

# Die Kinetik des Zerfalls von tert. Butylperoxyvalat bei hohen Drücken und Temperaturen

M. Buback und H. Lendle

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe

Z. Naturforsch. **36a**, 1371–1377 (1982); eingegangen am 12. November 1981

*The Kinetics of the Decomposition of tert. Butylperoxyvalate up to High Pressures and Temperatures*

The decomposition of tert. butylperoxyvalate dissolved in n-heptane has been measured spectroscopically in optical high-pressure cells up to 2000 bar at temperatures between 65 °C and 105 °C. The reaction follows a first order rate law with an activation energy  $E_a = 122.3 \pm 3.0$  kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> and an activation volume  $\Delta V^\ddagger = 1.6 \pm 1.0$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

## Einleitung

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Zerfalls organischer Peroxide gibt Auskunft sowohl über die Kinetik des homolytischen Bindungsbruchs wie auch über die Folge- und Konkurrenzreaktionen der im Lösungsmittelkäfig gebildeten Radikale. Ein besonderes anwendungstechnisches Interesse richtet sich auf den Peroxidzerfall bei hohen Drücken, da die mit Peroxiden initiierte radikalische Ethylenpolymerisation bei Drücken bis 3,5 kbar und Temperaturen bis 300 °C durchgeführt wird.

In einer vorangegangenen Arbeit [1] wurde der Zerfall von di-tert. Butylperoxid (DTBP) gelöst in n-Heptan bei Drücken bis 2300 bar und bei Temperaturen zwischen 140 °C und 200 °C durch quantitative Infrarotspektroskopie untersucht. Dieses Dialkylperoxid zerfällt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie liegt bei  $151,4 \pm 1,6$  kJ mol<sup>-1</sup>. Für das Aktivierungsvolumen wurde der Wert  $\Delta V^\ddagger = 10,1 \pm 1,1$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> erhalten. Es erschien nun wünschenswert, ein weiteres Peroxid mit der neuen Methode zu vermessen. Dazu wurde tert. Butylperoxyvalat (TBPP) ausgewählt. Dieser Perester mit der Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  unterscheidet sich formal von DTBP nur durch den Einschub einer C=O-Einheit zwischen eine tert. Butylgruppe und die Peroxygruppierung. Durch diese Änderung ergeben sich mehrere infrarotspektroskopische Meßsonden, über die der Zerfall des Peroxids gemessen werden kann: Neben der Absorption der O—H-

Streckschwingung des aus dem tert. Butoxyradikal in n-Heptan-Lösung entstehenden Tertiärbutanols, über die der Zerfall von DTBP verfolgt wurde, bietet es sich im TBPP zusätzlich an, die Absorption des gebildeten Kohlendioxids zu registrieren. Ein besonderer Vorteil ist, daß die Reaktion auch unmittelbar über die Absorption der Carbonylschwingung des Peroxids vermessen werden kann.

In der Literatur finden sich bereits einige Arbeiten zum Zerfall von TBPP [2–7, 9]. Allerdings wurden nur in zwei Fällen [5, 6] Hochdruckexperimente durchgeführt, wobei wiederum nur in einer Arbeit [6] Konzentrationen unter währendem hohen Druck — und zwar bis 600 bar — gemessen wurden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war somit, die Kinetik des Zerfalls von tert. Butylperoxyvalat durch direkte Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der Hochdruck-Infrarotspektroskopie in einem ausgedehnten Druckbereich bis 2 kbar und bei erhöhten Temperaturen zu messen.

## Experimentelles

Die optische Meßzelle aus hochwarmfestem Edelstahl (Remanit 1740) ist an anderer Stelle beschrieben [1]. Im Unterschied zu jener Anordnung wurden in der vorliegenden Arbeit Hochdruckfenster aus polykristallinem Reinstsilizium (Wacker-Chemitronic, Burghausen) verwendet. Sie erlauben Hochdruck-Infrarotexperimente bis zu der durch die Eigenabsorption gesetzten langwelligen Grenze bei 1600 cm<sup>-1</sup>. Zur Verminderung von Reflexionsverlusten sind die Siliziumfenster beidseitig mit einer  $\lambda/4$ -Schicht aus SiO bedampft (Dr. H. Anders, Optische Laboratorien, Nabburg).

Reprint requests to Prof. Dr. M. Buback, Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen, F.R.G.

0340-4811 / 81 / 1200-1371 \$ 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.

Die Meßlösung (0.01 molar TBPP in n-Heptan) wird, wie in der vorangegangenen Arbeit [1] beschrieben, zunächst in einem zusätzlichen Hochdruckgefäß bei Raumtemperatur verdichtet und, durch Öffnen eines Ventils, rasch in die evakuierte, auf Meßtemperatur befindliche optische Meßzelle eingeführt. Das kinetische Experiment läuft bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ab. Es werden zu vorgegebenen Zeiten Interferogramme an einem Fouriertransformergerät (FTS 14, Digilab) registriert. Diese werden erst nach Ablauf der Reaktion zu Spektren umgerechnet. Der kürzeste Zeitabstand zwischen aufeinanderfolgenden Spektren wurde zu 50 Sekunden gewählt.

#### Fehlerdiskussion:

TBPP (Akzo Chemie, Deventer) besaß eine gaschromatographisch bestimmte Reinheit von 98,5%. 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 in die Zelle eingeführten Cr-Al-Mantelthermoelement unmittelbar an der vom Infrarotlicht erfaßten Meßschicht auf  $\pm 0,3$  °C genau.

Für die eindeutige Bestimmung von Konzentrationen aus Infrarotintensitäten muß gelten, daß das Lambert-Beersche Gesetz für die untersuchte Normalschwingung erfüllt ist, d.h.: Die integrierte Molarabsorptivität  $B$  dieser Schwingung muß in einem weiteren Zustandsbereich konstant sein.  $B$  ist definiert zu:

$$B = \frac{1}{cl} \int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (1)$$

wobei  $c$  die Konzentration der die Absorbanz  $A(\bar{\nu})$  hervorrufenden Sorte ist,  $l$  ist die optische Schichtlänge. Die Absorbanz ist  $A = \log(I_0(\bar{\nu})/I(\bar{\nu}))$ , wobei  $I(\bar{\nu})$  das Intensitätsspektrum der Meßlösung und  $I_0(\bar{\nu})$  dasjenige des reinen Lösungsmittels bei Meßbedingungen sind. Die Integration wurde in der vorliegenden Arbeit jeweils von der kurzwelligen Absorptionsgrenze bis zum Bandenmaximum durchgeführt. Die Berechnung des Integrals erfolgte unmittelbar an der Datenverarbeitungsanlage des Fourier-Transformiergeräts. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes war im Zusammenhang mit den Experimenten an DTBP für die O-H-Streckschwingung des entstehenden Tertiärbutanols in n-Heptan-Lösung gezeigt worden [1]. Sie darf

auch für die zur Bestimmung der Zerfallskinetik von TBPP vermessenen Banden unterstellt werden, zumal die Konzentration (0.01 molar) noch um eine Größenordnung unter der liegt, die für die DTBP-Experimente gewählt wurde.

Unsicherheiten in der genauen Kenntnis von  $l$  bei hohen Drücken und Temperaturen beeinträchtigen die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante nicht, da während eines Experiments Druck und Temperatur konstant bleiben.

Die wesentliche Unsicherheit für die Bestimmung von Konzentrationen aus den Spektren resultiert aus der Festlegung der Basislinie für die Integration der Absorbanzkurven  $A(\bar{\nu})$ . Der Fehler wird auf  $\pm 2\%$  geschätzt. Dies führt zu einem Gesamtfehler von  $\pm 5\%$  für die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

#### Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die während eines Experiments bei 2000 bar und bei 80 °C im Wellenzahlbereich von 2500  $\text{cm}^{-1}$  bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  gemessenen Spektren in dreidimensionaler Darstellung gezeigt. Es wird eine Reaktionszeit von 150 Minuten überstrichen. Die Absorption bei 1775  $\text{cm}^{-1}$  wird durch die Carbonyl-Streckschwingung des Peroxids hervorgerufen. Sie nimmt im Verlauf der Reaktion ab. Dagegen steigt die durch bei der Zersetzung von TBPP gebildetes  $\text{CO}_2$  bewirkte Absorption bei 2340  $\text{cm}^{-1}$  an. Eine sehr schwache, ebenfalls während der Reaktion ansteigende Absorptionsbande liegt bei 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

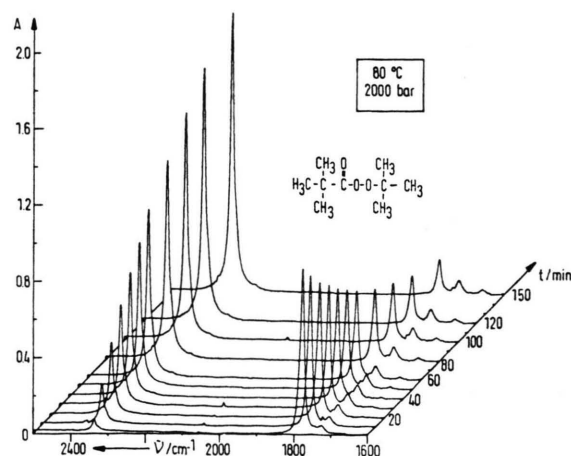


Abb. 1. Während des Zerfalls von TBPP (gelöst in n-Heptan) bei 2000 bar und 80 °C im Wellenzahlbereich von 1600  $\text{cm}^{-1}$  bis 2500  $\text{cm}^{-1}$  gemessene Absorbanzspektren.

Sie wird durch Aceton hervorgerufen, das aus dem intermediären Tertiärbutoxy-Radikal gebildet wird. Aus diesem Radikal entsteht in n-Heptan-Lösung auch Tertiärbutanol. Abb. 2 zeigt die sich im Verlauf einer Reaktion bei 500 bar und 90 °C ausbildende Absorption der O—H-Streckschwingung dieses Alkohols bei 3624 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei 3590 cm<sup>-1</sup> und 3695 cm<sup>-1</sup> werden durch das entstehende CO<sub>2</sub> hervorgerufen. Die während der Reaktion abnehmende Absorption bei 3531 cm<sup>-1</sup> ist die des 1. Obertons der C=O-Streckschwingung des Peroxids. Eine schwache Bande bei 3544 cm<sup>-1</sup> deutet die Bildung von Pivalinsäure an. Diese Komponente war in einigen Experimenten stark ausgeprägt und in ihrer Intensität mit der CO<sub>2</sub>-Bande bei 3695 cm<sup>-1</sup> vergleichbar. Sie zeigt die durch katalytische Wirkungen oder durch induzierten Zerfall (bei höheren Konzentrationen) hervorgerufenen Störungen der einfachen Zerfallskinetik (vgl. Diskussion) deutlich an. Die in den Abb. 1 und 2 ge-

zeigten Banden stellen jeweils unabhängige Sonden dar, über die die Kinetik des Zerfalls von TBPP in einem weiten Zustandsbereich gemessen werden kann.

Das Ziel der kinetischen Analyse ist zunächst, die Reaktionsordnung  $m$ , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , die Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_a$  und das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  für den thermischen Zerfall von tert. Butylperoxypivalat (TBPP) zu bestimmen. Zweckmäßigerweise prüft man zuerst, ob eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung ( $m=1$ ) in der Peroxidkonzentration vorliegt. Dies ist der Fall, wenn sich die Meßpunkte für  $\ln(c_t^{PO}/c_0^{PO})$  in einer Auftragung gegen die Reaktionszeit  $t$  gemäß der Beziehung:

$$\ln \frac{c_t^{PO}}{c_0^{PO}} = -kt \quad (2)$$

auf einer Gerade anordnen.  $c_0^{PO}$  und  $c_t^{PO}$  sind die Peroxidkonzentrationen zum Zeitpunkt 0 (Ausgangslösung) und zur Zeit  $t$ .

Man muß unterscheiden zwischen Experimenten, in denen die Kinetik über die Peroxid-Absorption gemessen wird und  $c_t^{PO}$  und  $c_0^{PO}$  unmittelbar bestimmt werden, und solchen Experimenten, bei denen die kinetische Analyse über ein Endprodukt (EP) verläuft. Dann ergibt sich  $c_t^{PO}/c_0^{PO}$  aus der Beziehung:

$$1 - (c_t^{PO}/c_0^{PO}) = c_t^{EP}/c_\infty^{EP} \quad (3)$$

$c_t^{EP}$  und  $c_\infty^{EP}$  sind die aus den Spektren zugänglichen Konzentrationen des betrachteten Endprodukts zur Zeit  $t$  und nach vollständiger Zersetzung ( $t=\infty$ ). EP kann im vorliegenden Fall sein: Tertiärbutanol, Kohlendioxid oder eventuell auch Aceton. Um Störungen durch eine ungenaue Festlegung der Konzentration  $c_\infty^{EP}$  zu vermeiden, wurden die Auswertungen über Endprodukte meist mit Hilfe der Guggenheim-Methode durchgeführt [8].

Abbildung 3 zeigt eine Auswertung nach Gl. (2) für drei kinetische Experimente: 80 °C, 90 °C und 105 °C jeweils bei 2000 bar. Die Peroxidkonzentration wurde direkt bestimmt:  $c_0^{PO}$  aus der eingewogenen Konzentration und  $c_t^{PO}$  aus der integrierten IR-Absorptionsintensität der C=O-Streckschwingung des Peroxids bei 1775 cm<sup>-1</sup>. Die experimentellen Daten ordnen sich jeweils gut auf einer Geraden im  $\ln(c_t^{PO}/c_0^{PO})$  gegen  $t$  Diagramm an. Auch für alle übrigen Experimente bei Temperaturen von 65 °C bis 105 °C und Drücken bis 2000 bar werden lineare Beziehungen wie in Abb. 3 erhalten.

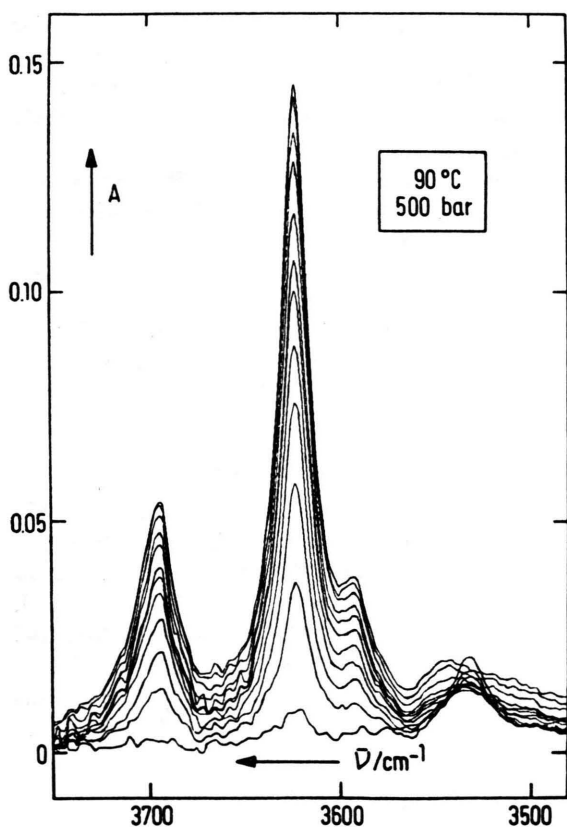


Abb. 2. Während des Zerfalls von TBPP (gelöst in n-Heptan) bei 500 bar und 90 °C im Wellenzahlbereich von 3480 cm<sup>-1</sup> bis 3750 cm<sup>-1</sup> gemessene Absorbanzspektren.

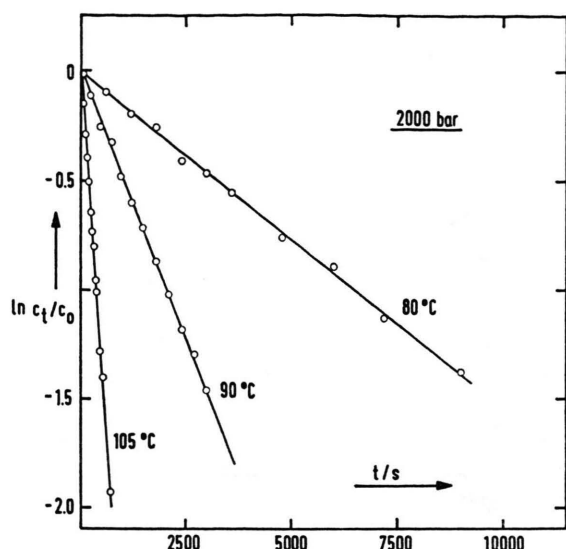


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Peroxidkonzentration  $c_t$  für die Zersetzung von TBPP bei 2000 bar und den drei Temperaturen: 80 °C, 90 °C und 105 °C ( $c_0$  Ausgangskonzentration von TBPP).

Dies belegt, daß der Zerfall des TBPP in verdünnter *n*-Heptan-Lösung als Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Aus dem Anstieg der Geraden ergeben sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$ .

Wie bereits erwähnt, kann die Auswertung auch über Absorptionsbanden der Endprodukte erfolgen. Dabei wurde festgestellt, daß die über die  $\text{CO}_2$ -Absorption ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um bis zu 15% über den aus der Peroxid-Absorption erhaltenen Daten liegen. Die aus der OH-Streckschwingung des gebildeten Tertiärbutanols ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen den aus  $\text{CO}_2$ - und Peroxidkonzentrationen gefundenen Werten. Bei der Auswertung über Endprodukte ( $\text{CO}_2$ , Tertiärbutanol) können Unsicherheiten auftreten, besonders dann, wenn bei der Bestimmung über Gl. (3) die Konzentration  $c_\infty^{\text{EP}}$  ungenau extrapoliert wird. Da jedoch auch die Guggenheim-Methode die unterschiedlichen  $k$ -Werte liefert und da die Genauigkeit der quantitativen Hochdruckspektroskopie keine Abweichungen für  $k$  von 15% zuläßt, sind die über unterschiedliche Meßsonden erhaltenen  $k$ -Werte zwar nur geringfügig, jedoch zweifelsfrei außerhalb der Meßgenauigkeit verschieden. Es wird vermutet, daß sich die relativen Gewichte der zu den verschiedenen Endprodukten führenden Reaktionskanäle während

Tabelle 1.

$k/10^{-5} \text{ s}^{-1}$	65 °C	70 °C	80 °C	90 °C	105 °C
100 bar	3,04	5,40	18,9	61,4	272
500 bar	—	5,38	17,9	59,1	303
1000 bar	—	5,23	17,8	57,2	276
1500 bar	—	5,10	17,0	55,2	269
2000 bar	—	4,82	15,4	48,7	264

der Reaktion allmählich ändern, vielleicht durch die katalytische Wirkung der zunächst in Spuren gebildeten Pivalinsäure. Eine ausführliche Untersuchung dieser Effekte steht noch aus. Die genannten Störungen beeinflussen die über die Infrarot-Absorption von Endprodukten ermittelten kinetischen Daten. Sie beeinträchtigen jedoch nicht die unmittelbar aus der Peroxidabsorption nach dem in Gl. (2) und in Abb. 3 angegebenen Verfahren erhaltenen Daten. Aus diesem Grund werden im folgenden nur die so erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  diskutiert. Sie sind in Tab. 1 zusammengestellt.

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

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

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT). \quad (4)$$

In Abb. 4 ist  $\ln k$  für 100 bar gegen die reziproke absolute Temperatur  $T^{-1}$  aufgetragen. Aus dem Anstieg der Gerade wird die Aktivierungsenergie erhalten zu:

$$E_a = 122,3 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt etwas höher als die von Koenig und Wolf [2] sowie Luft et al. [6] bestimmten Aktivierungsenergien: 112,3 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 110 kJ mol<sup>-1</sup>. In einer neueren Arbeit von Hordijk et al. [7] wurde  $E_a$  zu 117,36 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden. Bei einer Auswertung nach der Theorie des aktivierten Komplexes (Transition-State-Theory) werden aus den Daten der vorliegenden Arbeit folgende Werte bestimmt:

Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H^\ddagger = 119,4 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

Aktivierungsentropie

$$\Delta S^\ddagger = 20,0 \pm 4,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$



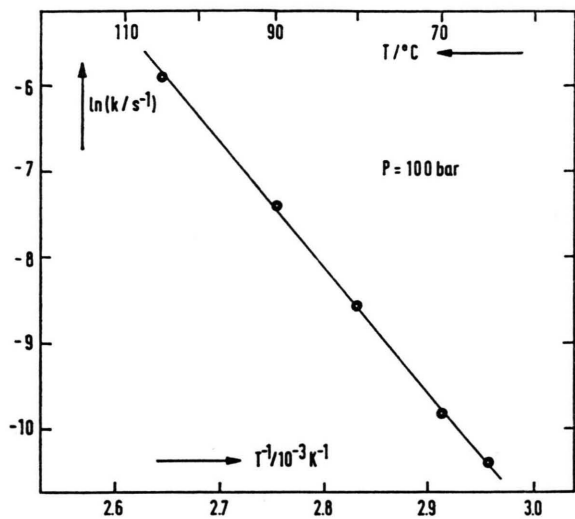


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/s^{-1}$  für den Zerfall von TBPP bei 100 bar.

Beide Werte sind im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Druck. Sie liegen im Bereich der entsprechenden Literaturdaten. Für  $\Delta H^\ddagger$  wurden Werte zwischen  $106,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $125,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben, und die Literaturwerte für  $\Delta S^\ddagger$  streuen zwischen  $-12,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $46,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . In Abb. 5 ist ein Vergleich mit den Literaturdaten im  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  Diagramm gezeigt. Die Literaturdaten wurden bei Normaldruck bestimmt. Von den eigenen Messungen sind in Abb. 5 nur die auf  $P = 1 \text{ bar}$  extrapolierten Werte angegeben. Die mit unterschiedlichen Methoden, oft in Cumol-Lösung gemessenen Daten ergeben eine einheitliche Darstellung.

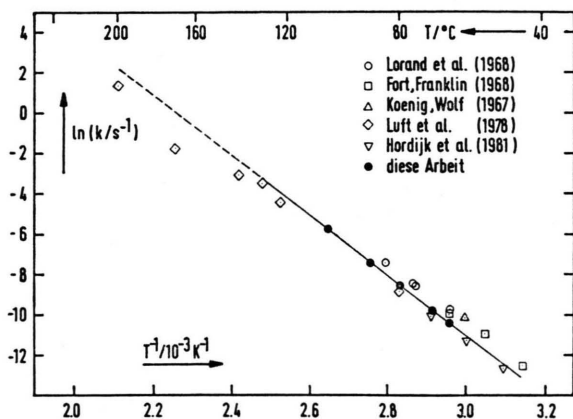


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/s^{-1}$  für den Zerfall von TBPP bei Normaldruck.

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

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V(T)^\ddagger}{RT} \quad (5)$$

Die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $P$  ist für Temperaturen von  $65^\circ \text{C}$  bis  $105^\circ \text{C}$  in Abb. 6 gezeigt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit erhält man einen temperaturunabhängigen Wert für das Aktivierungsvolumen:

$$\Delta V^\ddagger = 1,6 \pm 1,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Von Luft et al. [6] wurde ein Wert von  $6,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  gefunden. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem Aktivierungsvolumen des in 0,1 molarer Cumol-Lösung gemessenen Zerfalls von TBPP, für das Neuman und Pankratz [5] Werte zwischen  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $1,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  angeben.

Das Aktivierungsvolumen von  $1,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ist für einen homolytischen Bindungsbruch bemerkenswert gering. Als typischer Wert dürfen etwa  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  angesehen werden [10]. Dieses Aktivierungsvolumen wurde auch in den spektroskopischen Untersuchungen des Zerfalls von di-tert. Butyl-

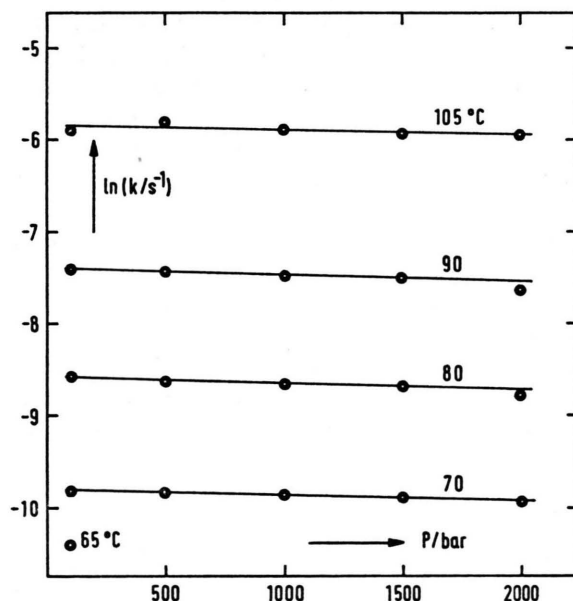
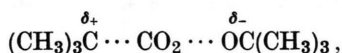


Abb. 6. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k/s^{-1}$  für den Zerfall von TBPP bei  $65^\circ \text{C}$ ,  $70^\circ \text{C}$ ,  $80^\circ \text{C}$ ,  $90^\circ \text{C}$  und  $105^\circ \text{C}$ .

peroxid gemessen [1]. Den Unterschied in den Aktivierungsvolumina beider Peroxide kann man veranschaulichen, indem man nach Gl. (5) die Druckerhöhung berechnet, die bei 150 °C die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 2 reduziert: Bei DTBP muß der Druck um 2400 bar, bei TBPP um 15200 bar erhöht werden. Neuman [11] deutet kleine Aktivierungsvolumina von etwa 5 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> als Anzeichen für das Vorliegen eines konzertierten Bindungsbruchs, bei dem in TBPP Kohlendioxid direkt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und nicht über ein intermediäres RCO<sub>2</sub>-Radikal gebildet wird. Eine weitere Verringerung von ΔV<sup>‡</sup> auf Werte zwischen 0 und 5 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> wird auf polare Beiträge im Übergangszustand, etwa in der Art



zurückgeführt. Es kann aufgrund der Experimente der vorliegenden Arbeit nicht sicher beurteilt werden, ob solche polaren Effekte maßgebend sind. Dazu müßten weitere Messungen bei Verwendung verschieden polarer Lösungsmittel durchgeführt werden. Nimmt man jedoch an, daß der Zerfall bei Ausschluß induzierter und katalytischer Effekte konzertiert, also bei gleichzeitigem Öffnen zweier Bindungen unter Bildung von CO<sub>2</sub> erfolgt, so scheint eine weitere Erklärung des geringen Aktivierungsvolumens möglich: Die Bildung des stabilen CO<sub>2</sub>-Moleküls stellt eine wesentliche treibende Kraft für die Zersetzung dar. Man kann annehmen, daß bereits eine verglichen mit der Situation in DTBP geringe Auslenkung der Peroxidbindung genügt, um den Zerfall des Moleküls aufgrund der starken Tendenz zur Bildung von CO<sub>2</sub> ablaufen zu lassen. Ein wichtiges Beispiel dafür, daß ein konzertierter Bruch mehrerer Bindung ein geringes Aktivierungsvolumen besitzt, liefern Diels-Alder-Reaktionen. Hier findet man etwa gleichgroße, beträchtlich negative Werte für das Aktivierungs- und für das Reaktionsvolumen der 1,4-Cycloadditionen [10]. Die unter konzertiertem Bindungsbruch erfolgende Rückreaktion hat somit ein sehr kleines Aktivierungsvolumen.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten kinetischen Parameter können zu einer druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante  $k(P, T)$  für den in verdünnter n-Heptan-Lösung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ablaufenden thermischen Zerfall von TBPP zusammen-

gefaßt werden:

$$k(P, T)/s^{-1} = 2,20 \cdot 10^{14} \quad (6) \\ \cdot \exp - \left( \frac{14691 + 0,0192 \cdot P}{T} \right),$$

wobei der Druck  $P$  in bar und die Temperatur  $T$  in Kelvin einzusetzen sind.

Gleichung (6), die aus Experimenten im Temperaturbereich 65 °C bis 105 °C und bei Drücken bis 2 kbar erhalten wurde, sollte gut geeignet sein, um den TBPP-Zerfall für Bedingungen zu beschreiben, wie sie bei der radikalischen Ethylenpolymerisation in technischen Reaktoren vorliegen. Als Einschränkung muß jedoch beachtet werden, daß im Unterschied zu dem Dialkylperoxid DTBP, für das ebenfalls  $k(T, P)$  erhalten wurde [1], bei einem Perester — wie TBPP — induzierter Zerfall oder katalytische Wirkungen der Gefäßmaterialien ausgeprägt auftreten können. Beide Effekte führen dazu, daß  $k(P, T)$  von dem durch Gl. (6) beschriebenen Wert abweicht und daß außerdem kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung befolgt wird. Es wurde festgestellt [12], daß sich katalytische Effekte vermeiden lassen, wenn das Hochdruckgefäß — wie in der vorliegenden Arbeit — aus dem Edelstahl Remanit 1740 angefertigt wird.

Zur Beschreibung der mit Peroxiden initiierten Polymerisation ist es wichtig, den Beitrag von Radikalrekombinationen zu kennen. Für eine mit zweifachem Bindungsbruch bei CO<sub>2</sub>-Abspaltung ablaufende konzertierte Zersetzung ist die Rückreaktion zum Peroxid vernachlässigbar. Aber auch eine Vereinigung nur des Alkylradikals mit dem Alkoxyradikal ist durch das zwischenliegende CO<sub>2</sub>-Molekül behindert, so daß man annehmen kann, daß Radikalrekombinationen im Lösungsmittelkäfig des n-Heptans für TBPP keine wesentliche Rolle spielen. Das gleiche Ergebnis wurde für DTBP erhalten. Aus Überlegungen, in denen die Lösungsmittelviskosität in einem weiten Zustandsbereich mit berücksichtigt wurde, ergab sich, daß der Radikalausbeutefaktor  $f$  in 0,1 molarer n-Heptan-Lösung bei Temperaturen zwischen 140 °C und 200 °C für Drücke bis 2,3 kbar nahe bei eins liegt.

Es erscheint lohnend, den Zerfall weiterer Peroxide durch quantitative Hochdruck-Infrarotspektroskopie zu untersuchen. Durch Variation des Lösungsmittels sollte jeweils versucht werden, eine genauere Charakterisierung des aktivierten Zustands zu erreichen. Für anwendungstechnische

Zwecke ist es wichtig, für ausgewählte Peroxide das Aktivierungsvolumen für den Zerfall in verdünnter Kohlenwasserstofflösung zu kennen. Es wird dann möglich, die Druckabhängigkeit des Peroxidzerfalls zu berechnen oder in guter Näherung abzuschätzen, ohne jeweils Experimente bis zu hohen Drücken und erhöhten Temperaturen durchführen zu müssen.

Wir danken Herrn Professor Dr. E. U. Franck für die Unterstützung dieser Arbeit. Das Research Centre der Firma Akzo in Deventer stellte freund-

licherweise Peroxidlösungen genau bekannter Konzentration zur Verfügung und führte uns in die Handhabung dieser Substanzen ein.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines von der „Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF)“ geförderten Forschungsvorhabens zur Ethylenpolymerisation durchgeführt.

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] M. Buback u. H. Lendle, Z. Naturforsch. **34a**, 1482 (1979).
- [2] T. Koenig u. R. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2948 (1967).
- [3] J. P. Lorand, S. D. Chodroff u. R. W. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5266 (1968).
- [4] R. C. Fort u. R. E. Franklin, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5267 (1968).
- [5] R. C. Neuman, Jr. u. R. P. Pankratz, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8372 (1973).
- [6] G. Luft, P. Mehrling u. H. Seidl, Angew. Makromol. Chem. **73**, 95 (1978).
- [7] A. C. Hordijk, J. Verhoeff u. J. J. de Groot, Thermochem. Acta **43**, 75 (1981).
- [8] E. S. Swinbourne, Auswertung und Analyse kinetischer Messungen, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [9] P. D. Bartlett u. D. M. Simons, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1753 (1960).
- [10] T. Asano u. W. J. le Noble, Chem. Rev. **78**, 407 (1978).
- [11] R. C. Neuman, Jr., Acc. Chem. Res. **5**, 381 (1972).
- [12] Mitteilung des Akzo Research Center, Deventer Niederlande.