

# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3. 1 Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

### 3. 1. 1 Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von H-Atomen mit monobromierten C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Alkanen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Zerfall von chemisch aktivierten Propan und Butan /8/ wurden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von H-Atomen mit n- und s-Propylbromid sowie von n- und s-Butylbromid bestimmt.

Die in diesem und Kap. 3. 1. 2 untersuchten Reaktionen wurden in unbeschichteten Reaktionsrohren durchgeführt (siehe Kap. 2. 3. 1).

Der Druck betrug  $\approx 4$  mbar. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa  $13 \text{ m s}^{-1}$  konnte die Umsatzdauer durch Verschieben des Innenrohres von  $\approx 4$  bis  $\approx 35$  ms variiert werden. Die Wasserstoffatom-Konzentration lag an der Einlaßstelle für Helium und Wasserstoff bei  $\approx 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (Geichung (8)). Die Ausgangskonzentrationen der Bromalkane betragen  $\approx 4.3 \times 10^{-7}$ ,  $\approx 7.2 \times 10^{-7}$ ,  $\approx 7.7 \times 10^{-8}$  und  $\approx 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  für n-Propylbromid, s-Propylbromid, n-Butylbromid und s-Butylbromid. Die maximalen Umsätze lagen bei 25.7 % (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 24.5 % (s-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 38.7 % (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) und 45.9 % (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br).

Zum Nachweis der Alkylbromide wurden die Signalintensitäten charakteristischer Ionen vor und nach der Reaktion detektiert. Mit der Gleichung

$$U = \frac{I_o - I_m}{I_o - I_R} \quad (19)$$

U - Umsatz

I<sub>o</sub> - Intensität ohne Mikrowelle (vor der Reaktion)

I<sub>m</sub> - Intensität mit Mikrowelle (nach der Reaktion)

I<sub>R</sub> - Rauschintensität

konnten über die zeitliche Änderung des Umsatzes die Konzentrations–Zeit–Profile der Alkylbromide erhalten werden (siehe Abb. 4 bis 7 und Tabelle A4).

Bei allen Messungen zur Bestimmung von Brutto–Geschwindigkeitskonstanten wurden die Ionen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV erzeugt, weil hier die Ionenausbeuten maximal sind und das Signal / Rausch–Verhältnis der Massenspektren optimal ist.

Die Signale wurden bei SEV–Spannungen von 3100 V (n–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 3050 V (s–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 2610 bis 2700 V (n–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) und 2400 bis 2500 V (s–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) 400 s lang akkumuliert (20 Zyklen à 20 s). Zur Umwandlung in die dazugehörigen Konzentrationen wurde ein Umsatzmittel aus mindestens zwei solcher Meßprozeduren verwendet.

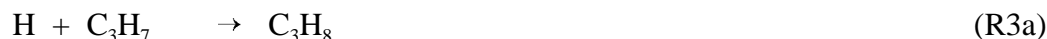
Im Fall der Propylbromide wurden die Umsätze durch Intensitätsmessungen des Molekülionen–Peaks auf  $m/e = 124$  bestimmt. Bei den Butylbromiden war eine Detektion auf ihren Molpeaks ( $m/e = 138$ ) nicht möglich, da diese sehr intensitätsschwach sind (siehe Abb. A6 a). Der Umsatz wurde bei diesen Reaktionen durch Registrierung der Intensitäten von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> auf  $m/e = 57$  ermittelt.

Butylradikale und Butan, die sich im Laufe der Reaktion bilden, liefern ebenfalls Ionen dieser Massezahl. Der Basispeak des Butans im 70-eV–Massenspektrum liegt bei  $m/e = 43$  und ist  $\approx 40$  mal intensiver als der Peak des C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>–Bruchstückes bei  $m/e = 57$  /36/. In den Reaktionsspektren der Butylbromide übersteigt jedoch die Intensität des letztgenannten Fragmentes die des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>–Ions ( $m/e = 43$ ) um ungefähr den Faktor 3.5 (siehe Abb. A6 b). Wenn das gesamte Signal bei  $m/e = 43$  vom Butan käme, würde sein Anteil an der Massezahl 57  $\approx 0.7$  % betragen. Daß das Signal bei  $m/e = 57$  Anteile des Butylradikals enthält, ist wenig wahrscheinlich, da keine Kombinationsprodukte mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen gefunden wurden. Modellrechnungen haben außerdem gezeigt, daß die Butylradikal–Konzentration ca. zwei Größenordnungen unter der des Brombutans liegt.

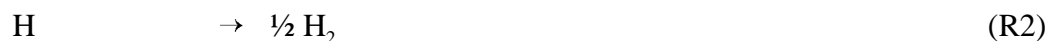
Durch die Verhältnisse  $[H]_0 / [\text{Alkylbromid}]_0$  von 2.1 (n–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 1.2 (s–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br), 11.7 (n–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) und 4.8 (s–C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) war eine Auswertung der c–t–Kurven mit einem Geschwindigkeits–Zeit–Gesetz pseudo–erster Ordnung nicht möglich.

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten mußten deshalb durch numerische Integration eines Differentialgleichungssystems, dem die folgenden Reaktionsmechanismen zugrunde lagen, bestimmt werden.

H + Propylbromide:



H + Butylbromide:



Zur Lösung des Gleichungssystems wurde das Programmpaket LARKIN /37/ verwendet, wobei die Konstanten der Reaktionen (R1) und (R2) simultan an die experimentellen c–t–Kurven angepaßt wurden. Die Konstanten der Reaktionen (R3) bis (R6) wurden der Literatur entnommen.

Zwischen  $k_1$  und  $k_2$  besteht eine, wenn auch nicht sehr ausgeprägte, Korrelation. Große Änderungen von  $k_2$  können durch Variation von  $k_1$  um weniger als 50 % ausgeglichen werden, wobei die Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten c–t–Kurven, verglichen mit dem Optimum für  $k_1$ , schlechter wird. In /38/ und /39/ ist dieser Effekt ausführlich durch Beispiele und Abbildungen dargelegt. Deswegen gilt für alle durch Modellierung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen ein Gesamtfehler von 50 %.

Für die Reaktionen (R3a) und (R3b) sowie (R4a) und (R4b) wurden jeweils die gleichen Konstanten verwendet. Für kleine Alkylradikale ist  $k_3 + k_4 \approx 3.0 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /40/ und  $k_4 / k_3 \approx 0.6$  /40, 41/. Somit wurden für  $k_{3a}$  und  $k_{3b}$   $1.9 \times 10^{10}$  und für  $k_{4a}$  und  $k_{4b}$   $1.1 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Des Weiteren wurde im Reaktionsmodell nicht zwischen primären und sekundären Radikalen unterschieden. Durch die Reaktionen (R5) kommen zwar auch bei Einsatz der n-Alkylbromide sekundäre Radikale in das System, aber dadurch, daß die Reaktionen (R3) und (R4) die schnellsten im verwendeten Mechanismus sind, ist der Unterschied zwischen ihren Geschwindigkeitskonstanten und denen der anderen Reaktionen viel größer, als der Unterschied innerhalb der Konstanten für primäre und sekundäre Radikale, und die Gleichbehandlung beider Radikaltypen hat keinen Einfluß auf  $k_1$ . Im Fall der s-Alkylbromide ist dieses Problem ohnehin nicht gegeben, weil durch die Reaktionen (R1) ausschließlich und durch die Reaktionen (R5) hauptsächlich sekundäre Radikale gebildet werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R5a), (R5b) und (R6) wurden Werte von  $6.5 \times 10^8$  /42/,  $5.0 \times 10^8$  /43/ und  $3.8 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /44/ benutzt.

Zusätzliche Reaktionen, wie der Angriff von Br-Atomen auf die Alkylbromide bzw. die Olefine, die Reaktionen von HBr mit den Alkylradikalen oder Folgeprozesse bei Behandlung der Reaktionen (R3) als chemische Aktivierung, haben keinen Einfluß auf  $k_1$ . Dies wurde durch Modellrechnungen überprüft.

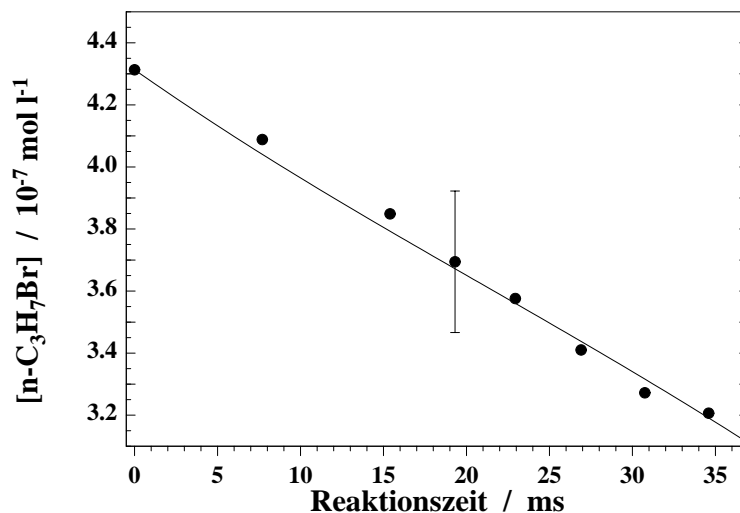
Dadurch, daß die Strecke für Verluste der Wasserstoffatome an der Reaktorinnenwand durch unterschiedliche Positionen der Substrateinlaßstelle variiert, ist die Konzentration der H-Atome am Ort des Reaktionsbeginns ( $[H]^R$ ) formal eine Funktion der Reaktionszeit. Für die Modellierungen müssen die H-Atom-Konzentrationen an dieser Stelle bekannt sein. Sie werden mit

$$[H]^R = [H]^E \cdot \exp \left[ -k_2 \cdot \left( \frac{l}{\langle \dot{v} \rangle} - t_R \right) \right] \quad (20)$$

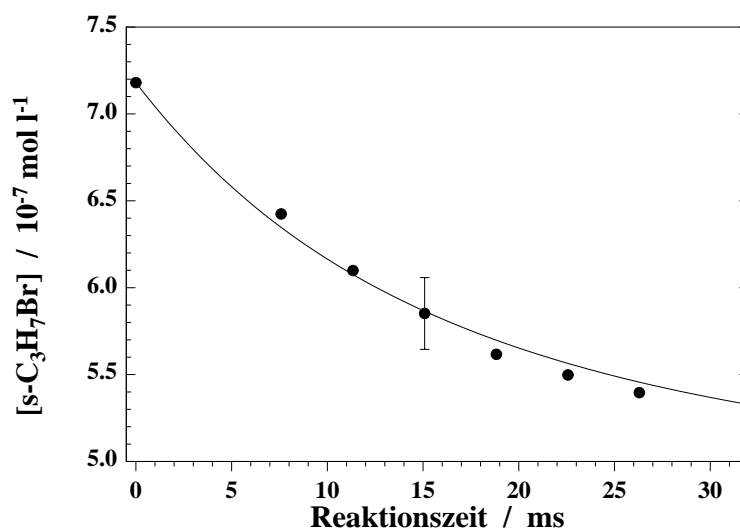
$l = 0.46 \text{ m}$   
 $t_R$  - Reaktionszeit

vor jedem Modellierungsschritt berechnet.

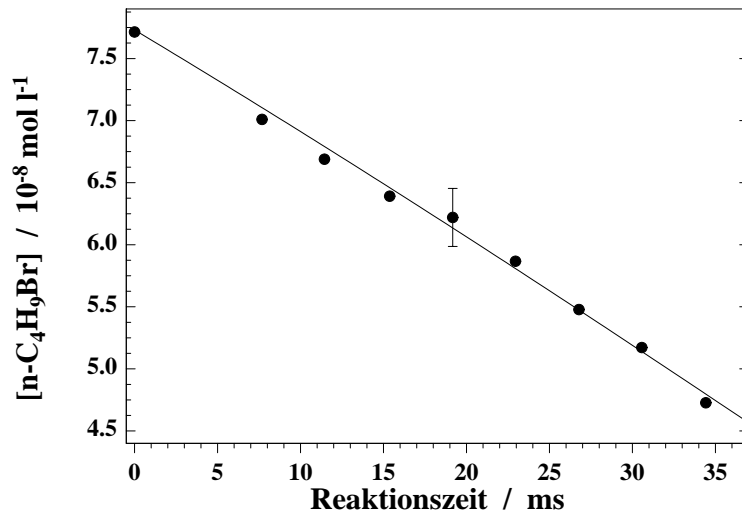
Die Ergebnisse der Modellierungen sind in den Abb. 4 bis 7 und in Tabelle A4 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die Fehlerbalken in den Abb. 4 bis 7 entsprechen den jeweiligen Vertrauensintervallen für  $P = 0.95$ .



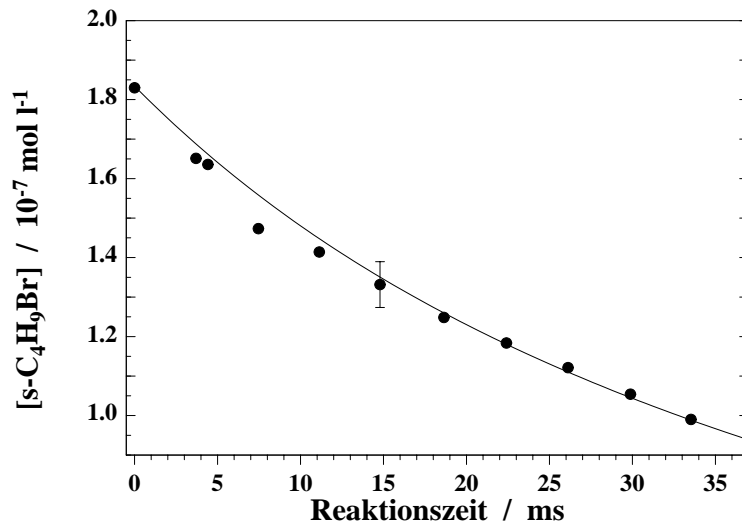
**Abb. 4.** Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations-Zeit-Profile für die Reaktion  $H + n-C_3H_7Br$ .



**Abb. 5.** Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations-Zeit-Profile für die Reaktion  $H + s-C_3H_7Br$ .

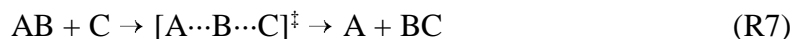


**Abb. 6.** Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion  $H + n-C_4H_9Br$ .



**Abb. 7.** Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion  $H + s-C_4H_9Br$ .

Die Geschwindigkeitskonstante für Abstraktionsreaktionen



kann auch durch empirische Bestimmung der Arrhenius-Parameter berechnet werden. Möglich ist dies z. B. durch das Bindungsordnungs-Bindungsenergie-Modell (BEBO) nach JOHNSTON und PARR /45, 46/ .

Mit diesem Modell werden Eigenschaften des aktivierten Komplexes und die Aktivierungsparameter abgeschätzt. Damit hat die Geschwindigkeitskonstante die Form /z. B. 47/

$$k = B(T) \cdot \exp\left[\frac{-V^{\ddagger}}{R \cdot T}\right] \quad (21)$$

$V^{\ddagger}$  - potentielle Energie der Aktivierung  
 $B(T)$  - Präexponentialfaktor

Die potentielle Energie der Aktivierung ist das Maximum der Energie des Systems in (R7). In die Berechnung dieser Energie gehen u. a. die Bindungsdissoziationsenergien der A-B-, B-C- und A-C-Bindung, die Bindungsordnungen der A-B- und der B-C-Bindung, die Bindungsabstände A-B, B-C und A-C sowie die reduzierte Masse der Endatomgruppen und die Wellenzahl der Streckschwingung der Bindung A-C ein. Der B-Faktor ist eine Korrektur für die Nullpunktsenergie und anderer temperaturabhängiger Faktoren. Seine Berechnung beruht auf einer Theorie von JOHNSTON /45/. Ausführliche Beschreibungen des BEBO-Modells finden sich u. a. in /45 - 48/.

Den auf experimentellen Daten beruhenden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten wurden in Tabelle 1 durch BEBO-Rechnungen erhaltene Geschwindigkeitskonstanten /38, 39, 49/ gegenübergestellt, um die Größenordnung der modellierten Konstanten zu überprüfen und die Rolle der H-Abstraktion gegenüber der Brom-Abstraktion abschätzen zu können.

Konstanten für Wandreaktionen (R2) sind außerhalb der verwendeten Versuchsanordnung von geringer Bedeutung und es wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, modellierte Wandkonstanten ( $k_2$ ) aufzuführen.

**Tabelle 1.** Aus experimentellen Werten und mittels BEBO-Rechnungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für H + Alkylbromide.

Substanz	$k_{\text{brutto}}$ bei $(295 \pm 3)$ K	
	$10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
	Experiment	BEBO
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	$2.3 \pm 1.2$	2.5
s-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	$2.3 \pm 1.2$	3.2
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	$2.4 \pm 1.2$	2.7
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	$2.8 \pm 1.4$	3.9

Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und für die Bromabstraktion mittels BEBO-Rechnungen ermittelten Konstanten kann als gesichert angenommen werden, daß durch einen H-Atom-Angriff auf monobromierte Alkane bei Zimmertemperatur fast ausschließlich das Bromatom abstrahiert wird. Diese Ansicht wird ebenfalls dadurch gestützt, daß die durch BEBO-Rechnungen für H-Abstraktionen aus Bromalkanen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor  $\approx 100$  (s-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br, s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br),  $\approx 200$  (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br) bzw.  $\approx 300$  (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br) /38, 49/ kleiner sind als die für die Br-Abstraktion.

In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von H-Atomen mit Propyl- und Butylbromiden denen aromatischer Brom-Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt.

Die in Tabelle 2 mit \*) gekennzeichnete Geschwindigkeitskonstante stammt aus Messungen relativ zu  $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ . Mit einer Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion von  $\approx 1.5 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Mittelwert aus  $\approx 1.3 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /55/ und  $\approx 1.7 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /56/) ergibt sich bei einem Verhältnis von  $k / k_{\text{ref}} = 0.024$  /54/ die in der Tabelle angegebene Konstante.

Die wesentlichen Schritte bei der Reaktion von H-Atomen mit Benzyl- und 2-Phenylethylbromid sollten die Addition an den aromatischen Kern und die Abstraktion des Bromatoms sein. Durch Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit



denjenigen für analoge Systeme sollte sich auf den jeweils dominierenden Schritt schließen lassen.

**Tabelle 2.** Geschwindigkeitskonstanten von Brom-Kohlenwasserstoffen.

Substanz	k bei (295 ± 3) K	
	$10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
CH <sub>3</sub> Br	0.36	/50/
	1.3 ± 0.4	/51/
	2.4	/52/
	4.5	/53/
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	5.1 ± 2.5	/39/
	36 <sup>*</sup> )	/54/
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	2.3 ± 1.2	/diese Arbeit/
s-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	2.3 ± 1.2	/diese Arbeit/
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	2.4 ± 1.2	/diese Arbeit/
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	2.8 ± 1.4	/diese Arbeit/
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> Br	9.6 ± 4.8	/39/
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2.9 ± 1.4	/39/

Im Fall des 2-Phenylethylbromids liegt die gemessene Geschwindigkeitskonstante in derselben Größenordnung, wie diejenigen für die Halogenabstraktion aus den Alkylbromiden (vgl. Tabelle 2) und deutlich unterhalb der Werte, wie sie für H-Additionsreaktionen an den Ring alkylsubstituierter aromatischer Verbindungen typisch sind /57/. Dies legt nahe, daß für das 2-Phenylethylbromid in der Tat die Bromabstraktion dominiert.

Eine deutlich höhere Geschwindigkeitskonstante wurde für die Reaktion H + Benzylbromid bestimmt. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß bei diesem System die Addition an den aromatischen Kern zunehmende Bedeutung erlangt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante kommt in die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante von H + Toluol /z. B. 57/. Allerdings sollte aus der im Vergleich zum 2-Phenylethylbromid schwächeren benzyli-schen C-Br-Bindung ebenfalls eine höhere Geschwindigkeits-

konstante für die Bromabstraktion resultieren. Die Angabe eines dominierenden Reaktionsweges wird in diesem Fall schwierig. Aufschluß könnte hier eine detaillierte Produktanalytik bringen.

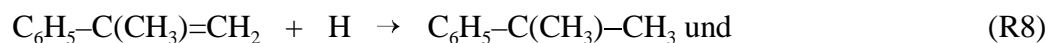
### 3. 1. 2 Die Geschwindigkeitskonstante für H + $\alpha$ -Methylstyrol

Für die Beschreibung des Verhaltens von aktiviertem Ethylbenzol /Kap. 3. 2/ wurde die Reaktion Styrol + H untersucht. In Hinblick auf zukünftige Untersuchungen chemisch aktivierten i-Propylbenzols wurde ebenfalls die Reaktion von  $\alpha$ -Methylstyrol + H vermessen. Darüber hinaus ist der Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit interessant.

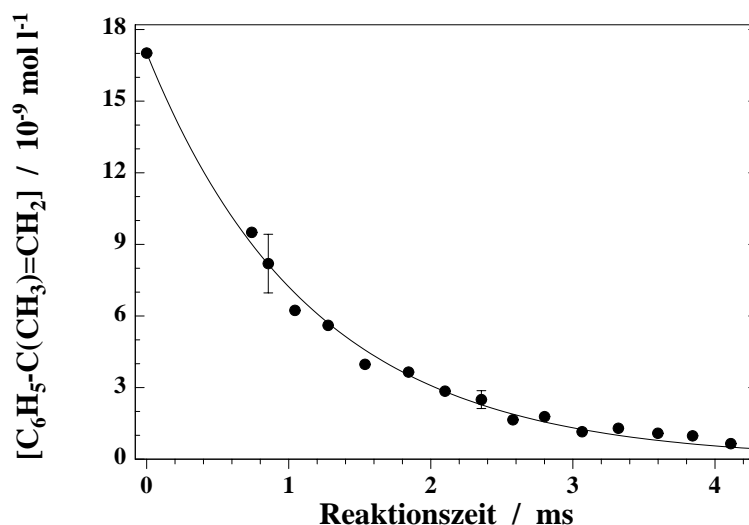
Um schnell ablaufende Reaktionen, wie  $\alpha$ -Methylstyrol + H, zeitlich aufzulösen, muß man durch niedrigen Druck für hohe Strömungsgeschwindigkeiten sorgen. Mit 1.63 mbar wurde der unter den gegebenen Strömungsbedingungen kleinste mögliche Druck eingestellt. Bei diesem Druck strömt das Gasgemisch mit  $\approx 39 \text{ m s}^{-1}$  durch das Reaktionsrohr. Für Reaktionszeiten von  $\approx 0.7$  bis  $\approx 4 \text{ ms}$  waren Umsätze zwischen 44.2 und 96.2 % zu verzeichnen. Die Ausgangskonzentration an  $\alpha$ -Methylstyrol betrug  $\approx 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Konzentration der Wasserstoffatome am Ende des Seitenarms (Gleichung (7)) lag bei  $\approx 3.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ .

Die Aufnahme der Signalintensität als primäre Meßgröße auf dem Molpeak bei  $m/e = 118$  erfolgte bei 2500 V SEV-Spannung über einen Zeitraum von 1200 s (60 Zyklen à 20 s). Ihre Konvertierung in die Konzentrationen über den Umsatz und die anschließende Modellierung erfolgten auf die gleiche Weise und mit den gleichen Methoden wie in Kap. 3. 1. 1.

Der Mechanismus für diese Modellierung konnte sehr einfach gehalten werden. Lediglich die Berücksichtigung der Reaktionen



genügte, um  $k_8$  zu ermitteln. Experimentell fanden sich keine Hinweise auf Produkte mit mehr C-Atomen als im  $\alpha$ -Methylstyrol. Reaktionen der Phenylalkyltyp-Radikale aus Reaktion (R8) mit H-Atomen sollten den größten Einfluß auf  $k_8$  haben. Eine Modellierung mit dieser zusätzlichen Reaktion mit einer typischen Geschwindigkeitskonstante von  $\approx 3.0 \times 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  /58/ hatte einen sehr geringen Einfluß auf die Brutto-Geschwindigkeitskonstante  $k_8$ . Die Ergebnisse von Experiment und Modellierung zeigen Abb. 8 und Tabelle A5.



**Abb. 8.** Experimenteller (●) und modellierter (—) Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Reaktion  $\alpha$ -Methylstyrol + H. Die Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensintervall für  $P = 0.95$ .

Als Brutto-Geschwindigkeitskonstante ergibt sich mit den Reaktionen (R8) und (R2) ein Wert von  $(2.6 \pm 1.3) \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Auf die modellierte Konstante für die Wandverluste trifft die in Kap 3. 1. 1 gemachte Feststellung zu.

### 3. 1. 3 Die Geschwindigkeitskonstante für H + Styrol

In unbeschichteten Strömungsrohren werden Wandreaktionen der H-Atome begünstigt. Dies führt zu einer raschen Abnahme ihrer Konzentration auf dem Weg von der Entstehung bis zum Reaktionsort. Für Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol wurde die Reaktorinnenwand passiviert, um am Ort des Reaktionsbeginns einen möglichst großen H-Atom-Überschuß zu gewährleisten (siehe Kap. 2. 3. 1). Damit konnte die

Konstante für die Reaktion H + Styrol mit Hilfe eines Geschwindigkeits–Zeit–Gesetzes pseudo–erster Ordnung bestimmt werden.

Die Messungen wurden bei einem Gesamtdruck im Reaktionsrohr von 1.22 mbar durchgeführt. Für einen größtmöglichen H–Atom–Überschuß wurde mit 20 ml min<sup>-1</sup> das mit dem verwendeten Massendurchflußregler kleinstmögliche stabil förderbare Volumen an Helium–Styrol–Gemisch dosiert. Die Ausgangskonzentration an Styrol betrug  $\approx 2.0 \times 10^{-9}$  mol l<sup>-1</sup>. Mit Gleichung (9) beträgt das Verhältnis  $[H]^E / [Styrol]_0 \approx 200$ . Je nach Position der Substrateinlaßstelle liegt die Reaktionszeit bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $\approx 44$  m s<sup>-1</sup> im Bereich zwischen 2.5 und  $\approx 5.2$  ms. In dieser Zeitspanne haben sich zwischen 64.4 und 90.4 % Styrol umgesetzt.

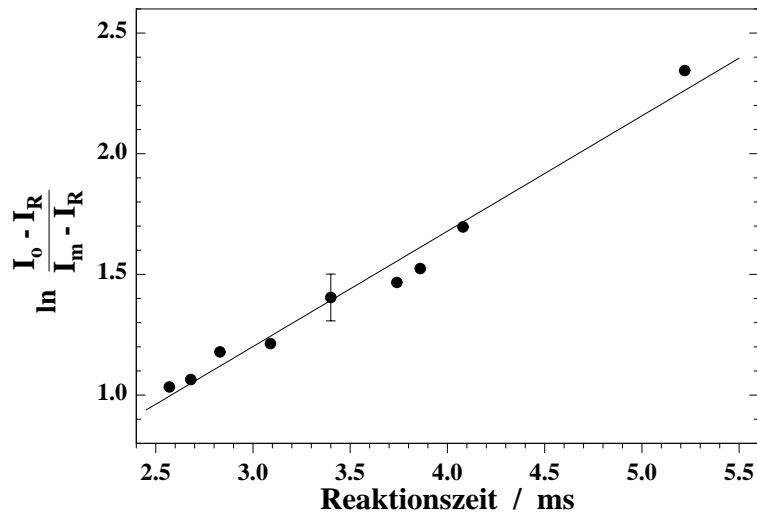
Styrol wurde durch das Signal auf seinem Molpeak bei m/e = 104 bei SEV–Spannungen von 2750 bis 2850 V detektiert. Die Messung des Signals dauerte 200 s (10 Zyklen à 20 s).

Mit Gleichung (19) ergibt sich für ein Zeitgesetz pseudo–erster Ordnung

$$\ln \frac{I_o - I_R}{I_m - I_R} = k' \cdot t_R \quad (22)$$

In Abb. 9 sind die Intensitäten des Styrolsignals (siehe Tabelle A6) gegen die Zeit aufgetragen. Der Anstieg der Gerade in Abb. 9 entspricht einem k' von 0.478 ms<sup>-1</sup>. Mit  $[H]^E$  von  $3.95 \times 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup> (Gleichung(9)) ergibt das eine Brutto–Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Styrol mit H–Atomen von  $1.2 \times 10^9$  l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Die auf diese Weise bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist kleiner als die in /57/ veröffentlichte ( $2.1 \times 10^9$  l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Jene Konstante wurde durch Modellierungsrechnungen erhalten und ist, aus den in Kap. 3. 1. 1 geschilderten Gründen, mit einem Gesamtfehler von 50 % behaftet. Mit diesem Toleranzbereich ist sie jedoch mit der in dieser Arbeit bestimmten Konstante vergleichbar.



**Abb. 9.** Bestimmung der Brutto-Geschwindigkeitskonstante für Styrol + H. Der Fehlerbalken entspricht einem Vertrauensintervall von  $P = 0.95$ .

Wenn bei Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol eine Addition des H-Atoms an den Kern, wie es bei Alkylaromaten der Fall ist, erfolgen würde, müßten ihre Geschwindigkeitskonstanten kleiner sein als die der Alkylaromaten, weil eine vinyliche Gruppe am Kern einen elektrophilen Angriff hemmt. Die ermittelten Konstanten der Styrol- und  $\alpha$ -Methylstyrolreaktion liegen jedoch ungefähr eine Größenordnung über denen der Alkylaromaten /57/. Daraus läßt sich ableiten, daß bei Alkenylaromaten ein H-Atom vorwiegend an die Doppelbindung der Seitenkette addiert.

Ein Vergleich der Konstanten von Olefinen, die die Seitenketten-Strukturen von Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol aufweisen, soll helfen, die Konstanten der beiden Phenylolefine untereinander sowie die beiden unterschiedlichen Konstanten der Styrolreaktion zu vergleichen. Auch wenn der Vergleich zwischen den aliphatischen Olefinen nicht vollständig auf die Phenylolefine übertragbar ist, so kann doch der Einfluß einer zusätzlichen Methylgruppe verdeutlicht werden.

Zum Vergleich wurden die Reaktionen zwischen H und Propen bzw. Isobuten herangezogen. Für die Addition von H-Atomen an Propen zum i-Propylradikal als Pendant zur terminalen H-Addition an Styrol (siehe Kap. 3. 1. 3) findet man für 298 K Konstanten

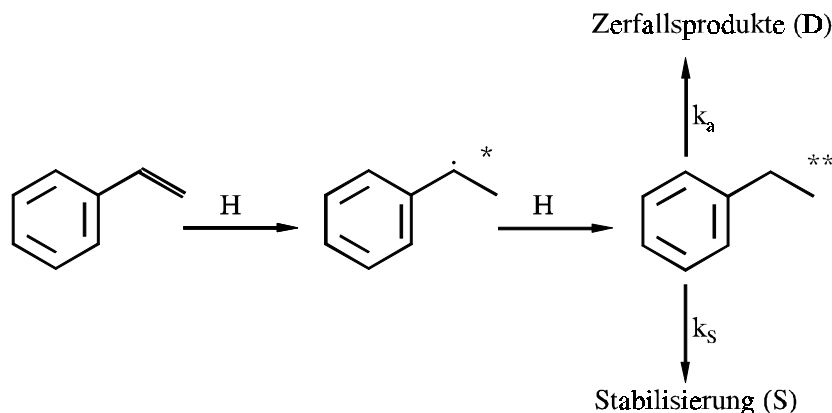
von  $5.3 \times 10^8$  /59/,  $6.5 \times 10^8$  /42/,  $8.0 \times 10^8$  /60, 61/ und  $9.5 \times 10^8$  /62, 63/  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für die entsprechende Reaktion des Isobutens wurden (ebenfalls bei 298 K)  $1.9 \times 10^9$  /64/,  $2.5 \times 10^9$  /63/,  $2.9 \times 10^9$  /65/ und  $3.3 \times 10^9$  /66/  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gefunden.

Es fällt auf, daß die Konstanten für das unverzweigte Olefin durchweg kleiner sind, als die für das methylsubstituierte. Wenn das H-Atom, wie in diesem Fall, als elektrophiler Reaktionspartner agiert, wird die Geschwindigkeit der Addition von H-Atomen an die Doppelbindung durch eine zusätzliche Methylgruppe erhöht. Dies trifft auch für die untersuchten Phenylolefine zu, bei denen die ermittelten Konstanten für Styrol kleiner sind, als die für  $\alpha$ -Methylstyrol bestimmte Brutto-Geschwindigkeitskonstante. Vergleicht man das Verhältnis  $k_{\alpha\text{-Me-Sty}} / k_{\text{Sty}}$  ( $\approx 1.2$  bzw.  $\approx 2.2$ ) mit den entsprechenden Verhältnissen der aliphatischen Olefine (mindestens 2) und wendet diese Analogie auf die Phenylolefine an, ist  $1.2 \times 10^9$   $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  die zutreffendere von beiden Konstanten.

## 3. 2 Chemische Aktivierung im System Styrol + H

### 3. 2. 1 Vorbemerkung

Bei der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Styrol entsteht schwingungsangeregtes Ethylbenzol. In diesen angeregten Schwingungszuständen verbleiben die Ethylbenzolk-moleküle jedoch nicht, sondern sie streben in Richtung des thermischen Gleichgewichtes.



Es gibt zwei Möglichkeiten, dies zu realisieren. Die aktivierten Ethylbenzolk-moleküle können, wenn sich die überschüssige Energie in einer Bindung konzentriert und ihr Betrag größer als die Bindungsdissoziationsenergie ( $\approx 330 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die benzyliche C-C-

Bindung im Ethylbenzol /67/) ist, zerfallen (D in obigem Schema) oder sie können die überschüssige Energie durch Stöße mit Badgasmolekülen oder der Reaktorwand auf diese übertragen (S). Durch die mit steigendem Druck wachsende Zahl potentieller Stoßpartner ist die Stoßstabilisierung druckabhängig.

Welche der beiden Prozesse schneller abläuft, hängt bei gegebenem Molekül einerseits also vom Systemdruck andererseits u. a. aber auch entscheidend von der Energie des angeregten Moleküls ab. Je nach Art der Anregung kann deren Betrag sehr unterschiedlich sein. Ein Einsatz von UV-Laserstrahlen ( $\lambda \approx 193$  nm) beispielsweise kann Ethylbenzolkoleküle elektronisch anregen. Diese zerfallen dann nach schnellen IC-Prozessen fast ausschließlich in Benzyl- und Methylradikale /19, 68/ (Quantenausbeute der Benzylbildung  $\Phi_B(P) \approx 1/19$ ).

Durch die beschriebene chemische Aktivierung mit H-Atomen erhält man schwingungsangeregte Ethylbenzolkoleküle im elektronischen Grundzustand, deren Energien unterhalb der Laseranregungsenergien liegen und bei denen deshalb der Zerfallsprozess nicht so dominant ist.

Aufschluß darüber, in welcher Weise Zerfall und Stoßstabilisierung in Konkurrenz zueinander treten, wie schnell sie ablaufen und wie groß die Anregungsenergien chemisch aktivierter Spezies sind, geben experimentelle Untersuchungen, in deren Mittelpunkt die druckabhängige Bestimmung des Verhältnisses aus Zerfall und Stabilisierung (D/S) steht, das gemäß dem Schema auf der vorigen Seite als

$$\frac{D}{S} \equiv \frac{k_a}{k_s}, \quad (23)$$

dem Verhältnis der Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Stoßstabilisierung definiert ist. Es kann oftmals aus der Produktzusammensetzung des Reaktionsgemisches erhalten werden. Eine Ermittlung des Verhältnisses D/S für das chemisch aktivierte Ethylbenzol unmittelbar aus der Bilanzierung der Ausgangs- und Produktkonzentrationen ist jedoch nicht möglich, da die Produkte des Zerfalls und der Stabilisierung durch das große

Überangebot an H-Atomen mit diesen weiterreagieren und es, mangels Vergleichs-substanzen und der Ähnlichkeit der Literatur-Massenspektren /36/ der wichtigsten Folgeprodukte, nicht möglich ist, zumindest diese quantitativ zu bestimmen.

Deshalb mußte das Verhältnis D/S auf andere Weise ermittelt werden. Dazu wurden die Konzentrationen von Toluol und Ethylbenzol als stabile Endprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck bestimmt (siehe Kap. 3. 2. 2). Anschließend wurde versucht, diese Konzentrationsverläufe zu modellieren und so das druckabhängige Verhältnis D/S zu erhalten (Kap. 3. 2. 3)

### 3. 2. 2 Experimentelle Untersuchung der Reaktion Styrol + H

Aus den im vorigen Kapitel genannten Gründen wurden im Reaktionsgemisch die Zunahme der Toluol- und der Ethylbenzolkonzentration und darüber hinaus die Abnahme der Styrolkonzentration massenspektrometrisch bei verschiedenen Drücken verfolgt. Da die Massenspektrometrie, wenn durch Elektronenstoß mit 30 eV ionisiert wird, ohne vorherige Auftrennung des Reaktionsgemisches keine stoffspezifische Analyse-methode ist, sind die auftretenden Peaks summarische Größen aus unterschiedlichen Produktanteilen. Es ist daher unerlässlich, wenigstens ein Signal im Massenspektrum zu finden, das nur durch eine Substanz hervorgerufen wird. Mit Hilfe dieses Signals können Mehrfachbelegungen auf anderen Peaks aufgelöst werden. Dies funktioniert aber auch dann nur gut, wenn möglichst wenig Substanzen die gleichen Fragmente bilden und wenn sich die Anteile der Stoffe an diesen Fragmentpeaks nicht zu sehr unterscheiden.

Im untersuchten System liefert das Ethylbenzol mit seinem Mutterion  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3^+$  ( $m/e = 106$ ) ein Signal, das von keinem anderen Produkt belegt wird (zur Berücksichtigung des im verwendeten Massenspektrometer geringen Anteils am Signal  $m/e = 106$  bei Einsatz reinen Styrols siehe weiter hinten).

In Vorversuchen deutete sich an, daß vergleichsweise wenig Toluol entsteht. Hier zeigte sich, daß deshalb ein Nachweis des Toluols anhand der Intensitäten der Signale bei  $m/e = 91$  als dem 100 %-Peak und bei  $m/e = 92$  als dem Molekülionen-Peak keine



befriedigenden Ergebnisse brachte. Dadurch, daß Ethylbenzol in größeren Konzentrationen als Toluol entsteht und es auf den beiden Massen ebenfalls intensive Signale liefert, verblieb nach Abziehen des Ethylbenzolanteils oftmals eine negative Intensität des Toluols. Deshalb mußte für die Bestimmung der Toluolkonzentration die Signalintensität des Isotopenpeaks ( $m/e = 93$ ) gemessen werden. Die Bereinigung vom Ethylbenzolanteil ( $\approx 1\%$  im Ethylbenzolspektrum, siehe Abb. A8) verlief auf diesem Peak ohne besagte Probleme. Jedoch ist der Fehler für die Toluolbestimmung wegen der geringen Signalintensität des Peaks auf  $m/e = 93$  wesentlich größer als für Ethylbenzol.

Die Testmessungen ergaben weiterhin, daß bei einer Ausgangskonzentration des Styrols von  $\approx 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  und kleiner das entstehende Toluol nicht ausreichte, um es über seinen intensitätsschwachen Isotopenpeak quantitativ auszuwerten. Dem Rechnung tragend, wurde Styrol immer mit  $\approx 3.4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  in das Reaktionsrohr dosiert. Diese Konzentration entspricht der maximalen Förderleistung des eingesetzten Massendurchflußreglers ( $200 \text{ ml min}^{-1}$  für  $\text{N}_2$ ) bei einem Druck von  $\approx 1.5 \text{ mbar}$ . Um die Ausgangskonzentration von Styrol konstant zu halten, mußte das Fördervolumen bei höheren Drücken vermindert werden. Bei einer Reaktionsstrecke von  $12.3 \text{ cm}$  und Drücken zwischen  $1.5$  und  $\approx 8 \text{ mbar}$  ergaben sich Substratflüsse zwischen  $290$  und  $48 \text{ ml min}^{-1}$ . Es resultierten Reaktionszeiten von  $2.8$  bis  $17.9 \text{ ms}$ . Das Verhältnis  $[\text{H}]_0 / [\text{Sty}]_0$  lag an der Reaktionsstelle zwischen  $\approx 11$  und  $\approx 25$  (siehe Tabelle A7).

Die Konzentrationsbestimmung des Ethylbenzols und des Toluols erfolgten durch Intensitätsmessungen der Signale auf den genannten Massezahlen in den Reaktionsspektren. Für diese Messungen wurde eine Ionisierungsenergie von  $30 \text{ eV}$  und eine SEV-Spannung von  $3500 \text{ V}$  bei der Einheitsauflösung verwendet. Die Intensitäten jedes Signals wurden durch Mittelwertbildung über  $20$  Meßzyklen à  $20 \text{ s}$  erhalten.

Zur Umrechnung der Intensitäten in die Konzentrationen wurden durch Kalibrierung die Kalibrierfaktoren für Toluol und Ethylbenzol ( $a^{93}$ ,  $a^{106}$ ) (vgl. Gleichung (6)) bestimmt, indem die rauschbefreiten Signale bei  $m/e = 93$  bzw.  $m/e = 106$  ( $I^{93}$ ,  $I^{106}$ ) gegen die Toluol- bzw. Ethylbenzolkonzentration aufgetragen wurden. Es ergaben sich Ursprungsgeraden, deren Anstiege  $a^{93}$  bzw.  $a^{106}$  entsprechen. Da die Kalibrierfaktoren druckab-

hängig sind, wurde diese Verfahrensweise bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die Drücke wurden dabei so gewählt, daß sich alle Reaktionsdrücke innerhalb der Kalibrierdruckbereiche befinden.

Auf der Intensität des Signals bei  $m/e = 106$  in den Reaktionsspektren liegt noch ein Rauschanteil. Bei Einsatz des reinen Styrols ist ebenfalls ein, wenn auch sehr geringer, Peak bei  $m/e = 106$  zu beobachten. Dieser stammt möglicherweise aus einer geringen Verunreinigung des Styrols mit Ethylbenzol (siehe Abb. A15). Da nach Ablauf der Reaktionen noch geringe Mengen Styrol nachgewiesen werden konnten, muß dessen Anteil zuzüglich des Rauschens auf  $m/e = 106$  von der detektierten Intensität auf dieser Massezahl abgezogen werden.

$$I_E^{106} = I_m^{106} - \frac{(I_m^{104} - I_R^{104}) \cdot (I_o^{106} - I_R^{106})}{(I_o^{104} - I_R^{104})} - I_R^{106} \quad (24)$$

$I_E^{106}$  - Ethylbenzolintensität bei  $m/e = 106$

$I_m^i$  - Intensität auf Massezahl  $i$  bei Reaktion Styrol + H (mit Mikrowelle)

$I_o^i$  - Intensität auf Massezahl  $i$  bei Styrolfluß (ohne Mikrowelle)

$I_R^i$  - Intensität auf Massezahl  $i$  ohne Styrolfluß (Rauschen)

Der geringe Anteil des Ethylbenzols auf der Masse des Fragmentes  $\text{Ph-}^{13}\text{CH}_3^+$  ( $m/e = 93$ ) wurde bei den Kalibriermessungen des Ethylbenzols durch Auftragen der rauschbefreiten Signale auf  $m/e = 93$  gegen  $m/e = 106$  ermittelt und zuzüglich des Rauschwertes auf  $m/e = 93$  von der Intensität aus dem Reaktionsspektrum subtrahiert. Auf diese Weise erhielt man das reine Toluolsignal:

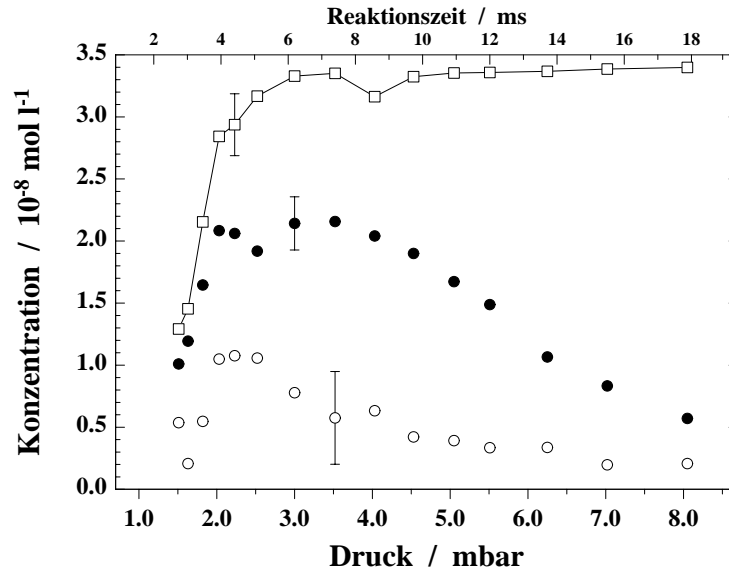
$$I_T^{93} = I_m^{93} - (a \cdot I_E^{106} + b) - I_R^{93} \quad (25)$$

$I_T^{93}$  - Toluolintensität bei  $m/e = 93$

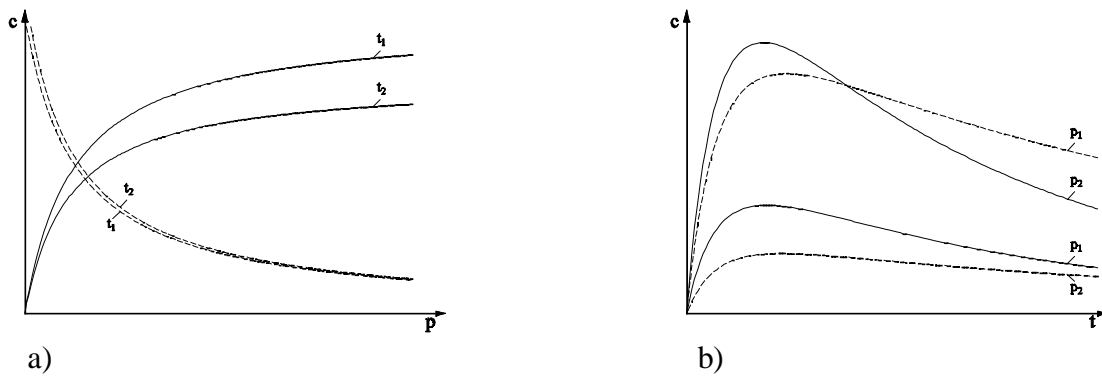
$a, b$  - Parameter aus Kalibriergeraden ( $a = 0.01$ ;  $b = 3.2 \times 10^{-11}$ )

Mit den durch die Gleichungen (24) und (25) erhaltenen Intensitäten und den Kalibrierfaktoren aus Abb. A11 wurden die Konzentrations–Druck–Profile für Toluol und Ethylbenzol erhalten. Bei konstanter Reaktionsstrecke bedeuten größere Drücke durch geringere Strömungsgeschwindigkeiten längere Reaktionszeiten. Die Kurven in Abb. 10 sind deshalb das Resultat einer druck- und zeitabhängigen Konzentrationsentwicklung

(vgl. Abb. 11a und 11b). Der steigende Styrolumsatz sorgt dafür, daß die Konzentration des Toluols, entgegen einer reinen druckabhängigen Entwicklung (Abb. 11a), in der Anfangsphase der Reaktion zunächst ansteigt. Die druckabhängige Konzentrationsverminderung gewinnt aber ab ca. 2.5 mbar noch vor einem vollständigen Styrolumsatz wieder die Oberhand.



**Abb. 10.** Experimentell bestimmter Verlauf von Ethylbenzol (●), Toluol (○) und  $[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}$  (□).  $[\text{Sty}]_0 \approx 3.4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ . Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Vertrauensintervallen für  $P=0.95$ .



**Abb. 11.** Druck- bzw. Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Ethylbenzol (—) und Toluol (---) im System Styrol + H (schematisch). a)  $t_1 < t_2$ . b)  $p_1 < p_2$ . Bei  $p_1$  dominiert der Zerfall.

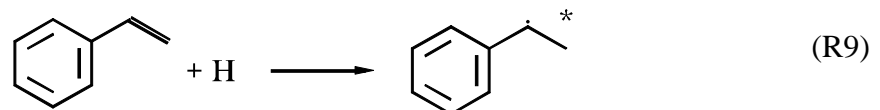
Bei einer reinen Druckabhängigkeit ( $t_R = \text{const.}$ ) bleibt die Abnahme der Ethylbenzolkonzentration durch Folgereaktionen konstant. Der Zusammenhang zwischen Druck und Reaktionszeit in unserem Meßregime bewirkt jedoch, daß mit zunehmenden Druck die Ethylbenzolverluste durch Folgereaktionen größer werden. Diese Tatsache bewirkt, daß

die druckabhängige Zunahme der Ethylbenzolkonzentration nach dem nahezu vollständigen Styrolumsatz bei ca. 7 ms von der zeitabhängigen Abnahme überkompensiert wird.

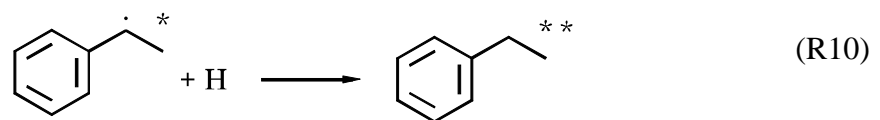
### 3. 2. 3 Modellierung der experimentellen Ergebnisse

#### Modellmechanismus

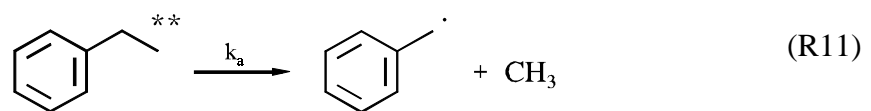
Die erste Reaktionsmöglichkeit nach dem Zudosieren des Styrols in den Gasstrom aus dem Seitenarm ist eine H-Addition an die Seitenkette. Dadurch bilden sich chemisch aktivierte 1-Phenylethylradikale mit Schwingungsenergien von  $\approx 195 \text{ kJ mol}^{-1}$  (berechnet mit den Bildungsenthalpien der Stoffe in (R9) aus /81/) oberhalb des Schwingungsgrundzustandes.



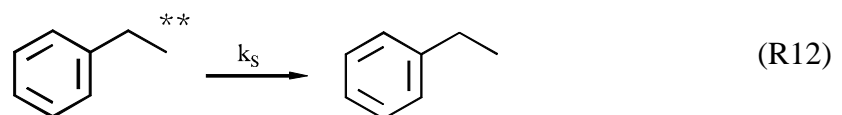
Diese Radikale können mit weiteren H-Atomen in einem erneuten Aktivierungsschritt zu schwingungsangeregtem, chemisch aktivierten, Ethylbenzol reagieren.



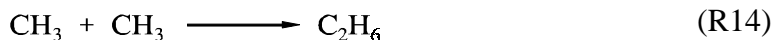
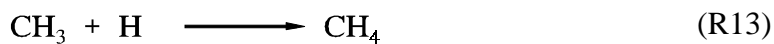
Wegen der hohen Überschußenergie kann das gebildete Ethylbenzol zerfallen.



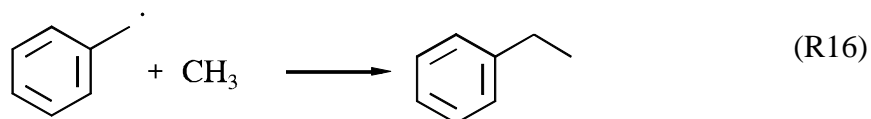
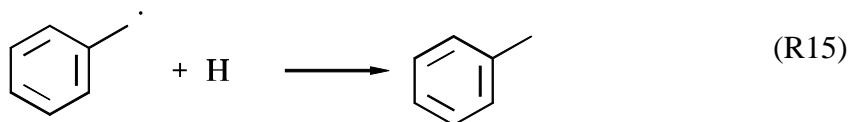
Als Konkurrenzprozeß zur Reaktion (R11) kann, je nach Höhe des Druckes und damit je nach Anzahl verfügbarer Stoßpartner, die Überschußenergie an diese abgegeben werden, womit das Ethylbenzolmolekül erhalten bleibt.



Die Zerfallsprodukte aus der Reaktion (R11) rekombinieren mit H-Atomen und Methylradikalen zu Methan und Ethan

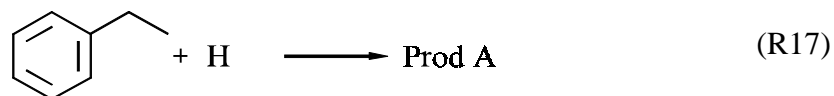


bzw. zu Toluol und Ethylbenzol.

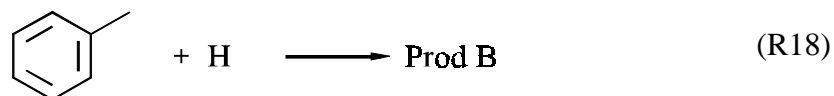


Durch die Reaktion (R16) kommt Ethylbenzol in das System, daß nicht der Stabilisierung entstammt. Im Experiment ist dieses nicht vom stabilisierten Ethylbenzol zu unterscheiden. Die Modellrechnungen zeigen aber, daß die Konzentration des Ethylbenzols aus Reaktion (R16) mindestens 4 Größenordnungen unter der Konzentration des stoßstabilisierten Ethylbenzols liegt (siehe Tabelle A8).

Als Folgeprodukte der Reaktionen von Toluol und Ethylbenzol mit H-Atomen entstehen zunächst chemisch aktivierte Methyl- und Ethylcyclohexadienylradikale /69-71/, die zerfallen, sich umlagern /5, 6, 10/, mit weiteren H-Atomen reagieren oder sich stabilisieren können. Ausgehend von diesen primären Folgeprodukten kommt es u. a. zur Bildung der isomeren Methyl- und Ethylcyclohexadiene, die vor allem bei längeren Reaktionszeiten bis zu den entsprechenden cyclischen Alkanen hydriert werden /20/. Aufgrund der vorn genannten Schwierigkeiten in bezug auf das Auseinanderhalten der Isomere im Massenspektrum und die Quantifizierbarkeit solcher Reaktionsprodukte werden die Produkte aus den Folgereaktionen von H-Atomen mit Ethylbenzol



und Toluol



in summa betrachtet und für die Reaktionen (R17) und (R18) die folgenden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten verwendet /57/:  $k_{17} = 1.5 \times 10^8$ ,  $k_{18} = 8.1 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Umsetzungen, die durch die Reaktionen (R9) bis (R18) nicht (oder vereinfacht nur summarisch) beschrieben werden, können

- (a) Folgereaktionen am Toluol und am Ethylbenzol durch H-Atome oder Methylradikale,
- (b) nichtterminale H-Addition an die Vinylgruppe des Styrols,
- (c) Eigen- bzw. Kreuzrekombinationen großer Radikale,
- (d) H-Addition an den Ring des Styrols,
- (e) Disproportionierungen des 1-Phenylethylradikals mit H-Atomen und
- (f) Angriffe von H-Atomen auf mögliche Resonanzstrukturen des Benzyl- und 1-Phenylethylradikals sein.

Für eine adäquate Modellierung der experimentellen Ergebnisse ist es wichtig zu wissen, ob und mit welchen Geschwindigkeiten diese zusätzlichen Reaktionen ablaufen. Bei den aus solchen Reaktionskanälen stammenden Produkten ist zu zeigen, daß diese keine Beiträge zu den Analysepeaks des Toluols ( $m/e = 93$ ) und des Ethylbenzols ( $m/e = 106$ ) liefern oder ihre Beiträge wegen vernachlässigbarer Konzentrationen unbedeutend sind.

(a) **Folgereaktionen an den Hauptprodukten.** Folgeprodukte durch Methylangriff am Toluol oder am Ethylbenzol treten nicht auf. Die Konstante für die Addition von  $\text{CH}_3$  an Benzol bei 298 K /72/ ist etwa vier Größenordnungen kleiner als für eine H-Addition (z. B. /57/). Außerdem liegen die Konzentrationen der Methylradikale weit unter denen der H-Atome. (Bei Modellierungen ergaben sich  $[\text{H}] / [\text{CH}_3]$  nach 2.76 ms von  $\approx 170$  und nach 5.04 ms von  $\approx 680$ ). Wie in /20/ ausführlich untersucht und auch hier kurz beschrieben, findet eine Addition von H-Atomen an Toluol und Ethylbenzol statt. Von den dort gefundenen und diskutierten Produkten belegt keines die Massezahl 106 und nur Methylcyclohexadien würde einen Peak bei  $m/e = 93$  (1-Methylcyclohexa-1,4-dien: 14.4 % /36/) aufweisen. Da dieses aber vom Toluol stammt, dessen Konzentration gegenüber dem Ethylbenzol deutlich kleiner ist, und die isomeren Methylcyclohexadiene als primäre Folgeprodukte über eine vergleichsweise lange Reaktionsdauer hinweg

Angriffen von H-Atomen ausgesetzt sind, sind deren Konzentrationen und somit deren Beiträge zur Massezahl 93 nicht von Bedeutung.

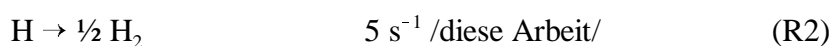
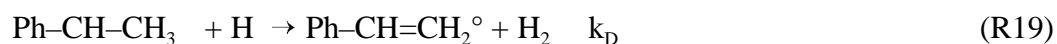
(b) Die **Bildung des 2-Phenylethylradikals** verläuft zu langsam, als daß sie mit der terminalen H-Addition an die Seitenkette des Styrols konkurrieren könnte. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von n- und i-Propylradikalen aus Propylen und H erhält man mit den Werten von WAGNER und ZELLNER /42/ 0.06. Auf die Konstante der Styrolreaktion übertragen hieße das, daß die H-Additionskonstante der nichtterminalen Reaktion einen Anteil von  $\approx 7 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  hätte. (In /20/ wurde durch Modellierung ein Wert von  $5.0 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt.) Ein Hinweis auf das Ablaufen erwähnter Reaktion wäre das Vorhandensein von Benzol im Reaktionsgemisch. Dieses sollte nach dem  $\beta$ -Zerfall des 2-Phenylethylradikals durch Kombination des Phenylradikals mit einem H-Atom entstehen. In Abb. A9, dem Reaktionsspektrum von Styrol, ist ein deutlicher Peak bei  $m/e = 78$ , dem Mol- und 100 %-Peak des Benzols, zu erkennen. Die Intensität dieses Peaks beträgt 35.9 % des Peaks auf der Massezahl 106. Die gleichen Intensitätsverhältnisse (35.7 %) liegen im 30-eV-Massenspektrum des reinen Ethylbenzols vor (Abb. A8). Das bedeutet, daß das Signal auf der Massezahl 78 im Reaktionsspektrum (Abb. A9) ausschließlich vom gebildeten Ethylbenzol herrührt und kein Benzol gebildet wird. Die Dreiergruppe der Peaks auf den Massezahlen 77, 78, und 79 in Abb. A9 ist typisch für das Ethylbenzolspektrum. Dort allerdings ist der Peak auf  $m/e = 78$  der Größte von ihnen. Einige der Hauptfolgeprodukte liefern auf den Massen 77 und 79 teilweise recht intensive Signale, so daß durch deren Beiträge das Peakmuster in Abb. A9 entsteht.

(c) Da keine 2-Phenylethylradikale entstehen, kommen für **Eigen- bzw. Kreuzrekombinationen** ringförmiger Radikale Benzyl- und 1-Phenylethylradikale in Frage. Aus diesen könnten 1,2-Diphenylethan ( $M = 182 \text{ g mol}^{-1}$ ), 2,3-Diphenylpropan ( $M = 196 \text{ g mol}^{-1}$ ) und 2,3-Diphenylbutan ( $M = 210 \text{ g mol}^{-1}$ ) entstehen. Im Reaktionsspektrum bis  $m/e = 220$  sind jedoch keine Molpeaks dieser Substanzen zu verzeichnen (siehe Abb. A12). MÜLLER-MARKGRAF und TROE /73/ untersuchten den thermischen Zerfall von Benzyljodid und Benzylradikalen im Temperaturbereich von 300 bis 1500 K und bei Drücken von 240 mbar bis 2.5 bar. Bei diesen hohen Drücken fanden sie u. a. 1,2-Diphenylethan als Folge der Rekombination zweier Benzylradikale. Die Experimente zu vorliegender Arbeit

wurden bei Drücken unterhalb von 10 mbar durchgeführt. Wegen der viel geringeren Teilchendichte finden hier derartige Reaktionen nicht statt. Auch eine Kombination von Methylradikalen mit 1-Phenylethylradikalen kann ausgeschlossen werden. Im Reaktionsspektrum (Abb. A12) fand sich auf der Massezahl des Molpeaks ( $m/e = 120$ ) kein Signal. Probemodellierungen mit dieser Reaktion ( $k = 1.2 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} / 12/$ ) ergeben Cumolkonzentrationen in der Größenordnung von  $10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$ .

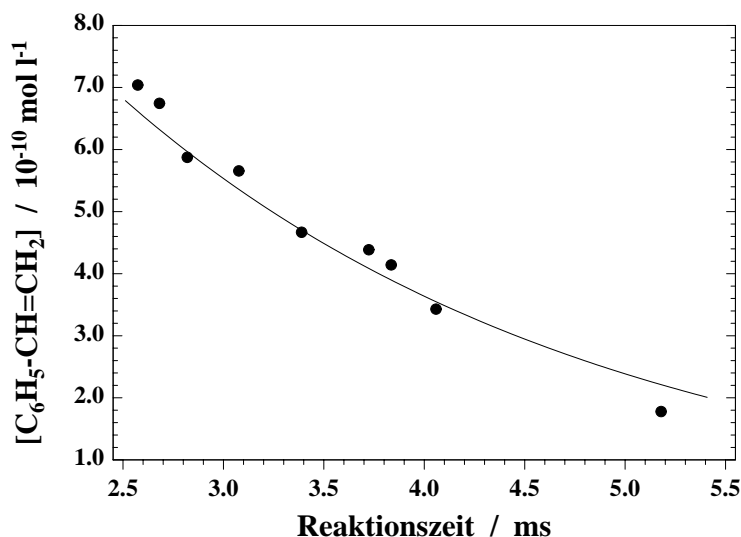
(d) **H-Addition an den aromatischen Ring** des Styrols. Dadurch, daß eine Vinylgruppe Elektronendichte vom Ring abzieht, müßte die Konstante für eine derartige Reaktion kleiner als für die Kernaddition, beispielsweise am Ethylbenzol, sein. Sie ist aber etwa eine Zehnerpotenz größer /57/. Diese Reaktion spielt deshalb kaum eine Rolle.

(e) Eine Entscheidung, ob und wie rasch die **Disproportionierung des 1-Phenylethylradikals** mit H-Atomen abläuft, kann mit experimenteller Hilfe oder durch Literaturkonstanten nicht getroffen werden. Bei der experimentellen Bestimmung des Styrolumsatzes kann man nicht unterscheiden, ob die gesamte gefundene Styrol-Restkonzentration vollständig aus der Reaktion der H-Atome mit Styrol stammt oder ob durch die Disproportionierung des 1-Phenylethylradikals mit H-Atomen zurückgebildetes Styrol mit detektiert und somit ein zu niedriger Umsatz vorgetäuscht wird. Eine Modellierung der c-t-Kurve des Styrols aus Kap. 3. 1. 3 mit dem nachfolgenden Mechanismus und den Konstanten  $k_9$  und  $k_D$  als adjustierbare Parameter soll helfen, die Rolle der Disproportionierungsreaktion abzuschätzen. Dabei kann im unten stehenden Modellmechanismus formal zwischen Styrol als (nichtumgesetzten) Ausgangsstoff ( $\text{Ph-CH=CH}_2$ ) und Styrol als Produkt der Disproportionierung ( $\text{Ph-CH=CH}_2^\circ$ ) unterschieden werden. Die Summe der modellierten Konzentrationen von  $\text{Ph-CH=CH}_2$  und  $\text{Ph-CH=CH}_2^\circ$  wurde dabei mit der experimentellen Styrolkonzentrationen verglichen.





In Abb. 12 sind die experimentellen und modellierten  $c$ - $t$ -Verläufe dargestellt.



**Abb. 12.** Experimentelle (●) und modellierte (—)  $c$ - $t$ -Kurven des Styrols. Die experimentellen Styrol-Konzentrationen stammen aus Umsatzmessungen in Kap. 3. 1. 3. Die modellierten Konzentrationen sind die Summe aus  $[\text{Ph-CH=CH}_2]$  und  $[\text{Ph-CH=CH}_2^\circ]$  nach obigem Mechanismus

Als Ergebnis der Modellierung erhält man  $k_9 = 1.1 \times 10^9$  und  $k_D \approx 2 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Damit sind die modellierte und die durch ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz pseudo-erster Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Styrol + H praktisch gleichgroß. Das modellierte Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Disproportionierung und Kombination ist  $\approx 0.007$ . Nach 5.5 ms beträgt das Verhältnis  $[\text{Ph-CH=CH}_2^\circ] / [\text{Ph-CH=CH}_2] \approx 0.015$ . Aufgrund dieses Zahlenmaterials wird bei den Untersuchungen zum druckabhängigen Verhältnis D/S auf die Disproportionierungsreaktion, mit ihrer offensichtlich geringen Bedeutung in diesem Reaktionssystem, verzichtet und als Geschwindigkeitskonstante für die Addition der H-Atome an Styrol die in Kap. 3. 1. 3 experimentell bestimmte verwendet.

(f) Das Benzyl- und das 1-Phenylethylradikal sind **Resonanzhybride** der mesomeren Strukturen mit der Radikalfunktion in ortho- und para-Stellung sowie am C-Atom der Benzylgruppe. Die Produkte aus einem H-Atom-Angriff an jede dieser Stellen des 1-Phenylethylradikals gäben durch ihre molaren Massen von  $106 \text{ g mol}^{-1}$  vermutlich ein Signal bei  $m/e = 106$ . Da Vergleichsspektren fehlen, wäre eine Unterscheidung vom Ethylbenzol nicht möglich, und dessen Konzentration würde zu groß bestimmt. Jedoch,

anders als z. B. bei Allylradikalen, findet eine Reaktion von H-Atomen in diesem Fall nur an der benzyllischen CH<sub>2</sub>-Gruppe statt. Eine Reaktion an ein anderes als dieses Kohlenstoffatom wäre energetisch sehr ungünstig, weil dadurch der aromatische Charakter des Benzolringes zerstört würde.

### Durchführung und Ergebnisse der Modellierung

Für die Modellierung der c-t-Profile des Ethylbenzols und des Toluols in Abb. 10 wurde das Programmpaket LARKIN /37/ unter Einbeziehung der Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18) verwendet. Die dafür notwendigen Konstanten, die der Literatur entnommen oder im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind in Tabelle 3 und die Ausgangskonzentrationen der Edukte und die Reaktionszeiten in Tabelle A7 aufgeführt.

**Tabelle 3.** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18).

Reaktion	k bei 298 K	Quelle
(R2)	5 s <sup>-1</sup>	diese Arbeit
(R9)	1.2×10 <sup>9</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	diese Arbeit
(R10), (R15)	3.0×10 <sup>11</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/58/
(R11), (R12)	k <sub>a</sub> , k <sub>s</sub>	siehe Text
(R13)	2.9×10 <sup>9</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/49/
(R14)	5.7×10 <sup>10</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/74/
(R16)	8.2×10 <sup>9</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/12/
(R17)	1.5×10 <sup>8</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/57/
(R18)	8.1×10 <sup>7</sup> l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	/57/

Das interessierende Verhältnis D/S entspricht im Modellmechanismus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k<sub>11</sub> (k<sub>a</sub>) und k<sub>12</sub> (k<sub>s</sub>). Die Idee ist, eine von diesen Konstanten als festen Parameter bei der Modellierung vorzugeben und die andere für jeden einzelnen Meßpunkt solange zu variieren, bis die jeweilige Toluol- und Ethylbenzolkonzentration optimal wiedergegeben wird. Vorbetrachtende Modellrechnungen haben gezeigt, daß diese Vorgehensweise möglich ist. Das heißt, das Verhältnis k<sub>a</sub>/k<sub>s</sub> wird von ihren absoluten Werten nicht beeinflußt. Unabhängig davon, welche der Geschwindigkeitskonstanten festgehalten wird und wie groß man diese vorgibt, wird die jeweils andere

immer so bestimmt, daß das Verhältnis aus beiden gleich bleibt. Das hat den Vorteil, daß man die absoluten Größen der Zerfalls- und Stabilisierungskonstanten nicht exakt kennen muß. Es genügt, wenn eine der beiden abgeschätzt und als fester Parameter in den Mechanismus eingesetzt wird. In Tabelle 4 ist die Unabhängigkeit des Verhältnisses  $k_a/k_s$  von den Absolutwerten exemplarisch für einige, willkürlich ausgewählte,  $k_a$  bzw.  $k_s$  dargestellt.

**Tabelle 4.** Modellierung des Verhältnisses D/S mit den Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18) bei willkürlicher Wahl von  $k_a$  bzw.  $k_s$  als festen Parameter (fest). Die Ausgangsbedingungen sind die für 2.23 mbar (4.37 ms) (siehe Tabelle A7).

$k_a$	$k_s$	$k_a / k_s \equiv D/S$	[EtBz]	[Tol]
$s^{-1}$			$10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$	
$1.0 \times 10^3$ (fest)	$4.3_0 \times 10^3$	0.233	2.008	0.500
$1.7_4 \times 10^4$	$7.3 \times 10^4$ (fest)	0.238	2.009	0.513
$1.5 \times 10^4$ (fest)	$6.3_0 \times 10^5$	0.238	2.010	0.514
$9.5_4 \times 10^5$	$4.0 \times 10^6$ (fest)	0.239	2.010	0.514
$2.3 \times 10^7$ (fest)	$9.6_3 \times 10^7$	0.239	2.010	0.515

Für die praktische Durchführung der Modellierung wurde die Stabilisierungskonstante als fester Parameter mit  $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  /49/ vorgegeben. Dies entspricht einer physikalisch sinnvollen Abschätzung der Lennard–Jones–Stoßzahl für den Grenzfall eines quasi „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols. (Zur Begriffsbildung des „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols siehe Abschnitt „Ausblick“ am Ende dieses Kapitels.) Die Zerfallskonstante wurde jeweils immer als adjustierbarer Parameter verwendet. Für eine bestmögliche Übereinstimmung von experimentellen und modellierten Konzentrationen wurde sie bei jedem Druck durch Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS)

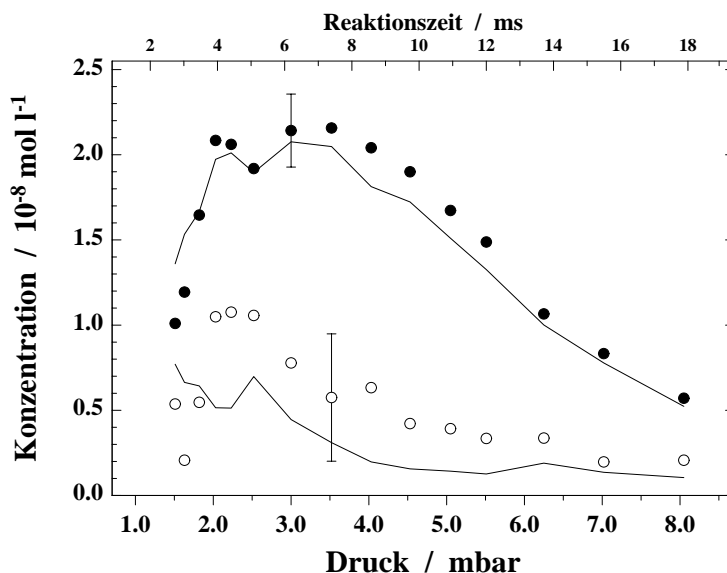
$$FQS = \left( \frac{[\text{EtBz}]_{\text{exp}} - [\text{EtBz}]_{\text{mod}}}{\sigma_{\text{EtBz}}} \right)^2 + \left( \frac{[\text{Tol}]_{\text{exp}} - [\text{Tol}]_{\text{mod}}}{\sigma_{\text{Tol}}} \right)^2 \quad (26)$$

$[\text{EtBz}, \text{Tol}]_{\text{exp, mod}}$  - experimentelle und modellierte Konzentration von Ethylbenzol und Toluol  
 $\sigma_{\text{EtBz, Tol}}$  - Absolutfehler der Ethylbenzol- und Toluolkonzentration

bestimmt. Die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes /75/ auf die Ethylbenzol- und Toluolkonzentration ergab mittlere relative Fehler von 10 % (Ethylbenzol) und 65 %

(Toluol). Dabei wurden nur die gemessenen Intensitäten als Hauptfehlerquellen berücksichtigt. Andere Einflüsse wie beispielsweise Druck, Temperatur und Fördervolumina waren sehr stabil und blieben deshalb als Fehlerquellen unberücksichtigt.

Die Verwendung von Gleichung (26) gestattet es, bei sehr unterschiedlichen Fehlern der Konzentrationsbestimmung, eine Wichtung in der Güte der Übereinstimmung von modellierten und experimentellen Konzentrationen bei den verschiedenen Produkten vorzunehmen. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle A8 zusammengefaßt. In Abb. 13 sind die modellierten Konzentrationen der stabilen Primärprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung ihren experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.



**Abb. 13.** Modellierte (—) und experimentelle Ethylbenzol- (●) und Toluolkonzentrationen (○). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den im Text aufgeführten Fehlern.

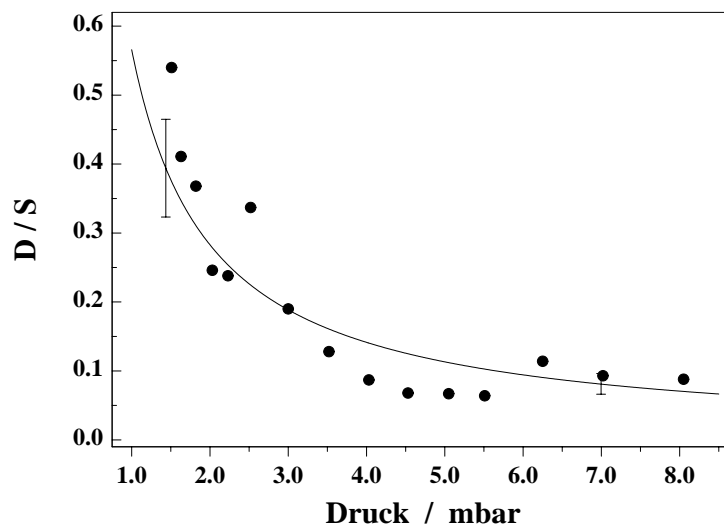
Der Umsatz der H-Atome in den Reaktionen betrug im Mittel  $\approx 19\%$ . Das bedeutet, daß während der gesamten Reaktionszeit genügend Wasserstoffatome vorhanden waren und somit bimolekulare Folgeraktionen ausschließlich unter Beteiligung von H-Atomen stattgefunden haben sollten. Dafür spricht auch, daß die Konzentrationen des Methans als Folgeprodukt der H-Kombination mit Methylradikalen, die des Ethans als Methylrekombinationsprodukt um das  $\approx 10$  (1.51 mbar) bzw. das  $\approx 100$ fache (8.05 mbar) übersteigen. Eine Bildung von Ethylbenzol entsprechend Reaktion (R16) ([EtBz]\* in Tabelle A8) ist praktisch nicht gegeben. Das nach Ablauf der Reaktionen gefundene Ethylbenzol

ist demnach vollständig durch die Stabilisierung des chemisch aktivierten Ethylbenzols entstanden.

Die in Tabelle A8 enthaltenen Werte für das Verhältnis  $D/S$  wurden bei jedem Druck durch Verhältnisbildung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R11,  $k_a$ ) und (R12,  $k_s$ ) durch

$$\frac{D}{S} = \frac{k_a}{7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}} \quad (27)$$

erhalten. Die Druckabhängigkeit des Verhältnisses aus Zerfall und Stabilisierung des schwingungsangeregten Ethylbenzols ist in Abb. 14 veranschaulicht.



**Abb. 14.** Druckabhängiger Verlauf des Verhältnisses  $D/S$  für schwingungsangeregtes Ethylbenzol.

Die Zerfallskonstante  $k_a$  ist druckunabhängig und schwankte bei der Modellierung um einen Mittelwert. Mit der für die Modellierung gewählten Stabilisierungskonstante ( $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$ ) beträgt  $\langle k_a \rangle \approx 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Der mit diesem Mittelwert bestimmte druckabhängige  $D/S$ -Verlauf

$$\frac{D}{S} = \frac{\langle k_a \rangle}{7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}} \quad (27a)$$

ist in Abb. 14 als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Die Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensintervall des Mittelwertes bei  $P = 95 \%$  von  $\approx 18 \%$ .

Die sich bei der Anpassung an die experimentellen Konzentrationen ergebenden Zerfallskonstanten sind in Tabelle A8 aufgeführt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese nur in Verbindung mit der vorgegebenen Geschwindigkeitskonstante der Stoßstabilisierung gültig sind, da, wie schon beschrieben, nur zusammengehörige Werte von Zerfalls- und Stabilisierungskonstanten ermittelt werden können.

Wie groß die druckabhängige Stoßstabilisierungskonstante ist, hängt u. a. auch davon ab, wie wirkungsvoll die Stöße sind. Dies wird durch die Stoßeffizienz  $\gamma_c$  /76/ ausgedrückt. Die Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung ist damit

$$k_s = \gamma_c \cdot Z_{LJ} \cdot p \quad (28)$$

$Z_{LJ}$  - Lennard-Jones-Stoßzahl

Die Zerfallskonstante  $k_a$  hängt von der Größe der mittleren Anregungsenergie des Moleküls  $\langle E \rangle$  ab und kann als  $k(\langle E \rangle)$  geschrieben werden. Mit diesen Zusammenhängen erhält man beim Einsetzen von Gleichung (28) in Gleichung (23):

$$\frac{D}{S} = \frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}} \cdot \frac{1}{p} \quad (29)$$

Trägt man das Verhältnis  $D/S$  gegen den reziproken Druck auf, sollte sich gemäß Gleichung (29) bei einer linearen Regression der Punkte (Modell:  $y = a \cdot x + b$ ) eine Gerade ergeben, dessen Absolutglied  $b = 0$  ist. Verfährt man mit den Werten aus Tabelle A8 auf diese Weise, ergibt sich als Regressionsgerade

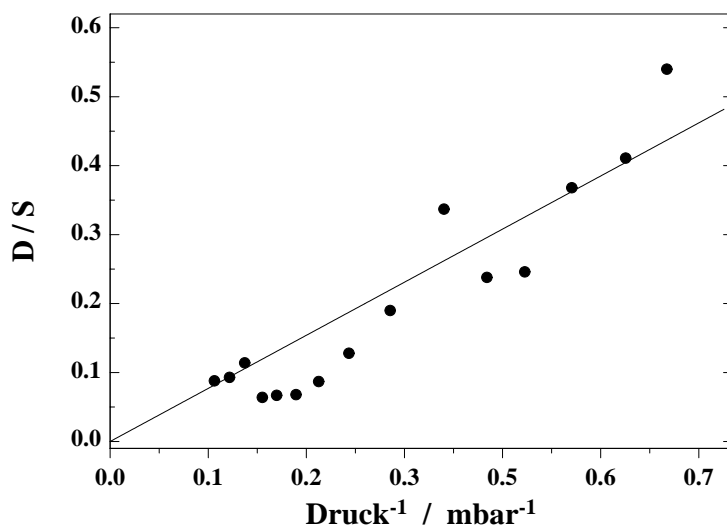
$$D/S = 0.78 \text{ mbar} \cdot 1/p - 0.06 \quad (30)$$

Die Standardabweichung des Absolutgliedes  $s_b$  beträgt 0.03. Mit diesem Wert findet man bei der Prüfung nach  $|b| / s_b = t_b$  /75/ im Vergleich zu den Integralgrenzen der

t-Verteilung keinen gegenüber Null nachweisbaren Unterschied. In diesem Fall ist zu vermuten, daß man, wie nach Gleichung (29) auch physikalisch sinnvoll, nach einer Nullpunktsregression

$$D/S = 0.64 \text{ mbar} \cdot 1/p \quad (30a)$$

auswerten kann. Eine Prüfung der Varianzen von gemessenen und mit den Gleichungen (30) und (30a) berechneten Werten für das Verhältnis D/S im Vergleich zu den Integralgrenzen der F-Verteilung ergibt zwischen ihnen keinen signifikanten Unterschied, so daß eine Nullpunktsregression gerechtfertigt ist /75/ (Abb. 15) und deshalb der Anstieg der Geraden (30a) für die weitere Auswertung verwendet wird.



**Abb. 15.** Verhältnis D/S als Funktion des reziproken Druckes.

Aus den Gleichungen (29) und (30a) ergibt sich der Anstieg der Nullpunktsregression A:

$$A \equiv \frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}} = 0.64 \text{ mbar} \quad (31)$$

Die Stoßeffizienz  $\gamma_c$  hängt u. a. von der Anregungsenergie und von der Art des Badgases ab. Für chemisch aktiviertes Ethan aus  $C_2H_5 + H$ , Propan aus  $n-C_3H_7 + H$  und Propan aus  $i-C_3H_7 + H$  lassen sich in Helium 0.10, 0.15 und 0.17 /49/ abschätzen. Für Toluol und

Ethylbenzol nach Laseranregung mit deutlich höheren Anregungsenergien ( $E \approx 53000 \text{ cm}^{-1}$ ) sind in Stickstoff Stoßeffizienzen von 0.30 und 0.50 /12/ angegeben. Da die Stoßeffizienz für die Experimente in dieser Arbeit unbekannt ist, wird sie mit Hilfe der bei /76/ angegebenen Beziehung

$$\frac{\gamma_c}{1 - \gamma_c^2} = \frac{-\langle \Delta E \rangle \cdot s^*}{\langle E \rangle - E_0} \quad (32)$$

$-\langle \Delta E \rangle$  - im Mittel pro Stoß übertragene Energie  
 $s^*$  - effektive Anzahl Oszillatoren  
 $\langle E \rangle$  - mittlere Anregungsenergie  
 $E_0$  - Schwellenenergie

eliminiert, indem man Gleichung (32) nach  $\gamma_c$  umstellt und die physikalisch sinnvolle Lösung in Gleichung (29) einsetzt:

$$A' = \frac{2k(\langle E \rangle) \cdot (-\langle \Delta E \rangle) \cdot s^*}{\left( \sqrt{(\langle E \rangle - E_0)^2 + 4(-\langle \Delta E \rangle)^2 \cdot s^2} - (\langle E \rangle - E_0) \right) \cdot Z_{LJ}} \quad (33)$$

$A'$  - berechneter Wert für  $\frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}}$

$Z_{LJ} = 1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  für Stöße Ethylbenzol mit Helium /49/

Der in Gleichung (33) unbekanntes Wert für  $s^*$  kann mit der Beziehung

$$k(E) \propto (E - E_0)^{s^* - 1} \quad (34)$$

durch eine nichtlineare Regression /77/ bestimmt werden:

$$y = B \cdot x^n \quad (35)$$

$y = k(E)$   
 $B$  - Proportionalitätsfaktor  
 $n = s^* - 1$

Die Werte für  $k(E)$  wurden für vorgegebene Anregungsenergien  $E$  des Ethylbenzols, ausgehend von der Schwellenenergie des benzylichen C-C-Bindungsbruches, mit der Drehimpulsquantenzahl  $J = 65$  durch die SACM-Methode /49/ berechnet. Die Rechnungen



orientierten sich dabei an experimentellen Werten aus laserchemischen Untersuchungen /12, 14, 78/.

Die Ausgleichsfunktion (35) gilt gut für Anregungsenergien ab  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$  über der Schwellenenergie (Abb. A13). Es ergibt sich mit  $E_0 = 27073 \text{ cm}^{-1}$ :

$$k(E) = 5 \times 10^{-33} \text{ s}^{-1} \cdot \left( \frac{E - 27073 \text{ cm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}} \right)^9 \quad (36)$$

In Gleichung (33) sind  $\langle E \rangle$  und  $-\langle \Delta E \rangle$  unbekannt. Die Ermittlung beider erfolgt, indem ein Wert für  $-\langle \Delta E \rangle$  vorgegeben und  $\langle E \rangle$ , nach vorheriger Berechnung von  $k(\langle E \rangle)$  mit diesem Wert für  $\langle E \rangle$  nach Gleichung (36), solange variiert wird, bis  $A'$  aus Gleichung (33) den Wert des experimentellen Anstieges  $A$  von 0.64 mbar hat. Wenn man innerhalb eines Bereiches verschiedene  $-\langle \Delta E \rangle$ -Werte vorgibt, erhält man unterschiedliche mittlere Anregungsenergien. Solche Wertepaare sind als Ergebnis der Auswertung des druckabhängigen Verhaltens von  $D/S$  in Tabelle 5 enthalten. Mit den zusammengehörigen  $-\langle \Delta E \rangle$  und  $\langle E \rangle$  lassen sich rückwirkend die dazugehörigen  $\gamma_c$  berechnen.

**Tabelle 5.** Im Mittel pro Stoß übertragene Energien, mittlere Anregungsenergien, Stoßeffizienzen und Zerfallskonstanten nach Auswertung mit Gleichung (33). (Die Anregungsenergien sind auf ganze Hundert gerundet.)

$-\langle \Delta E \rangle /$ $\text{cm}^{-1}$	$\langle E \rangle /$ $\text{cm}^{-1}$	$\gamma_c$	$\frac{D(\langle E \rangle)}{10^5 \text{ s}^{-1}}$
50	43 100	0.031	2.3
60	43 400	0.037	2.8
70	43 700	0.042	3.3
80	43 900	0.048	3.7
90	44 100	0.053	4.1
100	44 300	0.058	4.6
110	44 500	0.063	5.2
120	44 600	0.068	5.4

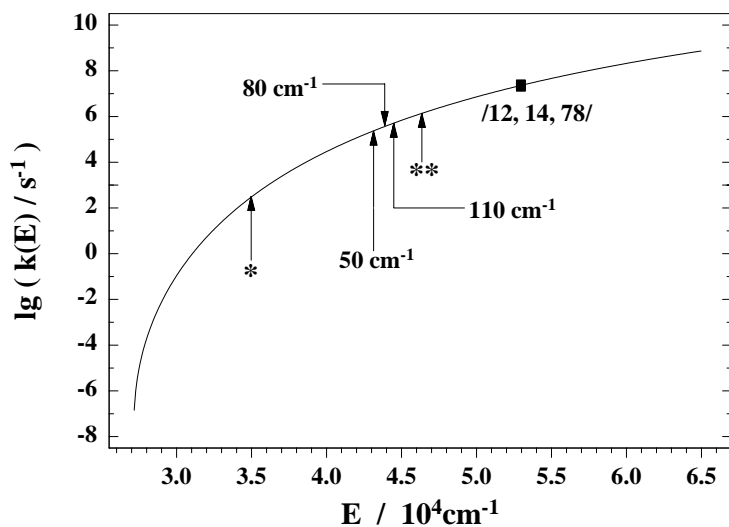
Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt neben der Größe der mittleren Anregungsenergie und der Höhe der Energiebarriere für den entsprechenden Bindungsbruch auch von der Molekülstruktur selbst ab. Vergleicht man die zwei konkurrierenden Reaktionskanäle des Zerfalls und der Stabilisierung z. B. für angeregte *s*-Butylradikale und angeregtes Ethylbenzol, die beide durch Reaktionen mit H-Atomen in schwingungsangeregte Energiezustände gelangt sind, stellt man fest, daß der Zerfall der angeregten *s*-Butylradikale ( $D/S = 7.4$  bei 0.96 mbar, /8, 9/) viel schneller verläuft, als der des angeregten Ethylbenzols ( $D/S = 0.54$  bei 1.51 mbar, Tabelle A8.). Und das, obwohl das *s*-Butylradikal mit einer Anregungsenergie von  $13770 \text{ cm}^{-1}$  /9/ und einer Schwellenenergie für den zum Methylradikal und Propen führenden C-C-Bindungsbruch von  $10870 \text{ cm}^{-1}$  /79, 80/ im Gegensatz zum angeregten Ethylbenzol mit  $\langle E \rangle - E_0 \approx 17200 \text{ cm}^{-1}$  (bei  $-\langle \Delta E \rangle = 100 \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 5) nur eine Überschußenergie von  $2900 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Das bestätigt die Vorstellung der Abhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit von der Molekülgröße und damit von der Anzahl der Schwingungsfreiheitsrade. Von den vielen Schwingungsfreiheitsgraden (33 im Butylradikal und 48 im Ethylbenzol) wird nur einer zum Reaktionsweg. Je mehr Freiheitsgrade vorhanden sind, desto mehr Zeit vergeht, bis die notwendige Energie in dem entscheidenden Schwingungsfreiheitsgrad lokalisiert ist.

Andererseits sieht man bei gleichen Molekülen, die durch unterschiedliche Anregungsmethoden ihre Überschußenergie erhalten, deutlich die Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Größe der Anregungsenergie. In /12/ wird für das angeregte Ethylbenzol mit einer Anregungsenergie von  $52960 \text{ cm}^{-1}$  eine Zerfallskonstante von  $(2.3 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  angegeben. Die Zerfallskonstanten in Tabelle 4 sind ca. zwei Größenordnungen kleiner als diese.

### **Ausblick**

In Abb. 16 sind einige Ergebnisse aus Tabelle 5 in die  $k(E)$ -Kurve eingezeichnet. Abhängig von der H-Atom-Konzentration besteht neben den Reaktionen (R9) bis (R18) auch die Möglichkeit einer Stabilisierung des in Reaktion (R9) gebildeten 1-Phenylethylradikals. Je nach Effizienz der stabilisierenden Stöße ist dabei auch eine Reaktion mit Wasserstoffatomen vor dem Erreichen des Schwingungsgrundzustandes möglich. Die so in unterschiedlichem Maß stabilisierten Radikale reagieren ebenfalls mit H-Atomen zum

chemisch aktivierten Ethylbenzol (mit jetzt geringerer Anregungsenergie als bei einer unmittelbaren Zweitaktivierung), das wiederum zerfallen oder sich stabilisieren kann. Die in Abb. 16 mit \* und \*\* gekennzeichneten Geschwindigkeitskonstanten stellen die zwei Grenzfälle eines aktivierten Ethylbenzols als Folge der Reaktion von H-Atomen mit stabilisierten bzw. mit aktivierten 1-Phenylethylradikalen dar. Desweiteren sind noch drei Zerfallskonstanten bei verschiedenen  $-\langle\Delta E\rangle$ -Werten eingezeichnet.



**Abb. 16**  $k(E)$ -Kurve mit einigen Ergebnissen aus Tabelle 5. (Erläuterungen siehe Text)

Durch die Brutto-Modellierung mit dem Programmpaket LARKIN /37/ kann die Stabilisierungskaskade des 1-Phenylethylradikals nicht erfaßt werden, so daß die Werte für das Verhältnis D/S und die daraus folgenden Ergebnisse als Mittelwerte über Ethylbenzolkole ausgehend von 1-Phenylethylradikalen unterschiedlicher Anregungsenergien verstanden werden müssen. Die detaillierte Behandlung derartiger Systeme ist ausführlich in /9/ beschrieben.

Abb. 17 zeigt schematisch Energieverteilungen solch unterschiedlich angeregter 1-Phenylethylradikale.

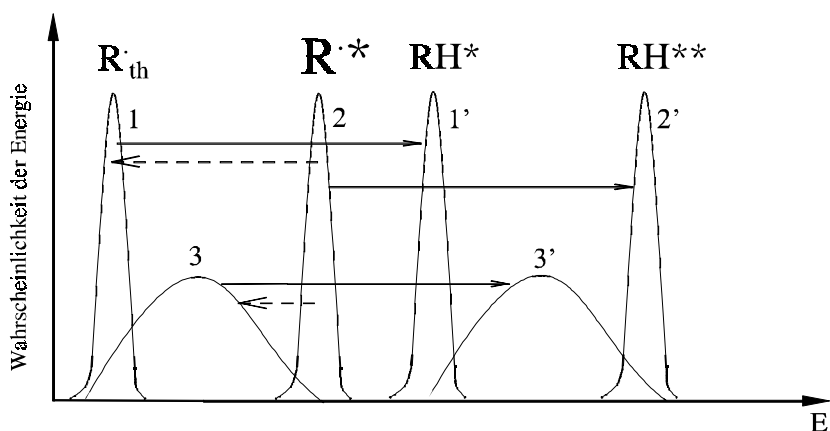


Abb. 17. Energieverteilung angeregter Spezies (schematisch).

Nach Reaktion (R9) liegt das chemisch aktivierte 1-Phenylethylradikal ( $R^{\cdot*}$ ) vor. Die Energieverteilung (2) dieser Radiale ist sehr schmal, weil unmittelbar nach der Reaktion noch (fast) alle die gleiche Anregungsenergie besitzen. Wenn der Druck sehr niedrig und die H-Atom-Konzentration ausreichend hoch ist, fehlen einerseits Stoßpartner und andererseits kann ein Wasserstoffatom praktisch augenblicklich in einem Zweitaktivierungsschritt mit einem 1-Phenylethylradikal zum („doppelt“) chemisch aktivierten Ethylbenzol reagieren ( $RH^{**}$ ). Der andere Grenzfall ist der, daß bei höheren Drücken und wenig H-Atomen die aktivierten 1-Phenylethylradikale durch Stöße mit Badgasmolekülen vollständig in den Schwingungsgrundzustand (1) relaxiert sind, bevor sie auf weitere H-Atome treffen. Der im System wohl wahrscheinlichste Fall ist aber eine Stoßdesaktivierung der 1-Phenylethylradikale in Schwingungsenergieniveaus, die noch oberhalb des Grundzustandes liegen (3). Da jedes einzelne Radikal in einen anderen Energiezustand gelangen kann, bevor es mit H-Atomen rekombiniert, sind die Verteilungsfunktionen 3 und 3' in Abb. 17 breiter. Es gibt aber, wie in Abb. 17 ebenfalls zu sehen, dennoch einige Radikale, die genügend schnell von Wasserstoffatomen abgefangen werden und somit „doppelt“ angeregtes Ethylbenzol bilden. In Abb. 16 liegen die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des chemisch aktivierten Ethylbenzols, wenn es beim Stoß mit Helium im Mittel eine Energie von 50, 80 oder  $110 \text{ cm}^{-1}$  auf dieses überträgt, näher an der Zerfallskonstante des „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols. Daraus ist zu erkennen, daß in den Experimenten zu dieser Arbeit offensichtlich die 1-Phenylethylradikale sehr kurz nach ihrer Bildung mit H-Atomen reagieren und dadurch das entstandene Ethylbenzol soviel Überschußenergie enthält, daß man Toluol als ein Zerfallsendprodukt findet.

Durch eine Behandlung solcher Prozesse mit Mastergleichungen können in einem Vielniveausystem Energieein- und austräge durch Stöße und Reaktionen für einzelne Energieniveaus bilanziert werden. Dabei werden auch die Verteilungen der verschiedenen aktivierten Spezies berücksichtigt. Im Rahmen weiterer Untersuchungen ist vorgesehen, auf der Basis der experimentellen Daten dieser Arbeit, durch Mastergleichungsanalyse Verteilungen aktivierter Spezies,  $-\langle\Delta E\rangle$ -Werte und eventuelle Aussagen über die Energieabhängigkeit von  $-\langle\Delta E\rangle$  zu ermitteln.