müssen, für den Trennungsprozeß und den anschließenden Stabilisierungsprozeß eine Zeit kleiner als  $10^{-7}$  sec.

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