

# Die Kinetik des Zerfalls von Ditertiärbutylperoxid bei hohen Drücken und Temperaturen

M. Buback und H. Lendle

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe

Z. Naturforsch. **34a**, 1482–1488 (1979); eingegangen am 22. August 1979

*The Kinetic of the Decomposition of Di-tertiary-butyl-peroxide up to High Pressures and Temperatures*

The decomposition of di-tertiary-butyl-peroxide dissolved in n-heptane has been measured ir-spectroscopically up to pressures of 2300 bar at temperatures between 140 °C and 200 °C. The reaction follows a first order rate law with an activation energy  $E_a = 151.4 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  and an activation volume  $\Delta V^\ddagger = 10.1 \pm 1.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . The effectivity of the peroxide decomposition is discussed.

Kinetische Untersuchungen des Zerfalls organischer Peroxide sind von erheblichem anwendungstechnischem Interesse. Peroxide werden in großem Umfang als Initiatoren bei radikalischen Polymerisationen sowie als Vernetzungsagentien eingesetzt. Darüber hinaus richtet sich ein grundlegendes wissenschaftliches Interesse auf Fragen zur Kinetik des homolytischen Bindungsbruchs. In Arbeiten von Neuman [1] wurde die Bedeutung von Folge- und Konkurrenzreaktionen der im Lösungsmittelkäfig gebildeten Radikale aufgezeigt. Dabei erwiesen sich Experimente bis zu hohen Drücken als nützlich, da das hierbei zugängliche Aktivierungsvolumen eine Aussage über Teilschritte des Peroxidzerfalls zuläßt.

Ein besonderes technisches Interesse an Hochdruck-Experimenten zum Peroxidzerfall besteht im Zusammenhang mit Ethylen-Polymerisationen, die bei Drücken bis 3,5 kbar und Temperaturen bis etwa 300 °C mit peroxidischen Initiatoren durchgeführt werden. Es ist wünschenswert, den Zerfall des Initiators verdünnt in einem weitgehend inerten Lösungsmittel in Abwesenheit von Ethylen in einem weiten Druck- und Temperaturbereich genau zu kennen. Ein wesentliches Problem solcher kinetischer Experimente ist die Bestimmung der zeitlichen Änderung von Konzentrationen unter währendem hohen Druck und bei hoher Temperatur. Die Schwierigkeiten lassen sich durch die Anwendung der kürzlich entwickelten quantitativ spektroskopischen Methode umgehen, bei der Konzen-

trationen aus der Intensität von bei hohen Drücken und Temperaturen vermessenen charakteristischen Absorptionsbanden bestimmt werden [2].

Für die vorliegende Arbeit wurde Ditertiärbutylperoxid (DTBP) als Meßsubstanz ausgewählt. Es zeichnet sich durch eine hohe thermische Beständigkeit bei Normalbedingungen aus (Halbwertszeit  $\sim 5 \cdot 10^3$  Jahre). Die spektroskopische Bestimmung der Zerfallskinetik kann günstig über Infrarot-Absorptionsmessungen an der O-H-Streckschwingung des in n-Heptan-Lösung gebildeten tert.-Butanols  $\ddagger$  (TB) bei etwa  $3620 \text{ cm}^{-1}$  erfolgen. In der Literatur sind bereits zwei Untersuchungen des Zerfalls von DTBP bei hohen Drücken und Temperaturen [3, 4] beschrieben, bei denen die Analyse allerdings nicht unmittelbar bei Meßbedingungen durchgeführt wurde.

Um die bei hohen Temperaturen rasch verlaufende Reaktion verläßlich registrieren zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit Experimente an einem Fourier-Transform-Spektrometer (Digilab FTS 14) durchgeführt, das noch in Meßzeiten von wenigen Sekunden gut auswertbare Spektren liefert.

## Experimentelles

### 1. Optische Hochdruckzelle

In Abb. 1 ist die zylindrische Meßzelle aus hochwarmfestem Edelstahl (Remanit 1740, Thyssen Edelstahlwerke AG) mit zwei optischen Hochdruckfenstern F aus farblosem synthetischem Saphir gezeigt.

Sie wurde für Drücke bis 2 kbar und Temperaturen bis 200 °C konzipiert. Die Saphirfenster sind nach dem Poulter-Prinzip auf der optisch eben

Reprint requests to Priv.-Doz. Dr. habil. M. Buback, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1.

0340-4811 / 79 / 1200-1482 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

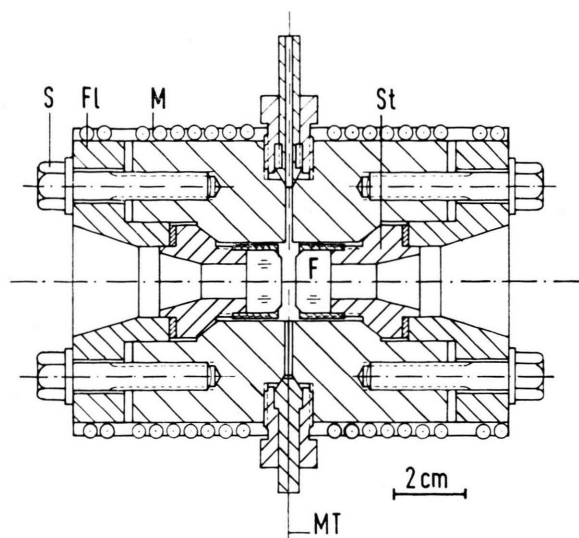


Abb. 1. Optische Hochdruckzelle, F Hochdruckfenster, S Schraube, Fl Flansch, M Messingmatrix (Heizung), St Stempel, MT Mantelthermoelement.

polierten Fläche der Edelstahlstempel St angebracht. Diese werden durch einen Flansch Fl mit jeweils 8 Schrauben S über konische Ringflächen gegen den Zellkörper gedichtet. Der Abstand zwischen den Saphir-Innenflächen bestimmt die optische Schichtlänge. Sie lag bei den Experimenten dieser Arbeit bei etwa 1 mm. Durch zwei Bohrungen senkrecht zur Zylinderachse werden die Meßsubstanz und ein Mantelthermoelement MT in die Zelle eingeführt. Die Heizung erfolgt mit Mantelheizleitern (Philips, Hamburg), die in einer über die Zelle geschobenen Messingmatrix M geführt werden.

Die Experimente bei den höchsten Drücken wurden in einer aus dem Edelstahl ATS 340 (Thyssen Edelstahlwerke AG) angefertigten Meßzelle mit ähnlichen Abmessungen wie in Abb. 1 durchgeführt. Einige Spektren wurden auch in einer aus Nimonic 115 (H. Wiggin & Co. Ltd., Hereford, England) hergestellten Zelle vermessen.

## 2. Meßanordnung — Durchführung der Experimente

Die gesamte Meßanordnung besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: Der optischen Meßzelle (Abb. 1), einem weiteren bis etwa 3 kbar einsetzbaren Hochdruckgefäß, in dem ein Metall-Wellrohrbalg (Metallschlauch-Fabrik, Pforzheim)

geführt wird, und dem Druckerzeugungsteil mit Spindelpresse und Manometern.

Die Peroxid-Lösung wird zunächst in den Wellrohrbalg im Innern des auf Raumtemperatur befindlichen zusätzlichen Hochdruckgefäßes eingefüllt und mit der Spindelpresse komprimiert. Der Wellrohrbalg gewährleistet die Druckübertragung von dem mit Wasser gefüllten Druckzweig auf die Meßlösung, ohne daß eine Vermischung eintreten kann. Die Verbindung zwischen der Meßlösung im Balg und der optischen Hochdruckzelle, die sich im Probenraum des FT-Infrarotgeräts befindet, ist zunächst durch ein Ventil unterbrochen. Nachdem in der evakuierten optischen Zelle die Meßtemperatur erreicht ist, wird das Verbindungsventil rasch geöffnet. Innerhalb von etwa 15 Sekunden stellt sich die Meßtemperatur wieder auf den zuvor eingeregelter Wert ein, und es können in vorgegebenen Zeitabständen Spektren registriert werden, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Der Ausgangsdruck im Zusatzautoklaven wird so gewählt, daß nach dem Überströmen in die leere Meßzelle der gewünschte Meßdruck in etwa erreicht wird. Die Feinregulierung erfolgt über die Spindelpresse.

## 3. Fehlerdiskussion

DTBP (Akzo Chemie, Deventer) besaß eine gaschromatographisch bestimmte Reinheit von 99,6%. Als Lösungsmittel wurde n-Heptan (Uvasol, Merck) verwendet. Die Drücke wurden mit geeichten Bourdon-Manometern auf besser als  $\pm 2$  bar bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Cr-Al-Mantelthermoelement unmittelbar an der vom Infrarotlicht erfaßten Meßschicht auf  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  genau.

Für die eindeutige Bestimmung von Konzentrationen aus Infrarotintensitäten muß gelten, daß die integrierte Molarabsorptivität (vgl. Meßmethode) der O-H-Streckschwingung des entstehenden Tertiärbutanols in einem weiten Zustandsbereich konstant ist. Diese Forderung wurde, wie im folgenden Abschnitt kurz beschrieben ist, an entsprechend verdünnten Lösungen von TB in n-Heptan geprüft. Da die Konzentrationen nicht aus der Intensität der gesamten O-H-Bande, sondern aus der kurzwelligen Halbbande bestimmt werden, können Unsicherheiten in der Festlegung des Bandenmaximums und der Basislinie für die Integration zu

einem Fehler von maximal  $\pm 2\%$  in den während einer Meßreihe spektroskopisch gemessenen Konzentrationen führen.

### Meßmethode

Der Zerfall von DTBP wurde spektroskopisch durch Messung der IR-Absorption der O-H-Streckschwingung des gebildeten Tertiärbutanols (TB) bestimmt. Zunächst mußte sichergestellt werden, daß die gemessene Infrarotabsorption des TB in verdünnten Lösungen von n-Heptan der TB-Konzentration proportional ist, so daß eindeutige Konzentrationsbestimmungen gelingen. Diese Forderung ist sicher in konzentrierten Lösungen bei tiefer Temperatur nicht erfüllt, da TB spezifische Assoziate bilden kann. Es wurden IR-Spektren im Bereich der OH-Streckschwingung von 0,01 molaren bis 0,2 molaren Lösungen von TB in n-Heptan bis zu Drücken von 2 kbar und bis 200 °C vermessen. Aus den Spektren wurde die — auch in den kinetischen Experimenten untersuchte — kurzwellige Halbbande bis zum Maximum der O-H-Streckschwingung bei etwa  $3624\text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ) vermessen. Es wurde nur die kurzwellige Halbbande zur Konzentrationsbestimmung herangezogen, da in der langwelligen Bandenhälfte eine Untergrundabsorption des Heptans auftritt. Die integrierte Molarabsorptivität  $\frac{1}{2} B_{\text{(O-H)}}$  berechnet sich aus der experimentell bestimmten Absorbanz  $A(\tilde{\nu})$  und der optischen Schichtlänge  $l$  nach der Formel:

$$\frac{1}{2} B_{\text{(O-H)}} = \frac{1}{c_{\text{TB}} l} \int_{\tilde{\nu}_K}^{\tilde{\nu}_{\text{max}}} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (1)$$

$\tilde{\nu}_K$  bezeichnet die kurzwellige Absorptionsgrenze bei etwa  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Die TB-Konzentration  $c_{\text{TB}}$  bei hohen Drücken und Temperaturen wird aus der bei Normalbedingungen eingestellten TB-Konzentration und den gut bekannten PVT-Daten des reinen n-Heptans [5] erhalten.

Im untersuchten Bereich von Druck, Temperatur und TB-Konzentration wurde der Wert

$$\frac{1}{2} B_{\text{(O-H)}} = (4,24 \pm 0,55) \text{ km mol}^{-1}$$

gefunden. Er ermöglicht die Festlegung von TB-Konzentrationen aus den bei hohen Drücken und Temperaturen gemessenen IR-Spektren.

Die gemessenen Konzentrationen  $c_t^{\text{TB}}$  sind mit der zu bestimmenden Konzentration des Peroxids

$c_t^{\text{PO}}$  durch die Beziehung

$$1 - (c_t^{\text{PO}}/c_0^{\text{PO}}) = c_t^{\text{TB}}/c_\infty^{\text{TB}} \quad (2)$$

verknüpft. Die Indizes 0,  $t$  und  $\infty$  bezeichnen die Zeiten 0 (Ausgangszustand),  $t$  und  $\infty$ .  $c_0^{\text{PO}}$  ist aus der Einwaage und  $c_\infty^{\text{TB}}$  aus den Spektren nach vollständiger Zersetzung bekannt.

Als Beispiel sind die Spektren aus einer Meßreihe bei 160 °C und 100 bar in Abb. 2 in dreidimensionaler Darstellung angegeben. Es ist die innerhalb einer Reaktionszeit von 120 Minuten gemessene Veränderung der Absorbanz  $A$  gezeigt ( $A = \log_{10} I_0/I$ ), wobei  $I_0$  und  $I$  die Intensitäten von reinem Lösungsmittel und von Lösungen unter Meßbedingungen sind.

### Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel der kinetischen Analyse ist zunächst, die Reaktionsordnung  $m$ , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  des Zerfalls des Ditertiärbutylperoxids zu bestimmen. Darüber hinaus ist eine Kenntnis des Aktivierungsvolumens  $\Delta V^\ddagger$  von Interesse. Diese Größe beschreibt die Druckabhängigkeit von  $k$ .

Um zu prüfen, ob eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung ( $m = 1$ ) in der DTBP-Konzentration vorliegt, wird die Größe  $\ln(c_t/c_0)$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. (Der obere Index PO wird hier, wie in allen folgenden Ausdrücken, nicht mehr geschrieben.) Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für drei Reaktionen bei 190 °C und 10 bar, 1200 bar und 2300 bar. Die für die drei

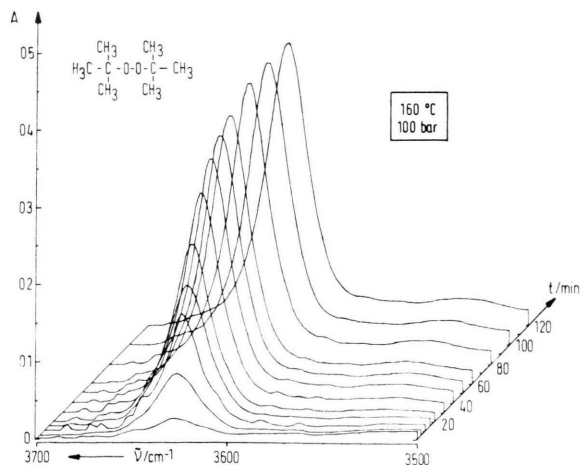


Abb. 2. Zerfall des DTBP bei 160 °C und 100 bar, gemessen über die Infrarotabsorption der OH-Streckschwingung des entstehenden Tertiärbutanols.

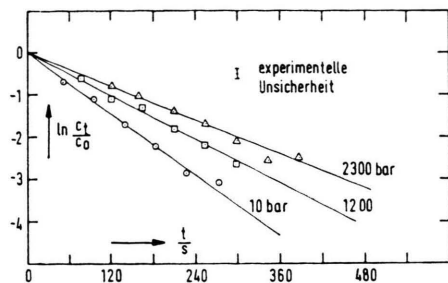


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Peroxidkonzentration  $c_t$  für die Zersetzung von DTBP bei 190 °C und den drei konstanten Drücken: 10 bar, 1200 bar und 2300 bar ( $c_0$  Anfangskonzentration von DTBP).

Experimente gemessenen Daten ordnen sich jeweils gut auf einer Gerade an. Auch für alle übrigen Experimente bei Temperaturen von 140 °C bis 200 °C werden lineare Beziehungen wie in Abb. 3 erhalten. Dies belegt, daß der Zerfall des DTBP als Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann.

Aus dem Anstieg der Geraden wie in Abb. 3 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ . Die unmittelbar aus den Ausgleichsgeraden im  $\ln(c_t/c_0)$  gegen  $t$  Diagramm erhaltenen Werte für  $k$  sind in Tab. 1 im Druckbereich von 10 bar bis 2300 bar und bei Temperaturen zwischen 140 °C und 200 °C angegeben.

Die  $k$ -Werte sind auf  $\pm 5\%$  genau. Dies steht nicht im Widerspruch zu der erheblich größeren Streuung des  $\frac{1}{2} B_{(O-H)}$ -Eichwerts, der für einen weiten Druck- und Temperaturbereich bestimmt wurde. Für die Berechnung jedes der  $k$ -Werte in Tab. 1 muß nur gefordert werden, daß  $\frac{1}{2} B_{(O-H)}$  im Verlauf eines Experiments in hochverdünnter Lösung bei fester Temperatur und festem Druck konstant bleibt.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nimmt mit der Temperatur stark zu. Die durch Druckerhöhung bewirkte Änderung von  $k$  ist weniger stark ausgeprägt. Es erfolgt jedoch zweifelsfrei eine Abnahme von  $k$  mit steigendem Druck.

Tabelle 1.

$k/10^{-5} \cdot s^{-1}$	140 °C	160 °C	180 °C	190 °C	200 °C
10 bar	9,98	68,2	476	1191	—
100 bar	—	70,0	451	1078	2509
200 bar	9,76	69,6	391	1088	2294
500 bar	8,61	64,8	420	1117	2120
1200 bar	6,92	53,0	342	885	1883
2300 bar	5,05	43,0	228	691	1360

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  bei konstantem Druck erhält man die Aktivierungsenergie  $E_a$  nach

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT). \quad (3)$$

In Abb. 4 ist  $\ln k$  für die Drücke 100 bar, 1200 bar und 2300 bar gegen die reziproke absolute Temperatur  $T^{-1}$  aufgetragen. Es ergeben sich drei nahezu parallele Geraden. Aus den Steigungen wird als Mittelwert für die Aktivierungsenergie  $E_a$  berechnet:

$$E_a = (151,4 \pm 1,6) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt in dem Bereich, der für die Aktivierungsenergien bei der Zersetzung einer Vielzahl von Peroxiden gefunden wurde [6]. Die für den Zerfall von DTBP in der Gasphase beobachteten Aktivierungsenergien liegen zwischen 150 kJ mol<sup>-1</sup> und 163 kJ mol<sup>-1</sup> [7–9]. Bei Untersuchungen des Zerfalls in Lösung ergaben sich Aktivierungsenergien in dem engen Bereich von 154 kJ mol<sup>-1</sup> bis 159 kJ mol<sup>-1</sup> [10]. Die in einer neueren Arbeit von Luft et al. [4] bei Experimenten bis zu hohen Drücken gefundene Aktivierungsenergie (152 kJ · mol<sup>-1</sup>) ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnis.

Aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei konstanter Temperatur ergibt sich das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  für die nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung ablaufende Zerfallsreaktion aus

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}. \quad (4)$$

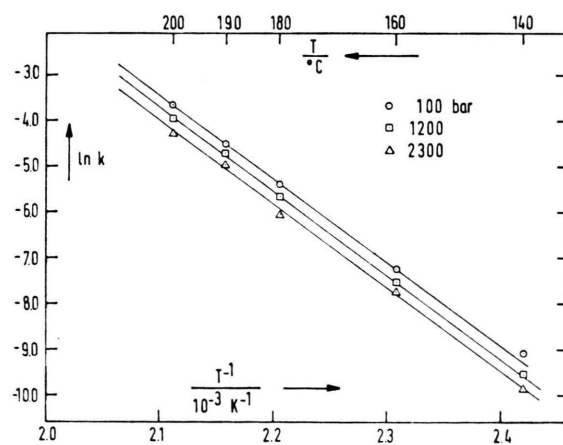


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/s^{-1}$  für den Zerfall von DTBP bei 100 bar, 1200 bar und 2300 bar.



Die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $P$  ist für die Temperaturen 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C in Abb. 5 gezeigt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit erhält man aus den Geraden einen von der Temperatur unabhängigen Wert für das Aktivierungsvolumen:

$$\Delta V^\ddagger = (10,1 \pm 1,1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt im Bereich der von Walling und Metzger [3] beobachteten Aktivierungsvolumina von DTBP gelöst in Kohlenwasserstoffen. Er weicht jedoch von dem Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger = 13,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ab, das in der kürzlich publizierten Arbeit von Luft et al. [4] angegeben ist.

Die für die Zersetzung des DTBP verdünnt in n-Heptan erhaltenen Daten können zu folgender Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r(P_r)$  bei dem willkürlich gewählten Referenzdruck  $P_r = 1,2 \text{ kbar}$  zusammengefaßt werden:

$$r(P_r) = -dc/dt = k(P_r)c \\ = 1,41 \cdot 10^{15} \exp(-18372/T) c. \quad (5)$$

Zur Bestimmung von  $r$  bei einem Druck  $P$  wird nach (4) die Geschwindigkeitskonstante  $k(P)$  aus dem Wert von  $k(P_r)$  bei gleicher Temperatur  $T$  und dem experimentell gefundenen Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  ermittelt:

$$\ln k(P) - \ln k(P_r) = -\Delta V^\ddagger (P - P_r)/RT.$$

Nach der Transition-State-Theorie können aus den Experimenten zwei weitere Aktivierungsparameter bestimmt werden: Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergeben sich druckunabhängige Werte für die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H^\ddagger = (147,8 \pm 1,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

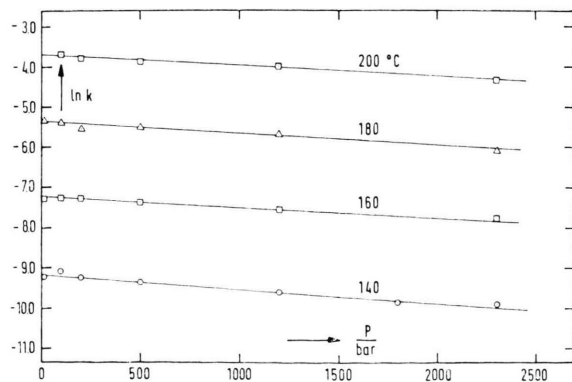


Abb. 5. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/\text{s}^{-1}$  für den Zerfall von DTBP bei 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C.

und die Aktivierungsentropie

$$\Delta S^\ddagger = (31,6 \pm 3,7) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

In Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel [11] haben  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta V^\ddagger$  gleiches Vorzeichen.

Die bislang bestimmten Parameter gestatten die formale Beschreibung des Zerfalls von DTBP gelöst in n-Heptan in einem weiten Zustandsbereich. Es ist wichtig zu überlegen, ob (5) geeignet ist, den Zerfall auch in anderen Lösungsmitteln zu beschreiben. Dabei interessiert vor allem die Zersetzung in Anwesenheit eines polymerisierbaren Monomeren.

Neuman [1] wies in seinen Arbeiten zum homolytischen Bindungsbruch darauf hin, daß nach Öffnen der Bindung einige konkurrierende Folgereaktionen auftreten können: Die Radikale rekombinieren, die Radikale reagieren mit einem den Lösungsmittelkäfig aufbauenden Molekül oder die Radikale diffundieren aus dem Käfig. Diese Annahmen machen die für die Peroxidzerersetzung in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität gemessenen Daten verständlich: Walling und Waits [12] beobachteten, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für DTBP bei 125 °C und Normaldruck von  $2,30 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  in einem Kohlenwasserstoff der Viskosität  $\eta = 0,358 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  auf  $0,70 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  in Nujol ( $\eta = 2,58 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) absinkt. Die höhere Viskosität begünstigt die Rekombination und erniedrigt somit die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit.

Es wäre wichtig zu wissen, in welchem Maße Rekombinationen bei den vorliegenden Experimenten an DTBP in n-Heptan-Lösung wirksam sind. Zur Beantwortung dieser Frage erscheint es nützlich, einige der publizierten Daten zur Kinetik des Zerfalls von DTBP in einem Diagramm zusammenzustellen. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Abb. 6 überstreichen den Temperaturbereich von 60 °C bis 350 °C. Sie wurden in Experimenten bei niedrigem Druck (meist bei Normaldruck) bestimmt. Von den eigenen Meßdaten wurden nur die  $k$ -Werte für 10 bar in Abb. 6 aufgenommen.

Mit nur einer Ausnahme ordnen sich die unter sehr unterschiedlichen Bedingungen gemessenen  $k$ -Werte gut auf einer Geraden an. Die Abweichung der von Luft et al. [4] registrierten Daten könnte daraus resultieren, daß in jener Arbeit  $k$  in reziproken Minuten gemessen aber versehentlich in reziproken Sekunden angegeben wurde. Für diese

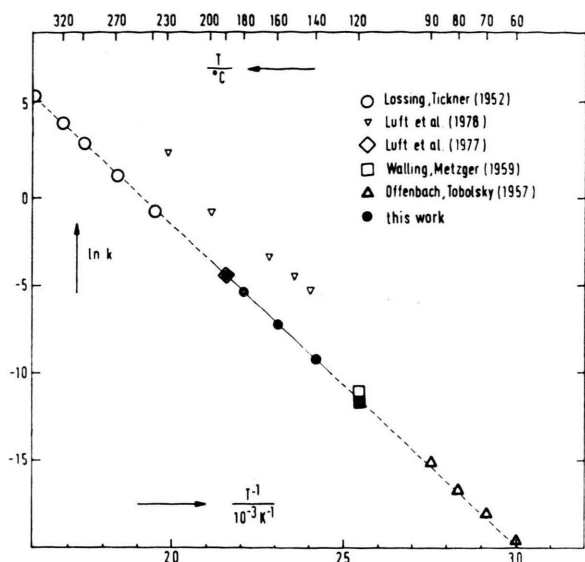


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/s^{-1}$  des Zerfalls von DTBP bei niedrigen Drücken.

Annahme spricht, daß ein von der gleichen Arbeitsgruppe an anderer Stelle publizierter Wert [13] in perfekter Übereinstimmung mit den hier vorgelegten Messungen ist. Dieser liegt auch auf der Ausgleichsgerade in Abb. 6.

Die einheitliche Darstellung der Meßdaten (Abb. 6) zeigt, daß sich die in einem weiten Zustandsbereich um mehr als zehn Größenordnungen ändernde Geschwindigkeitskonstante durch den einfachen Ansatz  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$  darstellen läßt. In den Gasphasenexperimenten oberhalb  $240^\circ\text{C}$  können Radikalrekombinationen ausgeschlossen werden. Diese Tatsache und die einheitliche Darstellung der Meßreihen legen es nahe, anzunehmen, daß auch in den übrigen Experimenten (Abb. 6), die in niedrigviskosen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von Styrol, das als Radikalfänger wirkt, durchgeführt wurden, Radikalrekombinationen im Lösungsmittelkäfig keinen merklichen Beitrag zum Reaktionsablauf leisten. Für diese Annahme spricht auch der aus den hier vorgelegten Resultaten abgeleitete Häufigkeitsfaktor  $k_0$ , der für 10 bar zu  $1,87 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  bestimmt wird. Bei merklichem Vorliegen von Radikalrekombinationen zu DTBP sollte ein geringerer  $k_0$ -Wert beobachtet werden.

Es wird vorgeschlagen, die einheitliche Darstellung der  $\ln k$ -Werte in Abb. 6 und den hohen

Wert für  $k_0$  folgendermaßen zu interpretieren: Die Gerade in Abb. 6 gibt für vorgegebene Temperatur jeweils den größtmöglichen Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k$  für den Zerfall des DTBP bei niedrigen Drücken an. In höherviskosen Lösungsmitteln, in denen Radikalrekombinationen eine maßgebliche Rolle spielen, beobachtet man niedrigere Werte als es der Ausgleichsgerade in Abb. 6 entspricht. So liegt der von Walling und Waits [12] für die Zersetzung von DTBP in Nujol ( $\eta^{125^\circ\text{C}} = 2,58 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) gemessene Wert deutlich unterhalb dieser Gerade.

Nach dem so über Abb. 6 eingeführten Kriterium beschreiben die in der vorliegenden Arbeit bei 10 bar gemessenen Daten die Zerfallskinetik ohne Beeinflussung durch Rekombinationen. Ein maßgeblicher Reaktionsbeitrag von Rekombinationen sollte erst bei erhöhter Viskosität auftreten. Durch eine Abschätzung aus den von Bridgman [14] an einigen Kohlenwasserstoffen bis zu hohen Drücken gemessenen Viskositäten läßt sich zeigen, daß die Viskosität von n-Heptan bei 2300 bar und  $200^\circ\text{C}$  den entsprechenden Wert bei 10 bar und  $140^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Aus diesem Befund kann man ableiten, daß auch der bei 2300 bar und  $200^\circ\text{C}$  für  $k$  gemessene Wert die Zerfallsreaktion ohne Rekombination bestimmt. Daraus folgt, daß sich aus der in Abb. 6 gezeigten Druckabhängigkeit von  $\ln k$  bei  $200^\circ\text{C}$  das Aktivierungsvolumen der „reinen“ Zersetzungsreaktion ergibt. Der Wert für  $\Delta V^\ddagger$  von etwa  $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  wird auch bei tieferen Temperaturen bis  $140^\circ\text{C}$  (Abb. 5) beobachtet. Dieses Resultat zeigt an, daß im gesamten, in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zustandsbereich eine einfache Zersetzungsreaktion des DTBP ohne merklichen Einfluß von Radikalrekombinationen erfolgt. Das beobachtete Aktivierungsvolumen ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert  $\Delta V^\ddagger = 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , den man als für einen Bindungsbruch typisch ansieht [15].

Es wäre interessant, durch weitere Experimente an DTBP in höherviskosen Lösungsmitteln festzustellen, unter welchen Bedingungen die Rekombination der primär gebildeten Radikale merklich wird, so daß die von Neuman erarbeitete Beschreibungsweise angewendet werden muß. Weiterhin sollte geprüft werden, ob die Zerfallskinetik des DTBP in Lösungsmitteln vergleichbarer Viskosität von deren Polarität abhängt.

Über die an Perestern erhaltenen Ergebnisse wird in einer späteren Arbeit berichtet [16].

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. U. Franck für die Unterstützung dieser Arbeit. Das Research Centre der Firma Akzo in Deventer stellte freundlicherweise Peroxidlösungen genau

bestimmter Konzentration zur Verfügung und führte uns in die Handhabung dieser Substanzen ein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Heisenberg-Stipendiums an M. B. sowie dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für ein Stipendium an H. L.

- [1] R. C. Neuman, Jr., *Acc. Chem. Res.* **5**, 381 (1972).
- [2] F. W. Nees u. M. Buback, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **80** (10), 1017 (1976).
- [3] C. Walling u. G. Metzger, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5365 (1959).
- [4] G. Luft, P. Mehrling u. H. Seidl, *Angew. Makromol. Chem.* **73**, 95 (1978).
- [5] A. K. Doolittle, *J. Chem. Eng. Data* **9** (2), 275 (1964).
- [6] P. Molyneux, *Tetrahedron* **22**, 2929 (1966).
- [7] J. H. Raley, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 88 (1948).
- [8] F. P. Lossing u. A. W. Tickner, *J. Chem. Phys.* **20** (5), 907 (1952).
- [9] J. Murawski, J. S. Roberts u. M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **19** (6), 698 (1951).
- [10] J. H. Raley, F. F. Rust u. W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1336 (1948).
- [11] W. J. Le Noble, *J. Chem. Ed.* **44**, 729 (1967).
- [12] C. Walling u. H. P. Waits, *J. Chem. Phys.* **71**, 2361 (1967).
- [13] G. Luft, H. Bitsch u. H. Seidl, *J. Macromol. Sci.-Chem. A* **11** (6), 1089 (1977).
- [14] P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, G. Bell and Co., London 1958.
- [15] T. Asanou, W. J. Le Noble, *Chem. Rev.* **78** (4), 407 (1978).
- [16] M. Buback u. H. Lendle, in Vorbereitung 1980.