

Photolyse des Äthylens im Bereich 147–193 nm

P. POTZINGER, L. C. GLASGOW und G. VON BÜNAU

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim (Ruhr)

(Z. Naturforsch. 27 a, 628–638 [1972]; eingegangen am 27. Dezember 1971)

Ethylene Photolysis at 147–193 nm

Ethylene photolysis was investigated at 147, 163, 185 and 193 nm. The following three primary processes were observed at all wavelengths



(1) was independent of all experimental parameters tested: temperature, pressure, wavelength, scavenger, and light intensity. (2) decreases with increasing pressure and increases with increasing photon energy. (3) shows almost no pressure dependence at 185 nm and decreases in importance with increasing photon energy. A kinetic analysis shows that participation of at least three different states of ethylene must be invoked to explain the results. A tentative correlation of these states with the spectroscopic states of ethylene is given.

Einleitung

Da Äthylen erst bei Wellenlängen unterhalb von 200 nm merklich absorbiert, war es zuerst die sensibilisierte Äthylenphotolyse, und zwar insbesondere die quecksilbersensibilisierte¹, die von mehreren Arbeitsgruppen sehr eingehend untersucht wurde und nun auch schon weitgehend im Detail verstanden wird². In den letzten Jahren wurde jedoch eine ganze Reihe monochromatischer Lichtquellen für das Vakuum-UV-Gebiet zugänglich³, und damit erfuhr auch die direkte Photolyse von Substanzklassen, die nur in diesem Wellenlängengebiet absorbieren, einen großen Aufschwung⁴.

SAUER und DORFMAN⁵ fanden bei der Bestrahlung von Äthylen mit der Xenon-Resonanzlinie (147 nm), daß neben molekularer Wasserstoffeliminierung auch atomare Wasserstoffabspaltung als photochemischer Primärprozeß auftritt. OKABE und McNESBY⁶ konnten unter Verwendung verschieden deuterierter Äthylene zeigen, daß die molekulare H₂-Abspaltung nur zu ungefähr 40% unter 1,2-Eliminierung und gleichzeitiger Bildung von Acetylen abläuft; überwiegend erfolgt Abspaltung von demselben C-Atom unter Ausbildung von Vinyliden, das dann zu Acetylen isomerisiert. Ebenso findet bei der atomaren Wasserstoffabspaltung sowohl 1,1- als auch 1,2-Eliminierung von jeweils 2H-Atomen statt. Es konnte ferner gezeigt werden, daß im an-

geregten Zustand eine Drehung um die C-C-Bindung möglich ist. Diese Ergebnisse waren unabhängig von der untersuchten Wellenlänge (Kr-, Xe-, Hg-Resonanzlinien). BACK und GRIFFITHS⁷ berichteten über die Blitzlichtphotolyse des Äthylens, bei der polychromatisch zwischen 155 nm und Absorptionsbeginn eingestrahlt wurde. Neben den schon bei kleineren Wellenlängen gefundenen Primärprozessen konnte hier eine in geringem Maße ablaufende Eliminierung von nur einem H-Atom (unter Bildung eines schwingungsangeregten Vinylradikals) nachgewiesen werden. Zwei Arbeitsgruppen^{8,9} schlugen die Bestimmung der Quantenausbeute von H₂ bei 185 nm als Aktinometer vor, kamen dabei aber zu verschiedenen, voneinander stark abweichenden Werten.

Obwohl das Absorptionsspektrum des Äthylens in dem hier interessierenden Bereich schon relativ gut verstanden wird¹⁰, ist es wegen des fast vollständigen Fehlens von Quantenausbeutedaten und deren Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Wellenlänge, Druck, Temperatur etc. nicht möglich, die für die photochemischen Primärprozesse verantwortlichen Zustände mit spektroskopischen Zuständen zu korrelieren.

Die vorliegende Arbeit ist daher ein Versuch, aus den bei drei verschiedenen Wellenlängen bestimmten Quantenausbeuten der Äthylenphotolyse und deren Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern erste Informationen über die Zustände zu gewinnen, die für das photochemische Verhalten im ersten Absorptionsgebiet verantwortlich sind.

Sonderdruckanforderungen an: Dr. P. POTZINGER, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, 4330 Mülheim a.d. Ruhr, Stiftstraße 34–36.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Experimenteller Teil

Zur Durchführung der Untersuchungen stand eine Quecksilber- und fettfreie Vakuum-Apparatur zur Verfügung. Spektroskopische Messungen wurden mit einem 0,5 m Gitter-Spektrographen ausgeführt (McPherson Modell 235). Die gaschromatographische Prüfung ergab, daß die Reinheit der verwendeten Gase größer als 99,99% war (bezüglich aller weiteren experimentellen Einzelheiten vgl. ¹¹).

Photolysen wurden bei Emissionslinien des Kohlenstoffs (193 nm), Quecksilbers (185 nm), Broms (163 nm) und Xenons (147 nm) ausgeführt. Für Bestrahlungen bei 185 nm wurde ein spezieller Hg-Niederdruckbrenner verwendet (vgl. ¹²). Bei den übrigen Wellenlängen wurden elektrodenlose, mit einem Mikrowellengenerator (Microtron 200) betriebene Entladungslampen eingesetzt, die als Durchflußlampe (1% Methan in Helium für 193 nm, vgl. ³) bzw. als stationäre, mit Kühlfinger versehene Lampenkörper (für 163 bzw. 147 nm, vgl. ¹³) konstruiert waren.

Die Emissionsspektren der von uns verwendeten Xe-, Br- und Hg-Lampen sind bereits früher publiziert worden (siehe ^{12, 13}), das der Kohlenstofflampe war identisch mit dem von DAVIS und BRAUN³ angegebenen Emissionsspektrum.

Der Quantenstrom der Kohlenstofflampe (193 nm) wurde nicht bestimmt. Die absorbierte Intensität des Quecksilberniederdruckbrenners (185 nm) betrug $1,7 \cdot 10^{17}$ Quanten/l · sec, die der Bromlampe (163 nm) $6 \cdot 10^{15}$ Quanten/l · sec und der Xenonresonanzlampe $8 \cdot 10^{15}$ Quanten/l · sec.

Die bei 77 °K kondensierbaren Produkte — das sind alle Produkte außer H₂ — wurden mit einem Gaschromatographen (Perkin-Elmer-Modell F 6 mit Flammenionisationsdetektor) analysiert. Als Trennsäulen fanden eine n-Hexadecan- sowie eine Aluminiumoxydsäule Verwendung. Äthylen diente als innerer Standard; die relative Nachweisempfindlichkeit aller übrigen Produkte wurde proportional zu ihren Molekulargewichten angenommen.

Ergebnisse

Photolysen bei 185 und 193 nm

Der Extinktionskoeffizient von Äthylen wurde zu $\epsilon(185) = 80 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ bestimmt in guter Übereinstimmung mit Werten von WATANABE¹⁴ und WILKINSON und MULLIKEN¹⁵; für $\epsilon(193)$ erhielten wir einen Wert von $4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$.

Bei der 185 nm Photolyse erhält man folgende Produkte, geordnet nach abnehmender Bedeutung: C₂H₂, H₂, C₄H₁₀, C₄H₈, C₂H₆, C₅H₁₀, i-C₄H₁₀, C₃H₈, C₃H₆; bei längerer Bestrahlung wurden C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe und Polymerenbildung beobachtet. Da die Extinktionskoeffizienten einiger Produkte den des Äthylens um mehr als den Faktor 100 übertreffen, muß mit einem Auftreten von sekundärer Photolyse schon bei kleinen Umsätzen

gerechnet werden. Aus diesem Grund wurde die Äthylenphotolyse (bei Zimmertemperatur und einem Druck von 20 Torr) in Abhängigkeit vom Umsatz untersucht. In Abb. 1 sind die Ergebnisse

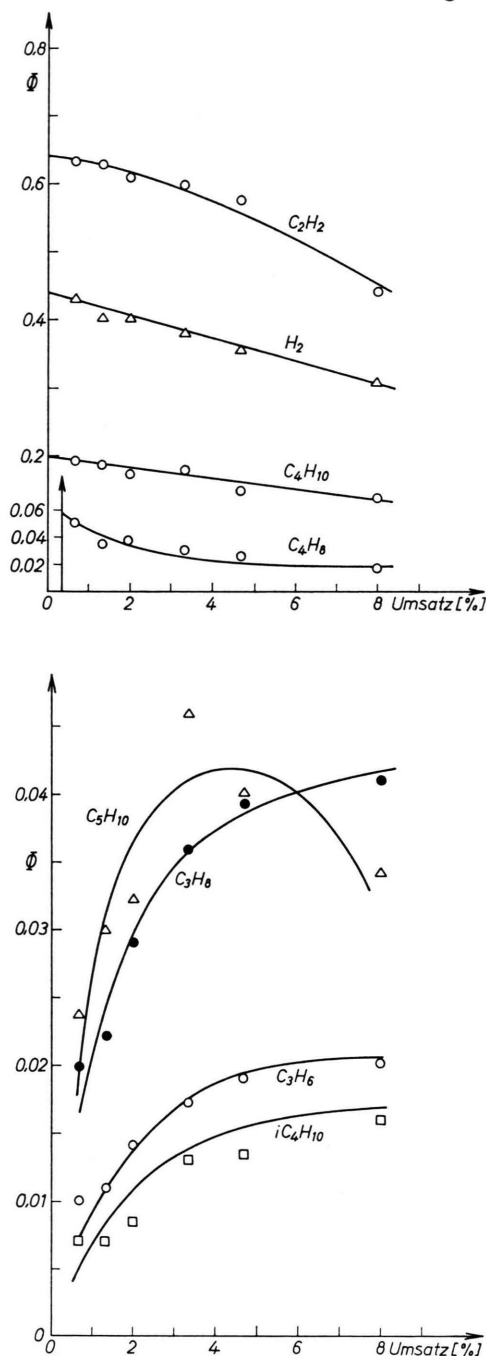


Abb. 1. Umsatzabhängigkeit der Quantenausbeuten der Äthylenphotolyseprodukte bei 185 nm und 20 Torr. a = Primärprodukte, b = Sekundärprodukte.

graphisch dargestellt. Während C_2H_2 , H_2 , C_4H_{10} und C_4H_8 als Produkte der primären Photolyse identifiziert werden können, streben C_5H_{10} , $i-C_4H_{10}$, C_3H_6 bei Extrapolation auf verschwindende Umsätze dem Wert Null zu. Die Kurve für C_5H_{10} zeigt, daß dieses Sekundärprodukt mit steigender Belichtungszeit weiterreagiert.

In Tab. 1 sind daher die auf Umsatz Null extrapolierten Quantenausbeuten zusammengestellt. Es ergibt sich also, daß nur (in bezug auf äußere Parameter) von dem Verhalten der Produkte Wasserstoff, Acetylen, Butan, But-(1)-en und Äthan relevante Informationen über die Primärprozesse der Äthylenphotolyse erwartet werden können. Die Quantenausbeuten dieser Produkte sind daher in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusätzen bestimmt worden. Aus den in Tab. 2 zusammengefaßten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß eine Änderung des Äthylen- (bzw. Inertgas-) Druckes (über einen Bereich von fast 4 Zehnerpotenzen!) keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der Wasserstoffbildung hat. Dagegen nehmen die Quantenausbeuten von Acetylen und Butan und daher auch die Quantenausbeute der primären Äthylenzerersetzung ($\Phi(P)$) mit steigendem Druck ab.

Bei Einsatz von perdeutertem Äthylen sinken die entsprechenden Quantenausbeuten bei Butan und Buten merklich, während die Quantenausbeute für die molekulare D_2 -Abspaltung praktisch ungeändert bleibt.

Eine Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur auf $175^\circ C$ beeinflußt die primären Zerfallsprozesse nicht, wohl aber die Reaktionswege der Radikale; so ist eine Abnahme der Butan- und Butenquantenausbeute zu beobachten und eine Zunahme von C_5 - und C_6 -Verbindungen.

Zusatz von Sauerstoff führt zu einem Verschwinden der Produkte Butan, Buten und Äthan, hat jedoch keinen merklichen Einfluß auf die Wasserstoff- und Acetylenbildung.

Das Verhältnis von Äthan zu Butan lag im allgemeinen über dem für das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination zweier Äthylradikale charakteristischen Zahlenwert von 0,14 (vgl. Tab. 2). Bei Verringerung der Intensität der Hg-Lampe nähert sich jedoch das Verhältnis von Äthan zu Butan diesem Wert asymptotisch.

Einige orientierende Versuche wurden bei 193 nm durchgeführt, auf Quantenausbeutebestimmungen allerdings aufgrund experimenteller Schwierig-

Tab. 1. Quantenausbeuten der Äthylenphotolyseprodukte bei 185 nm, extrapoliert auf Umsatz Null (bei Raumtemperatur und 20 Torr Druck).

C_2H_2	H_2	C_4H_{10}	C_4H_8	C_2H_6	C_3H_8	C_5H_{10}	$i-C_4H_{10}$	C_3H_6
0,64 $\pm 0,03$	0,44 $\pm 0,03$	0,20 $\pm 0,01$	0,058 $\pm 0,005$	0,039 $\pm 0,005$	$\leq 0,008$	$\leq 0,01$	$\leq 0,008$	$\leq 0,001$

Tab. 2. Quantenausbeuten der Photolyseprodukte bei 185 nm.

Versuchs-Nr.	Substanz	Druck [Torr]	Temperatur [°C]	Wasserstoff	Produkte					
					Acetylen	Butan	Buten	Äthan	$\Phi(R)$	$\Phi(P)$
92	C_2H_4	100	Zimmer	0,41	0,58	0,18 ₃	0,04 ₂	0,03	0,25	0,62
89	C_2H_4	52	Zimmer	0,43	0,59	0,18 ₄	0,05 ₁	0,03	0,26	0,64
85	C_2H_4	38	Zimmer	0,43	0,58	0,17 ₈	0,04 ₅	0,03	0,25	0,62
90	C_2H_4	20	Zimmer	0,44	0,64	0,21	0,05 ₁	0,04	0,29	0,71
131	C_2H_4	0,63	Zimmer	0,42	0,78	0,28	0,04 ₇	0,05	0,38	0,83
132	C_2H_4	0,24	Zimmer	0,44	0,74	0,24	0,04 ₂	0,04 ₅	0,33	0,78
136	C_2H_4	0,12	Zimmer	0,43	0,74	0,25	0,03 ₀	0,05	0,33	0,77
98	$C_2H_4 + CO_2$	20/709	Zimmer	0,41	0,45 ^a	0,15	0,06 ₀	0,03	0,24	0,65
116	C_2D_4	20	Zimmer	0,39	0,49	0,08	0,02 ₃	0,01 ₅	0,12	0,51
117	C_2D_4	20	Zimmer	0,37	0,52	0,11	0,02 ₅	0,02	0,13	0,54
118	C_2D_4	20	Zimmer	0,37	0,45	0,09	0,02 ₃	0,01 ₅	0,13	0,47
120	C_2H_4	20	22	0,43	0,64	0,20	0,04 ₁	0,03	0,25	—
121	C_2H_4	20	50	0,45	0,64	0,20	0,03 ₆	0,04	0,23	—
126	C_2H_4	20	100	0,44	0,61	0,17	0,02 ₈	0,03	0,20	—
125	C_2H_4	20	175	0,43	0,64	0,11	0,02 ₆	0,02	0,25	—
97	$C_2H_4 + O_2$	10/0,2	Zimmer	0,4	0,64	—	—	—	—	—

^a C_2H_2 war in Gegenwart großer Mengen CO_2 nur sehr schlecht zu analysieren.

keiten verzichtet. Nimmt man für die Quantenausbeute der H_2 -Bildung denselben Wert an, der für kürzere Wellenlängen gefunden wurde¹¹, so erhält man die in Tab. 3 angegebenen Quantenausbeuten. Wasserstoffabspaltung ist auch hier der dominierende Schritt. Gegenüber der 185 nm-Photolyse fallen die übrigen Quantenausbeuten stark ab, jedoch ändert sich das Verhältnis von Butan zu Buten nur geringfügig. Butadien konnte nicht nachgewiesen werden.

Tab. 3. Quantenausbeute der Äthylenphotolyseprodukte bei 193 nm.

H_2	C_2H_2	C_4H_{10}	C_2H_6	C_4H_8	$\Phi(R)$	$\Phi(P)$
0,42 ^a	0,4	0,045	0,02	0,015	0,08	0,043

^a Dieser Wert wurde angenommen.

Photolysen bei 163 und 147 nm

Bei 163 nm hat Äthylen einen so hohen Extinktionskoeffizienten (10000 l/Mol · cm), daß sekundäre Photolysen bei unseren Umsätzen ausgeschlossen sind. Neben den in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Photolyseprodukten tritt nur noch etwas Propan auf (s. Tab. 4), das daher als Produkt der direkten Äthylenphotolyse angesehen werden muß.

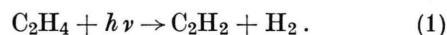
Aus dem Vergleich der in den Tab. 2 und 4 zusammengestellten Werte ergibt sich, daß die Erhöhung der Photonenenergie von 6,7 auf 7,6 eV (entsprechend Erniedrigung der Wellenlänge von 185 auf 163 nm) keinen Einfluß auf die Quantenausbeute der Wasserstoffbildung hat. Die Quantenausbeute für die Äthylenzersetzung steigt nur geringfügig an: relativ stark nimmt dagegen die Quantenausbeute der Butenbildung ab.

Ähnlich wie bei 185 nm treten auch bei 147 nm ($\epsilon = 3900$ l/Mol · cm) wiederum Produkte auf, die auf sekundäre Photolysen zurückgehen müssen, da

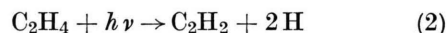
ihre Quantenausbeuten bei Extrapolation auf verschwindende Umsätze gegen Null gehen. Buten wird nurmehr in sehr kleinen, jedoch vom Umsatz unabhängigen Ausbeuten gefunden. Cyclopropan wird nicht gefunden. Die Quantenausbeute für den Äthylenzerfall ist deutlich höher als bei den niedrigeren Photonenenergien. Im Druckbereich zwischen 5 und 70 Torr zeigen die gemessenen Quantenausbeuten keine signifikante Druckabhängigkeit.

Kinetik

In einer vorausgegangenen Mitteilung¹¹ wurde ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit, nämlich die vollkommene Unabhängigkeit der Quantenausbeute der H_2 -Bildung von Wellenlänge, Druck, Temperatur und Zusätzen bereits vorweggenommen und für die Zwecke der Aktinometrie im einzelnen diskutiert. Wasserstoffbildung geschieht ausschließlich durch molekulare Eliminierung. Gleichzeitig entsteht hierbei ein Teil des Acetylens, Gl. (1)



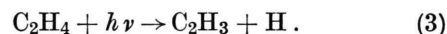
Experimentell wurde eine Beteiligung von „heißen“ H-Atomen bei 147 nm bereits ausgeschlossen^{5,6}; bei 185 nm folgt schon aus der Energiebilanz, daß die Translationsenergie der nach Reaktion (2) entstehenden H-Atome nur noch



maximal 4 kcal/mol betragen kann.

Der Rest des Acetylens muß ebenfalls in molekularen Prozessen ohne radikalische Vorläufer entstehen, da Zusatz von Sauerstoff als Radikalfänger ohne Einfluß auf die Acetylenausbeute bleibt.

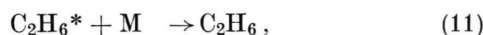
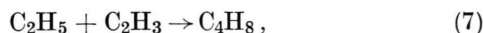
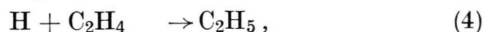
Daneben tritt noch in untergeordnetem Maße Prozeß (3) auf



Tab. 4. Äthylen-Photolysen bei 163 und 147 nm (Zimmertemperatur).

Vers.-Nr.	Druck [Torr]	λ [nm]	H_2	C_2H_2	C_4H_{10}	C_2H_6	C_4H_8	C_3H_8	$\Phi(R)$	$\Phi(P)$
139	20	163	0,42	0,66	0,25	0,045	0,013	0,0031	0,31	0,67
141	20	163	0,46	0,75	0,29	0,06	0,016	0,0038	0,36	0,76
113	5	147	0,37	0,85	0,42	0,08	0,006	—	0,50	0,86
104	10	147	0,40	0,93	0,50	0,09	0,007	—	0,59	0,94
107	10	147	0,38	0,86	0,44	0,08	0,007	—	0,53	0,87
109	10	147	0,39	0,97	0,53	0,09	0,006	—	0,62	0,98
114	50	147	0,40	0,84	0,45	0,08	0,007	—	0,54	0,85
115	71	147	0,35	0,83	0,41	0,07	0,006	—	0,49	0,84

Alle drei Primärprozesse wie auch alle zur Deutung der Ergebnisse notwendigen Radikalreaktionen (4)–(12) wurden schon in früheren Untersuchungen postuliert⁷



Auf den ersten Blick scheint es, als fehlten einige Radikalreaktionen, insbesondere solche des Vinylradikals in diesem Mechanismus. Die Dimerisierung des Vinylradikals ist jedoch ausgeschlossen, da keine Butadienbildung zu beobachten ist. Auch die zum Acetylen führenden Disproportionierungen von zwei Vinylradikalen oder von Vinyl- und Äthyl-Radikal können sicher vernachlässigt werden, da man sonst einen Einfluß von Radikalfängern auf die Acetylenbildung feststellen müßte. Andererseits berücksichtigt der angegebene Mechanismus Reaktionen (8)–(12), die nur eine untergeordnete Rolle spielen. Reaktion (9) und (10) müssen für die Erklärung der geringen Propanmengen postuliert werden. Reaktion (11) spielt nur eine geringe Rolle, da nur wenig mehr Äthan entsteht, als dem Verhältnis der Disproportionierung zur Kombination zweier Äthylradikale entspricht. Reaktion (11) muß gegenüber anderen möglichen Prozessen, die zu einer zusätzlichen Äthanbildung führen, wie z.B. Disproportionierung zwischen einem Äthyl und einem Vinylradikal, der Vorzug gegeben werden, da sie auch unsere Ergebnisse aus der Intensitätsabhängigkeit erklären kann. Schließlich kann auch die zum Äthylen führende Disproportionierung, Reaktion (8), aufgrund der Ergebnisse von JAMES und TROUGHTON¹⁶ keine große Rolle spielen.

Aufgrund des angegebenen Reaktionsschemas gilt dann in guter Näherung für die Quantenausbeute $\Phi(R)$ der Wasserstoffatome liefernden Prozesse (2) und (3)

$$\begin{aligned} \Phi(2) + \Phi(3) &= \Phi(R) = \Phi(\text{C}_4\text{H}_{10}) \\ &+ \Phi(\text{C}_2\text{H}_6) + \Phi(\text{C}_4\text{H}_8) \end{aligned} \quad (13)$$

und für die Quantenausbeute der gesamten primären Äthylenzersetzung

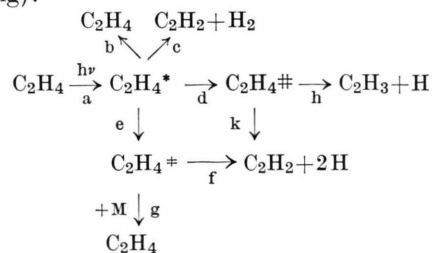
$$\begin{aligned} \Phi(1) + \Phi(2) + \Phi(3) &= \Phi(P) = \Phi(\text{C}_2\text{H}_2) \\ &+ \Phi(\text{C}_4\text{H}_8). \end{aligned} \quad (14)$$

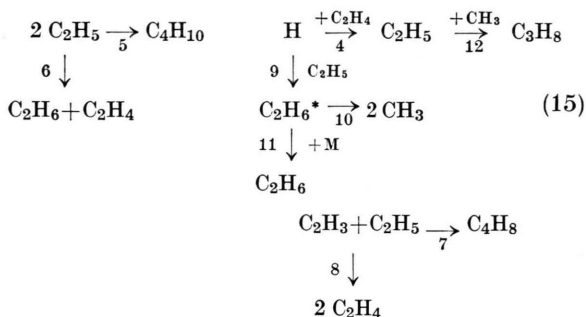
(Propan-Bildung nach den Gln. (10) und (12) spielt keine Rolle und ist hier vernachlässigt.) Die nach Gln. (13) und (14) berechneten Quantenausbeuten sind in den Tab. 2 bis 4 aufgeführt.

Die primäre Äthylenzersetzung steigt von einem Wert $\Phi(P) = 0,43$ bei 193 nm bis auf einen Wert nahe 1 bei 147 nm. Bei größeren Wellenlängen konkurrieren also strahlungslose Desaktivierungsprozesse erfolgreich mit den verschiedenen Zerfallsprozessen.

Auch die Bedeutung der Wasserstoffatombildung nach (2) und (3) steigt mit fallender Wellenlänge. Für das Verhältnis von atomarer zu molekularer Wasserstoffeliminierung bei 147 nm wird in der Literatur ein Wert von ungefähr 1 angegeben⁵; wir finden ca. 1,4.

Da die Prozesse (2) und (3) — im Gegensatz zur Wasserstoffbildung! — druck- und wellenlängenabhängig sind, können sie nicht in Konkurrenz zur Wasserstoffbildung stehen. Es kann also z.B. nicht sein, daß die Prozesse (1) bis (3) drei verschiedenen Übergängen vom Grundzustand zu isoenergetischen Anregungszuständen entsprechen, die anschließend in der angegebenen Weise zerfallen; dies wäre auch mit der Spektroskopie des Äthylens nicht zu vereinbaren (s. Diskussion). Die Prozesse (1) bis (3) sind daher — zumindest bei 185 und 193 nm — als Bruttoprozesse in einem System von einzelnen Reaktionsschritten aufzufassen, in dem die drei von der Kinetik zu fordernden Zwischenzustände durch innere Umwandlungsprozesse oder dgl. miteinander verknüpft sind. Bei 3 Bruttoprozessen und 3 kinetisch notwendigen Zwischenstufen sind mehrere Verknüpfungsfälle topologisch möglich; nur einer dieser Fälle, der im folgenden Flußdiagramm wiedergegeben ist, führt jedoch zu einer befriedigenden Darstellung der experimentellen Ergebnisse (s. Anhang):





C_2H_4^* , $\text{C}_2\text{H}_4^\#$ und C_2H_4^+ entsprechen hierin den drei zur Erklärung der Druck- und Wellenlängenabhängigkeit notwendigen, zunächst jedoch nicht näher spezifizierten Zuständen. Das Flußdiagramm (15) unterscheidet sich insofern von früher angegebenen Mechanismen⁷, in denen dieser wichtige Punkt fehlte, da die hierfür nötige Kenntnis der Druck- und Wellenlängenabhängigkeit noch nicht gegeben war. Die übrigen im Flußdiagramm angegebenen Schritte sind mit den Reaktionen (4) bis (12) identisch und verdeutlichen ihre Beziehungen zueinander.

Legt man nun das Schema (15) zugrunde, so lassen sich hieraus die folgenden kinetischen Ausdrücke für die Quantenausbeuten (genauer: Bildungswahrscheinlichkeiten) der Produkte ableiten

$$\Phi(-\text{C}_2\text{H}_4) = p_c + (p_d p_k + p_e p_t) \left(2 + \frac{p_{10}}{1 + p_{10}} \right) + 2 p_d p_h p_7 + \Phi(\text{Bu}) \left[1 - \frac{p_{10}}{p_5(1 + p_{10})} \right], \quad (16)$$

$$\Phi(\text{H}_2) = p_c, \quad (17)$$

$$\Phi(\text{C}_2\text{H}_2) = p_c + p_d p_k + p_e p_t, \quad (18)$$

$$\Phi(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{p_{11}}{1 + p_{10}} p_d p_k + p_e p_t - \frac{1}{p_5} \Phi(\text{Bu}), \quad (19)$$

$$\Phi(\text{C}_4\text{H}_8) = p_d p_h p_7, \quad (20)$$

$$\Phi(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{2 p_{10}}{1 + p_{10}} \left[p_d p_k + p_e p_t - \frac{1}{p_5} \Phi(\text{Bu}) \right], \quad (21)$$

wobei in üblicher Weise Stationarität der Zwischenprodukte vorausgesetzt ist. Hierin bedeuten die p_i Reaktionswahrscheinlichkeiten:

$$p_i = k_i / \sum_j k_j. \quad k_i \text{ Geschwindigkeitskonstante der monomolekularen Reaktion } i. \quad (22)$$

Die Summierung erstreckt sich jeweils über die mit i konkurrierenden Reaktionen (einschließlich i). Ist n eine bimolekulare Reaktion, so ist das Produkt $k_n M$

anstelle von k_i für $i = n$ zu setzen, also z. B.

$$p_c = \frac{k_c}{k_b + k_c + k_d + k_e}; \quad p_t = \frac{k_t}{k_t + k_g M}; \\
 p_{11} = \frac{k_{11} M}{k_{10} + k_{11} M}; \text{ etc.} \quad (23)$$

In den Gln. (16) bis (21) bedeutet $\Phi(\text{Bu})$ die exakte Quantenausbeute der Butanbildung, die sich im Prinzip als Lösung der folgenden kubischen Gleichung ausdrücken läßt:

$$\Phi(\text{Bu}) = \frac{[A - \Phi(\text{Bu})]^2}{B \cdot [C + \Phi(\text{Bu})]^2}, \quad (24)$$

$$A = p_5(p_d p_k + p_e p_t);$$

$$B = \frac{\Phi_a I_a}{k_5} \left[\frac{k_9}{k_4(\text{C}_2\text{H}_4)} \right]^2,$$

$$C = p_5 p_d(1 + p_{10} + p_k p_{10}) + p_e p_t(1 + 2 p_{10}) \\
 (I_a \text{ abs. Intensität}).$$

Einfacher ist es jedoch, die gemessenen Quantenausbeuten der Butanbildung als Parameter bei der kinetischen Auswertung von Gln. (16) bis (21) zu verwenden.

Aus der Definition der p_i , Gl. (22) folgt $\sum p_i = 1$, so daß für r konkurrierende Reaktionen jeweils nur $r - 1$ Werte p_i voneinander unabhängig sind. Die Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten wird daher nur durch die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstante k_g/k_t und k_{11}/k_{10} festgelegt. Da die 185 nm-Photolyse bei 8 verschiedenen Drucken untersucht wurde, erhält man aus jeweils 5 der gemessenen Quantenausbeuten gemäß Gln. (16) bis (20) insgesamt 40 nichtlineare algebraische Gleichungen zur Bestimmung der 6 Unbekannten p_b , p_d , p_e , p_h , k_g/k_t und k_{11}/k_{10} . Bei den übrigen beiden Wellenlängen ist damit zu rechnen, daß die Zerfallswahrscheinlichkeiten p_b , p_d , p_e und p_h andere Werte haben; die Verhältnisse k_g/k_t und k_{11}/k_{10} sollten jedoch unabhängig von der Wellenlänge sein und können daher aus dem Ergebnis der kinetischen Auswertung der 185 nm-Photolyse übernommen werden. Man braucht daher nur die noch unbekannten 4 p_i -Werte zu ermitteln und erhält für diese 2 weitere überbestimmte Gleichungssysteme für die Photolysen bei 163 und 147 nm. In Tab. 5 und 6 sind die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Parameterwerte zusammengestellt.

Aus den für Wasserstoff und Acetylen gemessenen Quantenausbeuten (s. Tab. 2) folgt, daß die in

Tab. 5 enthaltenen kinetischen Konstanten der Äthylenphotolyse in dem untersuchten Bereich von der Temperatur unabhängig sein sollten. Temperaturabhängig sind dagegen die radikalischen Prozesse. Hierbei ergibt sich, daß mit steigender Temperatur höhere Kohlenwasserstoffe auf Kosten der C₄-Produkte ins Spiel kommen. Der Frage, welche Prozesse dafür verantwortlich sind, wurde jedoch nicht weiter nachgegangen.

In einer nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Publikation von BORRELL und Mitarb.¹⁷ wird über die Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten der Äthylenphotolyse bei 185 nm berichtet. Wie schon in einer vorausgegangenen Arbeit diskutiert¹¹, erhalten Borrell et al. etwas andere Absolutwerte der Quantenausbeuten. In Übereinstimmung mit unse-

Tab. 5 und 6. Optimierte Geschwindigkeitskonstanten und Vergleich der berechneten und gemessenen Quantenausbeuten für das Zerfallsschema (15) (^a in l/Mol).

	Optimierte Konstanten		147 nm
	185 nm	163 nm	
k_b/k_c	0,49	0,28	0,20
k_d/k_c	0,55	0,80	1,44
k_h/k_k	0,25	0,08	0,01
k_e/k_c	0,30		0,04
k_{11}/k_{10}	45,0 ^a		
k_g/k_f	4050,0 ^a		

ren Ergebnissen beobachteten sie jedoch eine Druckabhängigkeit der Acetylen- und Butanbildung und eine nur unbedeutende Stoßstabilisierung des C₂H₃-Radikals.

Diskussion

Die langwelligste in der Gasphase beobachtbare Absorption des Äthylens beginnt bei 200 nm. Sie besteht aus diffusen Banden, die bei ungefähr 175 nm in ein Kontinuum übergehen. Das Kontinuum erreicht ein Maximum bei 160 nm und endet bei etwa 135 nm. Sowohl die diffusen (Schwingungs-) Banden als auch das Kontinuum werden einem einzigen Übergang ($\pi^* \leftarrow \pi$, $V \leftarrow N$, ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$) zugeschrieben¹⁰. Diesem $V \leftarrow N$ -Übergang überlagert sich bei 175 nm die erste Rydberg-Bande^{18,19}. Eine genauere Analyse der Schwingungsstruktur zeigt, daß es sich um eine Kombination von Torsions- und C-C-Streckschwingungen handelt. In der flüssigen Phase wird auch noch der extrem intensitätsschwache $T \leftarrow N$ (${}^3B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$)-Übergang beobachtet²⁰. Sowohl im V- wie auch im T-Zustand gehört Äthylen zur Punktgruppe D_{2d}, d.h. die beiden CH₂-Gruppen stehen senkrecht aufeinander. Neben diesen spektroskopisch gefundenen Zuständen wird von der Theorie noch eine ganze Reihe weiterer Zu-

Tab. 6. Vergleich der berechneten und gemessenen Quantenausbeuten.

Druck [Torr]	Quantenausbeuten												
	H ₂ ber.	H ₂ gem.	C ₂ H ₂ ber.	C ₂ H ₂ gem.	C ₂ H ₆ ber.	C ₂ H ₆ gem.	C ₄ H ₈ ber.	C ₄ H ₈ gem.	—C ₂ H ₄ ber.	—C ₂ H ₄ gem.	C ₄ H ₁₀ gem.	C ₃ H ₈ ber.	C ₃ H ₈ gem.
A) 185 nm (<i>F</i> = 0,032)													
1,00 E + 02	0,427	0,410	0,621	0,580	0,024	0,030	0,046	0,042	1,082	1,070	0,183	—	0,013
5,20 E + 01	0,427	0,430	0,626	0,590	0,025	0,030	0,046	0,051	1,094	1,100	0,184	—	0,011
3,80 E + 01	0,427	0,430	0,629	0,580	0,025	0,030	0,046	0,045	1,100	1,070	0,178	—	0,001
2,00 E + 01	0,427	0,440	0,639	0,640	0,029	0,040	0,046	0,051	1,139	1,210	0,210	—	0,021
5,00 E + 00	0,427	0,470	0,676	0,660	0,028	0,040	0,046	0,050	1,227	1,210	0,200	—	0,027
6,30 E — 01	0,427	0,420	0,728	0,780	0,039	0,050	0,046	0,047	1,391	1,480	0,280	—	0,019
2,40 E — 01	0,427	0,440	0,737	0,740	0,034	0,045	0,046	0,042	1,396	1,350	0,240	—	0,036
1,22 E — 01	0,427	0,430	0,740	0,740	0,035	0,050	0,046	0,030	1,408	1,350	0,250	—	0,028
B) 163 mm (<i>F</i> = 0,041)													
2,00 E + 01	0,420	0,420	0,758	0,660	0,036	0,045	0,021	0,013	1,413	1,250	0,250	0,051	0,003
2,00 E + 01	0,420	0,460	0,758	0,750	0,041	0,060	0,021	0,016	1,431	1,440	0,290	0,007	0,004
C) 147 nm (<i>F</i> = 0,122)													
5,00 E + 00	0,375	0,370	0,914	0,850	0,059	0,080	0,005	0,006	1,914	1,790	0,420	—	0,060
1,00 E + 01	0,375	0,400	0,912	0,930	0,070	0,090	0,005	0,007	1,944	2,050	0,500	—	0,032
1,00 E + 01	0,375	0,380	0,912	0,360	0,062	0,080	0,005	0,007	1,918	1,840	0,440	—	0,035
1,00 E + 01	0,375	0,390	0,912	0,970	0,076	0,090	0,005	0,006	1,957	2,140	0,530	—	0,066
5,00 E + 01	0,375	0,400	0,909	0,840	0,064	0,080	0,005	0,007	1,915	1,860	0,450	—	0,021
7,10 E + 01	0,375	0,350	0,909	0,830	0,063	0,070	0,005	0,006	1,895	1,730	0,410	—	0,062

stände gefordert²¹, die aber durch optische Anregung nicht erreicht werden.

In Abb. 2 ist die ungefähre Energie des Grundzustandes (1A_g) des niedrigsten Triplettzustandes (T, 3A_2) bzw. ersten angeregten Singulettzustandes (V, 1B_2) in Abhängigkeit von der stark gekoppelten C-C-Streck- und CH_2 -Torsions-Schwingungskordinate (in Abb. 2 mit q bezeichnet) dargestellt. Das gestrichelte Band soll die ungefähren Franck-Condon-Übergänge darstellen. In dieser Koordinate zerfallen sowohl der Grundzustand als auch der T-Zustand in 2 Methylene im Grundzustand, während der V-Zustand nur in ein angeregtes und in ein un-

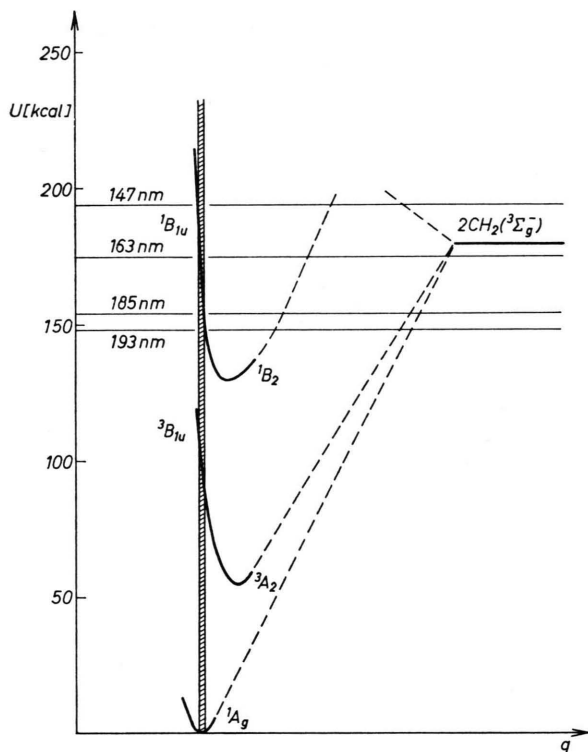


Abb. 2. Potentialkurven im N-, T- und V-Zustand des Äthylens für die gekoppelte Torsions-Streckschwingung q (schematisch).

angeregtes Singulett Methylen dissoziieren kann; ein Zerfallskanal, der energetisch sehr viel höher liegt als die zur Verfügung stehenden Quantenenergien. Bei Anregung mit Licht der Hg- und Br-Lampe ist eine C-C-Spaltung des Äthylenmoleküls energetisch überhaupt nicht möglich; bei der Xe-Resonanzlinie könnte das Molekül in 2 Methylene zerfallen. Experimentell wird dieser Zerfall nicht beobachtet; es konnten weder Cyclopropan noch

dessen Folgeprodukte nachgewiesen werden. Sowohl im Grund- als auch im Triplettzustand konkurrieren also mit diesem Prozeß andere energetisch wesentlich begünstigte Zerfallsprozesse, und zwar molekulare und atomare Wasserstoffeliminierungen, die sich auf die „phänomenologischen“ Zwischenzustände $C_2H_4^*$, $C_2H_4^\#$ und $C_2H_4^+$ zurückführen lassen (s. Flußdiagramm (15)).

Man muß sich nun fragen, ob die aus der kinetischen Analyse geforderten Zustände mit den spektroskopischen Zuständen überhaupt eindeutig korreliert werden können. Prinzipiell könnten ja auch andere Zustände — z. B. solche, die sich aus theoretischen Rechnungen, wenn auch nicht aus spektroskopischen Befunden ergeben — kinetisch eine Rolle spielen. Die Nichtbeachtung solcher Zustände — eine Prämisse der folgenden Diskussion — reflektiert daher einerseits unsere Unkenntnis ihrer Eigenschaften und andererseits unsere recht detaillierte Kenntnis der Eigenschaften der spektroskopischen Zustände des Äthylens, die eine Korrelation mit den kinetischen Daten besonders aussichtsreich erscheinen läßt.

Im Falle des Äthylens sind die vertikalen Anregungsenergien für den T- und V-Zustand gut bekannt, die Potentialminima können allerdings nur extrapoliert werden^{10,22}. Weiterhin sind in dem hier interessierenden Bereich noch 2 Rydberg-Zustände bekannt¹⁹. Die zugehörigen Triplettzustände sollten nur unwesentlich zu niedriger Energie verschoben sein, da die Singulett-Triplett-Aufspaltung bei Rydberg-Zuständen klein ist. Nach ROSS und LASSETTRE²³ soll sich unter dem intensiven $\pi^* \leftarrow \pi$ bei 7,45 eV ein schwacher, nur quadrupolerlaubter Übergang befinden; von der Theorie werden noch ein weiterer Zustand und die zugehörigen Triplettzustände postuliert²¹.

Die energetische Lage der Zerfallskanäle und ihre Korrelation mit Zuständen des Äthylens ist in Abb. 3 dargestellt. Zu ihrer Berechnung wurde für das Vinylradikal der massenspektroskopisch bestimmte Wert für die Bildungsenthalpie eingesetzt²⁴, der Wert für die Triplettanregungsenergie des Acetylens wurde der Arbeit von Kuppermann entnommen²⁵.

Bei Einstrahlung mit der Kohlenstofflinie bzw. der Hg-Resonanzlinie stehen dem System für die H_2 -Bildung nur 2 Zerfallskanäle zur Verfügung. Das System kann aus dem T-Zustand in H_2 und Acetylen im niedrigsten Triplettzustand zerfallen oder aus dem Grundzustand unter Bildung aller Produkte im elektronischen Grundzustand.

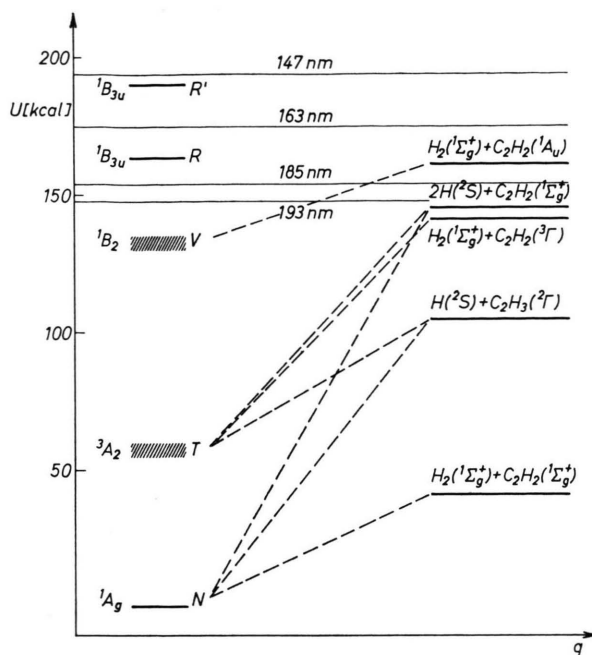


Abb. 3. Korrelation zwischen N-, T- und V-Zustand und den verschiedenen Zerfallskanälen.

Der Triplettzustand als Vorläufer für die molekulare Wasserstoffabspaltung kann aber aus den folgenden Gründen ausgeschlossen werden. Für den untersten Triplettzustand gilt sicher, daß seine Lebensdauer lang ist gegenüber der Zeit, die für die Energiegleichverteilung benötigt wird, und es ist dann möglich, die Theorie des monomolekularen Zerfalls anzuwenden. Danach bestimmt von konkurrierenden Zerfällen derjenige mit der niedrigsten Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Man sieht dann sofort aus Abb. 3, daß diese Bedingung für den T-Zustand praktisch nur eine C—H-Spaltung zuläßt; für die molekulare Wasserstoffabspaltung würde man dagegen nur eine geringe Wahrscheinlichkeit und Energieabhängigkeit erwarten, was nicht gefunden wurde.

Einer strahlungslosen inneren Umwandlung vom V- in den N-(Grund-) Zustand würde eine praktisch spontane Dissoziation des Äthylenmoleküls in Wasserstoff und Acetylen folgen. Da alle übrigen Zerfallsprozesse, die mit der H_2 -Bildung in Konkurrenz treten können, sehr viel mehr Energie benötigen, sollte die H_2 -Bildung über einen sehr weiten Energiebereich konstant bleiben. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß der strahlungslose Übergang in den N-Zustand energieunabhängig ist. Eine solche Energieabhängigkeit der Übergangswahrscheinlich-

keit wäre sicher dann erfüllt, wenn der Schnittpunkt der beiden Potentialflächen energetisch sehr viel tiefer liegt als der Punkt, der durch den Franck-Condon-Übergang bei der Lichtabsorption erreicht wird. Bei mehratomigen Molekülen ist aber eine Energieunabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit auch dann möglich, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Da die Energie bei mehratomigen Molekülen primär in eine bestimmte Schwingung fließt, (im Falle des Äthylens ist es eine gekoppelte Torsions-Streckschwingung), ist es möglich, daß der strahlungslose Übergang bereits stattgefunden hat, bevor es zu einer Energiegleichverteilung gekommen ist.

Die beobachtete Unabhängigkeit der molekularen H_2 -Eliminierung von Druck, Temperatur, Wellenlänge und Zusätzen läßt sich daher am besten auf einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand und anschließend monomolekularen Zerfall zurückführen [Reaktion c im Flußdiagramm (15)].

Die 163 nm-Linie der Bromlampe wie auch die Xenon-Resonanzlinie liegen bereits über dem energetisch niedrigsten Zerfallskanal des V-Zustands, der auch zur molekularen Wasserstoffeliminierung führt. Trotzdem dürfte dieser Zerfallskanal weder bei 163 nm noch bei 147 nm angesteuert werden, da $\Phi(H_2)$ für diese Wellenlängen den gleichen Zahlenwert wie bei 185 nm hat. Dies muß bedeuten, daß die primär in der C—C-Streck- und Torsionsschwingung kumulierte Energie nur so langsam in die H_2 und $C_2H_2(1A_u)$ bildende Koordinate fließt, daß der beschriebene Übergang in den Grundzustand schneller abläuft.

Für die Bildung des Vinylradikals steht nur der Zerfall aus dem Triplettzustand zur Verfügung (unter der Annahme, daß die niedrigste Anregungsenergie des C_2H_3 -Radikals mehr als 50 kcal/Mol beträgt), da im Grundzustand dieser Prozeß mit der molekularen Wasserstoffabspaltung nicht konkurrieren kann. Nun ist auch im Triplettzustand die Vinylbildung gegenüber allen übrigen Zerfallsmöglichkeiten energetisch sehr begünstigt, aber anders als beim Zerfall im Grundzustand kann hier das entstehende Vinylradikal weiterzerfallen. Eine Abschätzung mit Hilfe der unimolekularen Zerfallstheorie zeigt, daß p_h und p_k sehr stark energieabhängig sind und bei einer Anregungsenergie von ungefähr 100 kcal (entspricht ungefähr der Schwingungsenergie, die bei 185 nm-Anregung, im Triplettzustand zur Verfügung steht) das C_2H_3 -Radikal nach 10^{-9} Sekunden bereits quantitativ weiter zer-

fallen ist. Die Theorie kann also zur Deutung der Vinylradikalbildung nicht herangezogen werden.

Wie sich aus der Kinetik ergibt, kann der Zerfall des Vinylradikals nicht der einzige Weg sein, der zu Acetylen und zwei Wasserstoffatomen führt. Dem direkten Zerfall des Äthylens in $C_2H_2 + 2H$ steht nur ein einziger Zerfallskanal zur Verfügung, der sich in dem hier untersuchten Energiebereich ebenfalls nicht mit der Theorie des unimolekularen Zerfalls erklären läßt. Es muß sich hier wohl um eine Prädissoziation handeln, in der das dissoziierende System nicht mehr in der Lage ist, den energetisch günstigsten Zerfallsweg zu nehmen, sondern auf Grund einer besonderen Form der Potentialfläche dissoziiert, bevor es zu einer Energieverteilung auf andere Freiheitsgrade kommt.

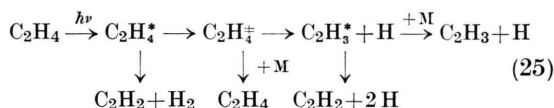
Es ergibt sich also folgendes: Im untersuchten Wellenlängenbereich (147–193 nm) führt Lichtabsorption stets zum $V-(^1B_2)$ -Zustand, der im kinetischen Schema (15) mit $C_2H_4^*$ bezeichnet worden war. Je nach Größe der absorbierten Quanten enthält das angeregte Äthylen jedoch verschieden große Beträge an Überschußenergie, die zunächst überwiegend in einer gekoppelten Torsions-Streckschwingung akkumuliert wird. Aus diesem vibronischen Zustand heraus geht das System in andere Zustände über, und zwar in den elektronischen Grundzustand, in dem es unter molekularer H_2 -Abspaltung zerfällt und in den niedrigsten Triplettzustand [$C_2H_4^{\ddagger}$ im Schema (15)], in dem ein oder zwei H-Atome abgespalten werden, bevor es zu einer Gleichverteilung der Energie kommen kann. Bei nicht zu hoher Überschußenergie kann außerdem noch eine innere Umwandlung in einen anderen zum V-System gehörenden vibronischen Zustand [$C_2H_4^+$ im Schema (15)] erfolgen, aus dem ebenfalls Zerfall in $C_2H_2 + 2H$ möglich ist.

Wir danken Herrn Dr. PETER BORRELL für die Überlassung seiner Ergebnisse vor deren Veröffentlichung.

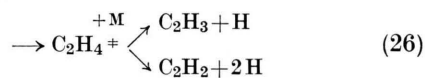
Anhang

Die kinetische Analyse der gemessenen Quantenausbeuten hatte zu dem in Gl. (15) angegebenen Flußdiagramm geführt, das sich in einigen Punkten, insbesondere was die atomare Wasserstoff-Abspaltung betrifft, sehr wesentlich von den Zerfalls-schemata anderer Autoren unterscheidet. Jedes einfachere Zerfallsschema würde jedoch schlechter mit den experimentellen Ergebnissen übereinstim-

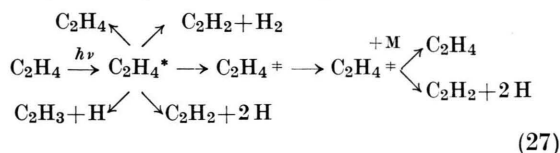
men. Um die Druckabhängigkeit der Acetylenbildung zu verstehen, muß man von mindestens zwei verschiedenen Anregungszuständen des Äthylens ausgehen. Legt man z. B. — in Erweiterung des Reaktionsschemas von BACK und GRIFFITHS⁷ — das Zerfallsdiagramm



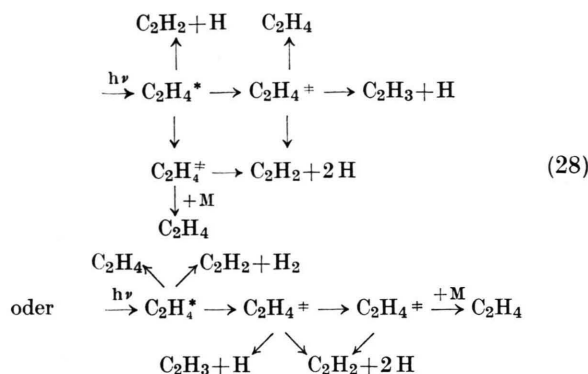
zugrunde und berechnet mit der Methode der kleinsten Quadrate wiederum optimal angepaßte Reaktionswahrscheinlichkeiten, so erhält man z. B. $\Phi(-C_2H_4) = 1,43$ statt 1,07, $\Phi(C_4H_8) = 0,23$ (bei 100 Torr) statt 0,042, ferner eine sehr starke Druckabhängigkeit von $\Phi(C_4H_8)$ etc.; die Summe der Fehlerquadrate steigt auf $F = 2,26$, entspr. einem mittleren Fehler von $\sqrt{F/n} \approx 0,17$, was erheblich über dem wahrscheinlichen experimentellen Fehler liegt. Zu ähnlich starken Abweichungen kommt man immer, wenn man ein stoßdesaktivierbares Zwischenprodukt $C_2H_3^*$ oder konkurrierende Reaktionen entsprechend



usw. annimmt. Der einfachste Mechanismus, der diese Schwierigkeit vermeidet, wäre durch



gegeben. Legt man dieses Schema zugrunde, so läßt sich in der Tat eine relativ gute Anpassung an die experimentellen Werte erzielen; zwar ist die Summe der Fehlerquadrate in diesem Fall größer als bei Zugrundelegung des Flußdiagramms Gl. (15), doch liegen die individuellen Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Quantenausbeuten etwa innerhalb der Fehlergrenzen. Schema (27) kann jedoch nicht verständlich machen, daß die Quantenausbeute der H_2 -Bildung unabhängig, und die Quantenausbeuten von Buten und Acetylen abhängig von der Wellenlänge sind. Es müssen daher mindestens 3 Anregungszustände des Äthylens kinetisch eine Rolle spielen. Alle vom Flußdiagramm Gl. (15) abweichenden topologischen Alternativen, z. B.



etc., führen zu kinetischen Ausdrücken, die den Gln. (16) bis (21) formal sehr ähnlich sind und insofern die gleichen prinzipiellen Schlußfolgerungen

zulassen. Da sie aber mit den experimentellen Ergebnissen deutlich schlechter übereinstimmen (d.h. bei optimaler Anpassung größere Fehlerquadratsummen ergeben), sind sie hier ausgeschlossen und bei der Diskussion nicht berücksichtigt worden.

Zweifelloos würde ein komplizierteres Schema als dem Flußdiagramm Gl. (15) entspricht, zu einer noch besseren Anpassung an die Ergebnisse führen. So kann man z.B. nicht ganz ausschließen, daß ein kleiner Teil des Butens in einem druckabhängigen Schritt, etwa gemäß Schema (25), entsteht (vgl. die Ergebnisse in Tab. 2). Hierbei kann es sich jedoch nur um eine unbedeutende Nebenreaktion handeln. Alle wichtigen Schritte sind dagegen in Gl. (15) berücksichtigt worden.

- ¹ R. J. CVENTANOVIĆ, Progress in Reaction Kinetics **2**, 39 [1964].
- ² H. E. HUNZIKER, J. Chem. Phys. **50**, 1288 [1969].
- ³ D. DAVIS u. W. BRAUN, Appl. Optics **7**, 2071 [1969].
- ⁴ J. R. MCNESBY u. H. OKABE, Adv. Photochem. **3**, 157 [1964].
- ⁵ M. C. SAUER, jr. u. L. M. DORFMAN, J. Chem. Phys. **35**, 497 [1961].
- ⁶ H. OKABE u. J. R. MCNESBY, J. Chem. Phys. **36**, 601 [1962].
- ⁷ R. A. BACK u. D. W. L. GRIFFITHS, J. Chem. Phys. **46**, 4839 [1967].
- ⁸ H. D. BECKEY, W. GROTH, H. OKABE u. H. J. ROMMEL, Z. Naturforsch. **19a**, 1511 [1964].
- ⁹ P. BORRELL, P. CASHMORE u. A. E. PLATT, J. Chem. Soc. A **1968**, 3063.
- ¹⁰ A. J. MERER u. R. S. MULLIKEN, Chem. Rev. **69**, 639 [1969].
- ¹¹ L. G. GLASGOW u. P. POTZINGER, J. Phys. Chem., **138** [1972].
- ¹² P. POTZINGER u. G. VON BÜNAU, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **72**, 195 [1968].
- ¹³ G. VON BÜNAU, K. NIESWANDT, D. HENNEBERG u. G. SCHOMBURG, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **73**, 891 [1969].
- ¹⁴ K. WATENABE, J. Chem. Phys. **40**, 558 [1964].
- ¹⁵ P. G. WILKINSON u. R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1895 [1955].
- ¹⁶ D. G. L. JAMES u. G. E. TROUGHTON, Trans. Faraday Soc. **62**, 145 [1966].
- ¹⁷ P. BORRELL, A. CERVENKA u. J. W. TURNER, J. Chem. Soc. B **1971**, 2293.
- ¹⁸ W. C. PRICE u. W. T. TUTTE, Proc. Roy. Soc. London **A 174**, 207 [1940].
- ¹⁹ P. G. WILKINSON, Can. J. Phys. **34**, 643 [1956].
- ²⁰ C. REID, J. Chem. Phys. **18**, 1299 [1950].
- ²¹ R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF u. W. E. KAMMER, J. Chem. Phys. **55**, 814 [1971].
- ²² R. MCDIARMID, J. Chem. Phys. **55**, 4669 [1971].
- ²³ K. J. ROSS u. E. N. LASSETTRE, J. Chem. Phys. **44**, 4633 [1966].
- ²⁴ A. G. HARRISON u. F. P. LOSSING, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 519 [1960].
- ²⁵ A. KUPPERMANN, J. K. RICE u. S. TRAJMAR, J. Phys. Chem. **72**, 3894 [1968].