

Untersuchung konkurrierender Reaktionen in strömenden Kohlenwasserstoff-Gemischen

R. Laupert

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

und G. von Büнау

Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Gesamthochschule Siegen, Hüttental-Weidenau

(Z. Naturforsch. **29 a**, 642–649 [1974]; eingegangen am 21. Januar 1974)

Herrn Prof. W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

Investigation of Competing Reactions in Flowing Mixtures of Hydrocarbons

The reactions of atomic hydrogen with propene, butene-2, and trimethylethylene, and with mixtures of these olefins with ethylene have been studied using flow apparatus. It was found that under the experimental conditions intermediate alkyl radicals reacted practically only with atomic hydrogen. This made possible a kinetic evaluation of the results yielding numerical values of several relative rate constants of competing intermediate reactions.

Einleitung

Die Erforschung von strahlenchemischen Gasreaktionen, aber auch von Verbrennungsprozessen, setzt sehr oft die Kenntnis der Geschwindigkeit bzw. der relativen Bedeutung von einzelnen Elementarprozessen voraus. In einem idealen Experiment zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit trennt man den Elementarprozeß von allen anderen Prozessen ab: dies läßt sich zwar mit Molekularstrahlapparaturen verwirklichen, doch ist die Methode bislang auf die allereinfachsten Fälle beschränkt (z. B. Atom + zweiatomiges Molekül etc.¹). Bei allen anderen Experimenten hängt die Zuordnung der Meßdaten zu den reaktionskinetischen Parametern der einzelnen Elementarprozesse von Annahmen über den Mechanismus der Gesamtreaktion ab. Dies gilt auch für die Strömungsmethoden, die sich in den letzten Jahren als elegante Technik zur Untersuchung von Atomreaktionen bewährt haben^{2, 3}.

Gemeinsames Merkmal der verschiedenen in der Literatur beschriebenen Strömungsmethoden ist die Erzeugung von hohen Konzentrationen einer Atomsorte in einem inerten Trägergasstrom. Bei Zusatz eines Substratgasstromes erhält man aus Konzentrationsmessungen Informationen über die Reaktionen der Atome mit den Substratmolekülen. Da man den Abstand zwischen dem Substrateinlaß und der Konzentrationsmeßstelle und damit die Reaktionszeit variieren kann, lassen sich auch Absolutwerte von Geschwindigkeitskonstanten bestimmen.

Der Vorteil dieser Methoden liegt jedoch nicht ausschließlich in der Möglichkeit der direkten Bestimmung von (Brutto-)Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch darin, daß die Vorgabe einer hohen Konzentration an reaktiven Atomen zu einer weitgehenden Unterdrückung von Nebenreaktionen führt. In der vorliegenden Arbeit wird daher von diesem Effekt der Strömungsanordnung Gebrauch gemacht, und zwar im Zusammenhang mit der Untersuchung der konkurrierenden Addition von atomarem Wasserstoff an Olefine. In stationären Systemen sind solche Konkurrenzreaktionen schon früher untersucht worden^{4, 5}, doch wird hierbei der Gesamtmechanismus durch das Auftreten von Inter-radikalreaktionen sehr kompliziert. Unter den Bedingungen der Strömungsmethode, d. h. in Gegenwart von hohen H-Atomkonzentrationen spielen demgegenüber praktisch nur noch die Addition und die Abstraktion von H-Atom eine Rolle.

Experimentelles

Die verwendete Strömungsapparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem Strömungsrohr aus Pyrex, das zur Durchführung der Gasanalyse über eine 70 µm große Öffnung in einer Teflonscheibe mit einem Quadrupolmassenspektrometer (von Finnigan) verbunden ist. Argon wurde als Trägergas verwendet, dessen Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe von Präzisions-Regelventilen konstant gehalten wurde. Zur Erzeugung der H-Atome wurde Wasserstoff über eine an das Strömungsrohr angesetzte Mischkammer eingelassen (maximal 0,5% des Trägergasstromes) und



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.

in einer elektrodenlosen (Mikrowellen-)Entladungsstrecke in Atome aufgespalten (dieser im Hohlraum der Mikrowellenantenne befindliche Teil des Strö-

mungsrohres bestand aus Quarz). Eine mit dem Strömungsrohr verbundene Mischkammer diente dem Einlaß von Substratgas. Zur Druckmessung im

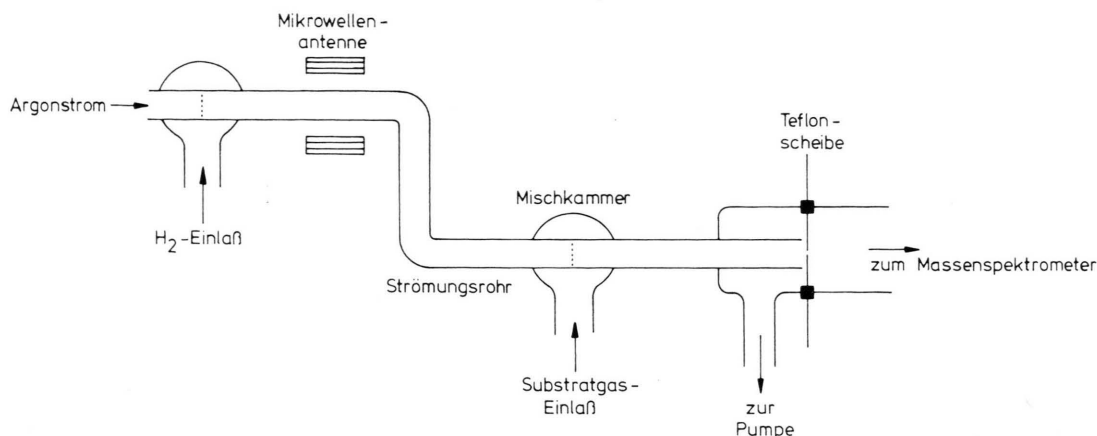


Abb. 1. Strömungsapparatur zur Untersuchung von Atomreaktionen.

Strömungsrohr stand ein Kammerer-Manometer zur Verfügung. Um die Rekombination der H-Atome möglichst weitgehend zu unterdrücken, wurde die Innenwand des Strömungsrohres mit 10%iger Flußsäure vorbehandelt.

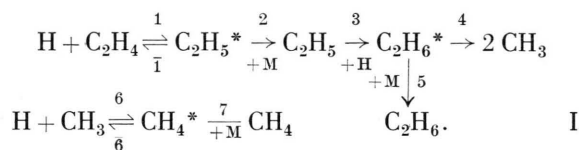
Zur Durchführung der Gasanalyse wurde die Elektronenenergie in der Ionenquelle des Massenspektrometers auf 18 eV eingestellt. Dadurch wurde ein Kompromiß zwischen den an die Analyse zu stellenden Forderungen nach Spezifität (möglichst geringer Fragmentierung der Moleküle) und ausreichender Empfindlichkeit erzielt. Eine hohe Reproduzierbarkeit der einzelnen Analysen ließ sich jedoch trotz häufiger Durchführung von Eichmessungen nicht erreichen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Addition von H-Atom an Olefine treten (über die Zwischenstufe der Alkylradikale) paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe als Endprodukte auf, vgl. Tabelle 1. Im Fall des Äthylen findet man jedoch nicht nur Äthan, sondern auch große Mengen von Methan, da das intermediär durch Kombination von Äthylradikal mit H-Atom zunächst gebildete Äthan bei hinreichend niedrigen Drucken wiederum in zwei Methylradikale zerfallen kann. Eine Weiterreaktion von H-Atom mit dem gebildeten Äthan findet jedoch unter den experimentellen Bedingungen der Strömungsmethode nicht statt; dies ergab sich aus der Abwesenheit von Reaktionsprodukten bei einem Blindversuch, in dem Äthan zu

dem strömenden Argon-H-Atom-Gemisch hinzugefügt wurde.

Man hat daher von folgendem Reaktionsschema auszugehen⁶:



Schon in diesem einfachsten und am besten untersuchten Fall findet daher bezüglich der Kombination mit H-Atom eine Konkurrenz zwischen Methyl- und Äthylradikal statt. Geht man nun von einem Gemisch aus Äthylen und einem anderen Olefin aus, so laufen weitere Konkurrenzreaktionen ab, und man kann aus der Analyse der Produkte und ihrer Konzentrationsabhängigkeit auf die relative Bedeutung der einzelnen Reaktionen schließen.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, entsteht nur sehr wenig Butan, wenn ein Gemisch aus Äthylen und Propen eingesetzt wird, wenn also durch Addition von H-Atom Methyl- und Propylradikale nebeneinander entstehen. Entsprechend findet man auch bei Einsatz von Buten-2 und Trimethyläthylen keine höheren Kohlenwasserstoffe als Butan bzw. Pentan. Inter radikalreaktionen fallen daher neben den Reaktionen von H-Atom mit Alkylradikal — zumindest unter den angegebenen Bedingungen — nicht ins Gewicht.

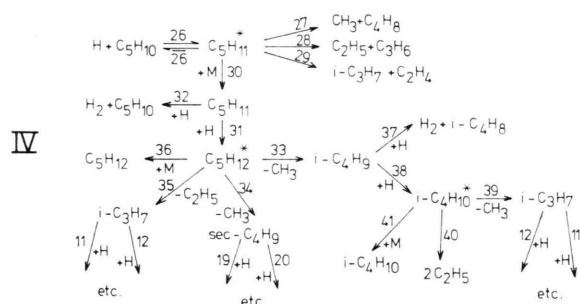
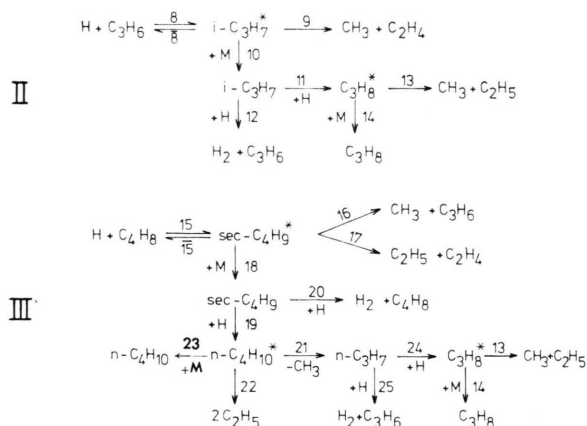
Tab. 1. Produktausbeuten bei der Addition von atomarem Wasserstoff an Propen, Buten-2 und Trimethyläthylen und an Gemische dieser Olefine mit Äthylen (bei Raumtemperatur und 3 Torr).

Produkt	Relative Ausbeuten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen $[C_2H_4]_0/[C_3H_6]_0$				
	0/146	108/102	73,3/140,3	52,3/171,0	30,7/170,0
CH ₄	168,5	195,0	181,5	148,3	134,0
C ₂ H ₄	22,2	31,8	28,6	37,3	29,8
C ₂ H ₆	32,6	47,8	49,1	48,6	47,1
C ₃ H ₆	3,3	6,0	10,4	21,5	24,2
C ₃ H ₈	51,0	40,2	58,3	70,8	73,5
C ₄ H ₁₀	4,8	4,0	4,7	6,1	6,6

Produkt	Verhältnis der Anfangskonzentrationen $[C_2H_4]_0/[C_4H_8]_0$				
	0/161,6	137,5/129,5	94,7/169,2	66,7/178,3	53,9/189,3
CH ₄	162,7	227,3	166,3	161,5	134,6
C ₂ H ₄	11,9	37,7	43,4	38,3	31,0
C ₂ H ₆	28,3	50,4	39,9	44,9	40,5
C ₃ H ₆	7,6	8,1	10,9	17,4	18,4
C ₃ H ₈	27,0	25,8	25,7	32,6	34,7
C ₄ H ₈	12,3	10,4	19,7	31,9	46,2
C ₄ H ₁₀	59,7	47,7	58,9	75,3	79,8

Produkt	Verhältnis der Anfangskonzentrationen $[C_2H_4]_0/[C_5H_{10}]_0$					
	0/242,9	126,2/103,2	104,4/173,4	75,4/167,0	55,3/157,7	41,7/143,9
CH ₄	57,5	79,1	76,6	74,4	56,4	59,6
C ₂ H ₄	1,3	78,9	66,7	40,4	40,0	28,4
C ₂ H ₆	35,7	39,0	35,7	39,5	26,1	26,6
C ₃ H ₆	∅	13,5	∅	11,5	18,3	11,5
C ₃ H ₈	∅	∅	∅	∅	∅	∅
C ₄ H ₈	48,0	16,1	27,4	30,5	28,4	26,0
C ₄ H ₁₀	22,2	24,0	22,0	31,0	32,0	26,6
C ₅ H ₁₀	90,5	23,6	40,3	53,1	54,4	43,8
C ₅ H ₁₂	76,0	32,6	67,3	54,7	45,6	56,5

Zur Erklärung der in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse muß man daher die folgenden Flußdiagramme betrachten (die jeweils noch um die Reaktionen aus dem Schema I zu ergänzen sind):



Die Reaktionen von H-Atom mit den olefinischen Produkten der Abstraktionsreaktionen sind hier nicht berücksichtigt, da sie neben der Hauptreaktion mit dem jeweils eingesetzten Olefin keine Rolle spielen können. Aus den Flußdiagrammen geht zunächst noch nicht hervor, welche relative Bedeutung die einzelnen Reaktionsschritte bei der Bildung der Endprodukte haben. Diese Information kann nur von einer detaillierten kinetischen Analyse der Produkt-

mengenverhältnisse erwartet werden. Führt man die folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten R_i und Geschwindigkeitskonstanten k_i für die Elementarprozesse 1 und 8 ein durch:

$$R_1 = k_1 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4], \quad (1)$$

$$R_8 = k_8 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{C}_3\text{H}_6], \quad (2)$$

so ergibt sich im Fall stationärer Radikalkonzentrationen:

$$-\frac{d}{dt}[\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{k_2[\text{M}]}{k_1 + k_2[\text{M}]} R_1 - \frac{k_9}{k_8 + k_9 + k_{10}[\text{M}]} R_8 \quad (3)$$

$$-\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_9}{k_8 + k_9 + k_{10}[\text{M}]} + \frac{k_{10}[\text{M}]}{k_8 + k_9 + k_{10}[\text{M}]} \cdot \frac{k_{11}}{k_{11} + k_{12}} \right) \cdot R_8. \quad (4)$$

Zur Abkürzung der Schreibweise definiert man zweckmäßigerweise Reaktionswahrscheinlichkeiten durch

$$p_i = \frac{k_i'}{\sum_j k_j}; \quad k' = \begin{cases} = k & \text{für monomolekulare Reaktionen} \\ = k \cdot [\text{M}] & \text{für bimolekulare Reaktionen} \end{cases} \quad (5)$$

wie z. B.

$$p_{11} = \frac{k_{11}}{k_{11} + k_{12}}; \quad p_9 = \frac{k_9}{k_8 + k_9 + k_{10}[\text{M}]};$$

$$p_2 = \frac{k_2[\text{M}]}{k_1 + k_2[\text{M}]}; \text{ etc.}$$

$$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} = 2 p_4 \cdot \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0} + \frac{B}{1-A} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} \right)^{1-A} \right\} + \left(D - \frac{2 p_4 A B}{1-A} \right) \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - 1 \right). \quad (8)$$

Entsprechend ist

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} = p_5 \cdot \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0} + \frac{B}{1-A} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} \right)^{1-A} \right\} + \left(E - \frac{p_5 A B}{1-A} \right) \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - 1 \right) \quad (9)$$

mit

$$E = p_5 p_{10} p_{11} p_{13} / (p_9 + p_{10} p_{11})$$

und

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} = \frac{p_{10} p_{11} p_{14}}{p_9 + p_{10} p_{11}} \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - 1 \right). \quad (10)$$

Die Beziehungen (7) bis (10) erlauben daher eine Auswertung der in Tab. 1 zusammengestellten Messungen für das Substratgemisch $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$. In entsprechender Weise lassen sich jedoch auch die Meßergebnisse für die beiden übrigen Substratgemische

Die Konzentration des Äthylens, $[\text{C}_2\text{H}_4]$, ist dann mit der des Propens, $[\text{C}_3\text{H}_6]$, durch die Differentialgleichung

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d[\text{C}_3\text{H}_6]} = \frac{p_2}{p_9 + p_{10} p_{11}} \cdot \frac{k_1}{k_8} \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - \frac{p_9}{p_9 + p_{10} p_{11}} = A \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} - B \quad (6)$$

verbunden. Gl. (6) hat die Lösung

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} = \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0} + \frac{B}{1-A} \right) \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0}{[\text{C}_3\text{H}_6]} \right)^{1-A} - \frac{B}{1-A}, \quad (7)$$

wo

$$A = \frac{p_2}{p_9 + p_{10} p_{11}} \cdot \frac{k_1}{k_8}, \quad B = \frac{p_9}{p_9 + p_{10} p_{11}}.$$

Ganz analog lassen sich die Konzentrationen aller anderen Produkte als Verhältnisse zur Propen-Konzentration ausdrücken; z. B. gilt für Methan

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d[\text{C}_3\text{H}_6]} = 2 p_4 \cdot A \cdot \frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_3\text{H}_6]} + D$$

mit

$$D = \frac{p_9 + (1 + 2 p_4) \cdot p_{10} p_{11} p_{13}}{p_9 + p_{10} p_{11}}$$

und man erhält durch Einsetzen von Gl. (7) und Integration

auswerten, wenn man die Flußdiagramme III und IV zugrunde legt (s. Anhang). Hierfür wurde ein Computer-Programm geschrieben, das eine (im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate) optimale Anpassung von Zahlenwerten der gesuchten Reaktionswahrscheinlichkeiten an die Meßergebnisse der Tab. 1 bewirkt (eine Kopie des in FORTRAN IV geschriebenen Programms kann auf Anforderung von den Autoren bezogen werden). Der Grad der nach diesem Verfahren erreichbaren Anpassung läßt sich aus Tab. 2 entnehmen, in der gemessene und

Tab. 2. Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Produktausbeuten bei der konkurrierenden H-Atom-Addition an Olefin-Gemischen.

Addition an C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆										
Verhältnis der Anfangskonzentrationen [C ₂ H ₄] ₀ /[C ₃ H ₆] ₀										
0/1		1/0,94		1/1,91		1/3,27		1/5,54		
gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	
CH ₄	168,5	127,5	195,0	169,6	181,5	166,8	148,3	157,5	134,0	136,9
C ₂ H ₄	22,2	9,3	31,8	25,4	28,6	28,2	37,3	37,0	29,8	33,6
C ₂ H ₆	32,6	32,4	47,8	68,9	49,1	57,9	48,6	47,2	47,1	36,6
C ₃ H ₈	51,0	72,3	40,2	48,6	58,3	65,8	70,8	75,7	73,5	73,8

Addition an C ₂ H ₄ /C ₄ H ₈										
Verhältnis der Anfangskonzentrationen [C ₂ H ₄] ₀ /[C ₄ H ₈] ₀										
0/1		1/0,94		1/1,79		1/2,67		1/3,51		
gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	
CH ₄	162,7	108,6	227,3	193,0	166,3	176,0	161,5	146,7	134,6	130,9
C ₂ H ₄	11,9	6,9	37,7	29,9	43,4	30,1	38,3	30,7	31,0	32,0
C ₂ H ₆	28,3	27,3	50,4	81,7	39,9	65,2	44,9	49,4	40,5	41,3
C ₃ H ₆	7,6	14,8	8,1	11,8	10,9	14,8	17,4	14,5	18,4	14,2
C ₃ H ₈	27,0	33,5	25,8	26,8	25,7	33,6	32,6	32,9	34,7	32,2
C ₄ H ₁₀	59,7	68,8	47,7	54,8	58,9	68,8	75,3	67,4	79,8	65,9

Addition an C ₂ H ₄ /C ₅ H ₁₀												
Verhältnis der Anfangskonzentrationen [C ₂ H ₄] ₀ /[C ₅ H ₁₀] ₀												
0/1		1/0,82		1/1,66		1/2,21		1/2,85		1/3,45		
gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	
CH ₄	57,5	79,6	79,1	86,4	76,6	106,3	74,4	81,3	56,4	69,0	59,6	64,7
C ₂ H ₄	1,3	0	78,9	78,5	66,7	65,3	40,4	52,1	40,0	39,3	28,4	28,4
C ₂ H ₆	35,7	12,4	39,0	31,8	35,7	31,6	39,5	21,6	26,1	16,9	26,6	15,2
C ₃ H ₆	0	17,3	13,5	9,0	0	15,1	11,5	12,9	18,3	11,7	11,5	11,4
C ₃ H ₈	0	4,6	0	2,4	0	4,0	0	3,4	0	3,1	0	3,0
C ₄ H ₈	48,0	29,0	16,1	15,1	27,4	25,3	30,5	21,6	28,4	19,6	26,0	19,0
C ₄ H ₁₀	22,2	27,7	24,0	14,5	22,0	24,2	31,0	20,7	32,0	18,8	26,6	18,2
C ₅ H ₁₂	76,0	73,0	32,6	38,1	67,3	63,8	54,7	54,6	45,6	49,5	56,5	48,0

berechnete Werte einander gegenübergestellt sind. Die Übereinstimmung ist zwar nicht perfekt, entspricht jedoch etwa dem nach der verwendeten Analysenmethode zu erwartenden Fehler.

Für die Zahlenwerte der kinetischen Parameter ergibt sich insbesondere

$$\begin{aligned} k_1/k_8 &= 0,56 \pm 0,02, \\ k_1/k_{15} &= 1,2 \pm 0,2, \\ k_1/k_{26} &= 0,8 \pm 0,2, \end{aligned} \quad (11)$$

was gut mit den Ergebnissen anderer Autoren übereinstimmt^{2, 4, 7}. Die übrigen Zahlenwerte sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Da die Summe der Wahrscheinlichkeiten für n miteinander konkurrierende Reaktionen eins ist, erhält man bei der Auswertung jeweils nur $(n-1)$ unabhängige Zahlenwerte der p_i (unterstrichene Werte in Tabelle 3). Tabelle 3 ent-

hält ferner auch Angaben über die (z. Tl. großen) Unsicherheiten, σ_i , in den p_i , deren Quadrate als umgekehrt proportional zu den 2. Ableitungen der Fehlerquadratsumme F angesetzt wurden:

$$\sigma_i^2 = 2(\partial^2 F / \partial p_i^2)^{-1} \quad (12)$$

(wegen möglicher systematischer Fehler, insbesondere bei der Druckmessung, sind die tatsächlichen Unsicherheiten in den Ergebnissen wahrscheinlich noch etwas höher als in Tab. 3 angegeben). Bei der Fehlerabschätzung wurde davon ausgegangen, daß die Primärdaten mit einem konstanten Fehler (± 1 in den Einheiten der Tab. 1) gemessen wurden, was zu unterschiedlichen Unsicherheiten u_i in den der Auswertung zugrunde gelegten Verhältniszahlen [Gl. (7) bis (10) etc.], d. h. zu einer unterschiedlichen Gewichtung der Meßdaten führt. Bezeichnet man also mit Δ_i die Differenz zwischen berechneter

und gemessener Relativausbeute (s. Tab. 2), so ist die Fehlerquadratsumme

$$F = \sum (1/u_i^2) \Delta_i^2. \quad (13)$$

(Bezüglich weiterer Einzelheiten der Fehlerrechnung sei auf das Buch von Bevington⁸ verwiesen.)

Vergleicht man nun die Angaben in Tab. 3 mit den Flußdiagrammen I–IV, so ergibt sich, daß eine Reihe von Reaktionen, wie Nr. 16 und andere, die bei der Auswertung zunächst mitberücksichtigt wur-

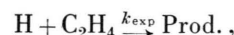
Tab. 3. Relative Zahlenwerte von Reaktionswahrscheinlichkeiten bei der konkurrierenden Addition von H-Atom an Olefine (bei Raumtemperatur und 3 Torr Gesamtdruck). Die angegebenen Fehler der Reaktionswahrscheinlichkeiten wurden aus einer Varianzanalyse erhalten (vgl. Text).

Reaktion	Reaktions- wahrschein- lichkeit	Literatur- werte
$C_2H_5^*$ $\left\langle \begin{array}{l} C_2H_4 + H \\ + M \ C_2H_5 \end{array} \right\rangle$	0,72 0,28 $\pm 0,01$	
$C_2H_6^*$ $\left\langle \begin{array}{l} 2 \ CH_3 \\ + M \ C_2H_6 \end{array} \right\rangle$	0,47 $\pm 0,01$ 0,53	
$i-C_3H_7^*$ $\left\langle \begin{array}{l} C_3H_6 + H \\ - C_2H_4 + CH_3 \\ + M \ i-C_3H_7 \end{array} \right\rangle$	0,53 0,09 $\pm 0,01$ 0,38 $\pm 0,01$	s. ¹⁶
$C_3H_8^*$ $\left\langle \begin{array}{l} C_2H_5 + CH_3 \\ + M \ C_3H_8 \end{array} \right\rangle$	0,15 $\pm 0,01$ 0,85	ca. 0,4 ca. 0,6 s. ¹⁶
$sec-C_4H_9^*$ $\left\langle \begin{array}{l} C_4H_8 + H \\ - C_2H_4 + C_2H_5 \\ + M \ sec-C_4H_9 \end{array} \right\rangle$	0,35 0,07 $\pm 0,03$ 0,58 $\pm 0,1$	
$n-C_4H_{10}^*$ $\left\langle \begin{array}{l} n-C_3H_7 + CH_3 \\ - 2 \ C_2H_5 \\ + M \ n-C_4H_{10} \end{array} \right\rangle$	0,41 $\pm 0,04$ 0,04 $\pm 0,03$ 0,55	
\ddagger $C_5H_{11}^*$ $\left\langle \begin{array}{l} C_5H_{10} + H \\ + M \ C_5H_{11} \end{array} \right\rangle$	0,08 0,92 $\pm 0,17$	
$C_5H_{12}^*$ $\left\langle \begin{array}{l} i-C_4H_9 + CH_3 \\ - i-C_3H_7 + C_2H_5 \\ + M \ C_5H_{12} \end{array} \right\rangle$	0,38 $\pm 0,03$ 0,11 $\pm 0,03$ 0,51	
$H + n-C_3H_7$ $\left\langle \begin{array}{l} C_3H_8^* \\ H_2 + C_3H_6 \end{array} \right\rangle$	0,77 $\pm 0,13$ 0,23	
$H + i-C_3H_7$ $\left\langle \begin{array}{l} C_3H_8^* \\ H_2 + C_3H_6 \end{array} \right\rangle$	0,34 $\pm 0,01$ 0,66	0,55 0,45 s. ¹⁶
$H + sec-C_4H_9$ $\left\langle \begin{array}{l} n-C_4H_{10}^* \\ H_2 + C_4H_8 \end{array} \right\rangle$	0,71 $\pm 0,12$ 0,29	
$H + i-C_4H_9$ $\left\langle \begin{array}{l} i-C_4H_{10}^* \\ H_2 + i-C_4H_8 \end{array} \right\rangle$	0,51 0,49 $\pm 0,09$	
\ddagger $H + C_5H_{11}$ $\left\langle \begin{array}{l} C_5H_{12}^* \\ H_2 + C_5H_{10} \end{array} \right\rangle$	0,69 $\pm 0,13$ 0,31	

\ddagger wahrscheinlich 2-Methyl-2-Butylradikal.

den, tatsächlich ohne Bedeutung sind und daher auch in Tab. 3 nicht erscheinen. Besonders zu beachten ist, daß hier der Fall der chemischen Aktivierung vorliegt, und daß die Reaktionswahrscheinlichkeiten wegen der in Gl. (5) auftretenden Produkte $k_i \cdot [M]$ druckabhängig sind. In der Literatur werden diese Produkte oft auch durch das Symbol „ ω “ abgekürzt und „Stoßzahl“ genannt (obwohl sie in Einheiten von sec^{-1} angegeben werden). Diese Bezeichnungsweise verschleiert jedoch die individuellen Unterschiede in den k_i ; vor allem aber setzt sie das „Modell der starken Stöße“ voraus⁹. Da neuerdings auch andere Modelle diskutiert werden¹⁰, erscheint es zweckmäßig, den Begriff der Stoßzahl in diesem Zusammenhang nicht explizit zu verwenden.

Abschließend sei hier nur noch vermerkt, daß die in Gl. (11) erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten jederzeit in Absolutwerte umgerechnet werden können. Voraussetzung ist hierfür lediglich die Kenntnis des Absolutwertes von einer hier vorkommenden Reaktionskonstanten, z. B. der Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtreaktion



die schon von mehreren Autoren bestimmt worden ist^{6, 11–13}. Der von uns bestimmte Absolutwert ergab sich (bei 2,5 Torr) zu

$$k_{exp} = 4,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{Molekül} \cdot \text{sec},$$

was gut mit neueren Ergebnissen übereinstimmt^{6, 13–15}.

Unter Zugrundelegung von Reaktionsschema I erhält man

$$k_1 = (1/2 p_2) k_{exp}.$$

Über Absolutwerte von Geschwindigkeitskonstanten und ihre Bestimmung mit unserer Strömungsapparatur soll jedoch in einer späteren Arbeit im Zusammenhang berichtet werden.

Wir danken Herrn Dr. R. Rienäcker für die Überlassung einer Trimethyläthylenprobe und den Herren Prof. O. E. Polansky, Dr. F. Mark und Dr. P. Potzinger für kritische Durchsicht des Manuskripts und einige wichtige Hinweise.

Anhang

In Analogie zur kinetischen Behandlung der Flußdiagramme II und I, die zu den Gln. (7) bis (10) führten, kann man auch im Fall der Konkurrenz-

reaktion von H-Atom mit Äthylen/Buten-2-Gemisch schreiben:

$$-\frac{d}{dt} [\text{C}_2\text{H}_4] = p_2 R_1 - p_{17} R_{15},$$

$$-\frac{d}{dt} [\text{C}_4\text{H}_8] = (p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}) R_{15},$$

wo $R_{15} = k_{15}[\text{H}] \cdot [\text{C}_4\text{H}_8]$

und die Reaktionswahrscheinlichkeiten p_i nach Gl.(5) ihre übliche Bedeutung haben. Geht man wiederum davon aus, daß die Konzentrationen der intermediär auftretenden Radikale stationär sind, so erhält man

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]_0} + \frac{H}{1-G} \right) \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} \right)^{1-G} - \frac{H}{1-G}$$

mit den Abkürzungen

$$G = \frac{p_2}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}} \cdot \frac{k_1}{k_{15}}, \quad H = \frac{p_{17}}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}}.$$

Ferner wird

$$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = 2 p_4 \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]_0} + \frac{H}{1-G} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} \right)^{1-G} \right\} + \left(I - \frac{2 p_4 G H}{1-G} \right) \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = p_5 \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]_0} + \frac{H}{1-G} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} \right)^{1-G} \right\} + p_5 \left(J - \frac{G H}{1-G} \right) \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = \frac{p_{16} + p_{18} p_{19} p_{21} p_{25}}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}} \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = \frac{p_{14} p_{18} p_{19} p_{21} p_{24}}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}} \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = \frac{p_{18} p_{19} p_{23}}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}} \left(\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]_0}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - 1 \right),$$

wobei die Abkürzungen

$$I = 2 p_4 J + \frac{p_{16} + p_{18} p_{19} p_{21} (1 + p_{13} p_{24})}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}}, \quad J = \frac{p_{17} + p_{18} p_{19} (2 p_{22} + p_{13} p_{21} p_{24})}{p_{16} + p_{17} + p_{18} p_{19}}$$

verwendet wurden.

Schließlich erhält man im Fall der konkurrierenden Reaktion von H-Atom mit Äthylen/Trimethyläthylen-Gemisch die analogen Beziehungen

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0} + \frac{Q}{1-P} \right) \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} \right)^{1-P} - \frac{Q}{1-P},$$

$$\frac{[\text{CH}_4]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = 2 p_4 \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0} + \frac{Q}{1-P} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} \right)^{1-P} \right\} + \left(R - \frac{2 p_4 P Q}{1-P} \right) \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = p_5 \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0} + \frac{Q}{1-P} \right) \left\{ \frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} \right)^{1-P} \right\} + p_5 \left(S - \frac{P Q}{1-P} \right) \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = \frac{p_{28} + p_{12} p_{29} + p_{30} p_{31} (p_{12} p_{35} + p_{12} p_{33} p_{38} p_{39} + p_{19} p_{21} p_{25} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = \frac{p_{14} p_{30} p_{31} (p_{11} p_{35} + p_{11} p_{33} p_{38} p_{39} + p_{19} p_{21} p_{24} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} = \frac{p_{27} + p_{30} p_{31} (p_{33} p_{37} + p_{20} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \left(\frac{[\text{C}_5\text{H}_{10}]_0}{[\text{C}_5\text{H}_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[C_4H_{10}]}{[C_5H_{10}]} = \frac{p_{30} p_{31} (p_{33} p_{38} p_{41} + p_{19} p_{23} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \left(\frac{[C_5H_{10}]_0}{[C_5H_{10}]} - 1 \right),$$

$$\frac{[C_5H_{12}]}{[C_5H_{10}]} = \frac{p_{30} p_{31} p_{36}}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \left(\frac{[C_5H_{10}]_0}{[C_5H_{10}]} - 1 \right),$$

wobei die Abkürzungen durch

$$P = \frac{p_2}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \cdot \frac{k_1}{k_{26}}, \quad Q = \frac{p_{29}}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}},$$

$$R = 2 p_4 S + \frac{p_{27} + p_{30} p_{31} (p_{33} [1 + p_{38} p_{39}] + p_{34} [1 + p_{19} p_{21}])}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \\ + p_{13} \frac{p_{11} p_{29} + p_{30} p_{31} (p_{11} p_{35} + p_{11} p_{33} p_{38} p_{39} + p_{19} p_{21} p_{24} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}}$$

$$S = \frac{p_{28} + p_{30} p_{31} (p_{35} + 2 p_{33} p_{38} p_{40} + 2 p_{19} p_{22} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}} \\ + p_{13} \frac{p_{11} p_{29} + p_{30} p_{31} (p_{11} p_{35} + p_{11} p_{33} p_{38} p_{39} + p_{19} p_{21} p_{24} p_{34})}{p_{27} + p_{28} + p_{29} + p_{30} p_{31}}$$

definiert sind.

¹ J. P. Toennies, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 927 [1968].

² H. G. Wagner u. J. Wolfrum, Angew. Chem. **83**, 561 [1971].

³ J. Troe u. H. G. Wagner, Ann. Rev. Phys. Chem. **23**, 311 [1972].

⁴ R. J. Cvetanovic u. L. C. Doyle, J. Chem. Phys. **50**, 4705 [1969].

⁵ W. E. Falconer u. W. A. Sunder, Int. J. Chem. Kin. **3**, 395 [1971].

⁶ J. R. Barker, D. G. Keil, J. V. Michael u. D. T. Osborne, J. Chem. Phys. **52**, 2079 [1970].

⁷ E. E. Daby, H. Niki u. B. Weinstock, J. Phys. Chem. **75**, 1601 [1971].

⁸ P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York 1969.

⁹ P. J. Robinson u. K. A. Holbrook, Unimolecular Reactions, Wiley-Interscience, New York 1972.

¹⁰ W. G. Valance u. E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **45**, 216, 4280 [1966].

¹¹ M. J. Kurylo, N. C. Peterson u. W. Braun, J. Chem. Phys. **54**, 4662 [1971].

¹² J. A. Cowfer, D. G. Keil, J. V. Michael u. C. Yeh, J. Phys. Chem. **75**, 1584 [1971].

¹³ G. N. Suess, J. V. Michael u. D. T. Osborne, J. Chem. Phys. **58**, 2800 [1973].

¹⁴ M. P. Halstead, D. A. Lethard, R. M. Marshall u. J. H. Purnell, Proc. Roy. Soc. London **A 316**, 575 [1970].

¹⁵ A. F. Dodonov, G. K. Lavrovskaya u. V. L. Tal'roze, Kinetics and Catalysis (engl.) **10**, 14 [1969].

¹⁶ H. G. Wagner u. R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 440 [1972].