

# Elementarreaktionen in der Oxidation von Alkenen

K. Hoyer mann und R. Sievert

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany

## Flammen / Freie Radikale / Massenspektroskopie / Reaktionskinetik

The reactions of OH radicals with the isomers of butene (1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) have been studied at low pressure using an isothermal flow reactor (295–298 K,  $p = 0.9 - 10$  Torr) and a Laval-nozzle reactor ( $p < 0.1$  Torr). The hydroxyl radicals have been produced via the reactions  $H/D + NO_2$  or  $F + H_2O/D_2O$ , hydroxy butyl radicals via the reactions  $F + 1-C_4H_9OH$ , 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH. Samples were withdrawn continuously by a molecular beam sampling system and were analyzed mass spectrometrically, applying synchronous ion counting and chemical modulation techniques. – The reaction mechanism is found as



The stabilization of the adduct is the main reaction channel at room temperature and around 1 Torr, abstraction reactions are negligible. – The reaction mechanisms were analyzed in terms of addition/redissociation/stabilization/isomerization/decomposition, using unimolecular rate theory. The results were applied for the prediction of product formation at conditions of technical combustion processes.

## 1. Einleitung

Verbrennungsprozesse sind häufig gekennzeichnet durch eine starke Wechselwirkung von Transportvorgängen, Strömung und chemischen Reaktionen. Dabei werden in der Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen diese nicht nur abgebaut, sondern können in Zwischenschritten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden; in atmosphärischen stöchiometrischen CH<sub>4</sub>-Luft-Flammen erfolgt z. B. der Abbau des C<sub>1</sub>-Alkans CH<sub>4</sub> zu 60% über ungesättigte C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe [1]. In brennstoffreichen Gemischen kommt den Reaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine besondere Bedeutung im Zusammenhang mit der Rußbildung zu [2]. Seit dem Einsatz von schnellen Großrechnern, die eine explizite Berücksichtigung von vielen chemischen Species und ihrer Reaktionen neben den Transport- und Strömungsprozessen zulassen, ist für die Modellierung von Flammgeschwindigkeiten und Konzentrationsprofilen die Kenntnis der wichtigen Elementarreaktionen bezüglich Geschwindigkeit und Produkten notwendig. Da ein Verbrennungsprozeß häufig bei verschiedenen Dichten und Temperaturen abläuft, die Elementarreaktionen jedoch nicht für alle Bedingungen von Druck und Temperatur untersucht werden, sind verlässliche Extrapolationen notwendig.

Hier soll berichtet werden über Untersuchungen der Reaktionen von OH-Radikalen mit den Alkenen C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei niedrigen Drücken und Temperaturen und der Interpretation in einem detaillierten Mechanismus, der eine Vorhersage der Produktverteilung für Bedingungen von technischen Verbrennungsprozessen (1 bar, 1000 K) sinnvoll erscheinen läßt.

## 2. Experimentelles

Die experimentellen Anordnungen sind ausführlich an anderer Stelle beschrieben [3, 4].

### Reaktoren

Bei Drücken von 1–10 Torr wurden die Reaktionen in einem isothermen Strömungssystem bei Zimmertemperatur untersucht (Abb. 1). Die OH/OD-Radikale wurden entweder über die Reaktion  $F + H_2O/D_2O \rightarrow OH/OD + HF/DF$  oder  $H/D + NO_2 \rightarrow OH/OD + NO$  in einem hohen Inertgasüberschuß erzeugt, F- und H/D-Atome aus der Dissoziation von F<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> mit einer elektrodenlosen Mikrowel-

lenentladung. Durch einen verschiebbaren Einlaß wurde das verdünnte C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (kürzere Mischzeit) dem OH/He-Fluß zugesetzt und kontinuierlich Proben durch eine Düse entnommen. Die Butanol/He-Mischungen wurden über doppelstufige Sättiger hergestellt und wie die C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> zugesetzt. Für Experimente bei niedrigem Druck (<0,1 Torr) wurde die Probenahmedüse durch einen Laval-Düsen-Reaktor ersetzt; dem im Strömungssystem erzeugten OH/He-Gemisch wurde im divergenten Teil der Düse der Reaktand C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> oder dem im Strömungssystem vorge-mischten Fluß C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>/NO<sub>2</sub>/He wurde im divergenten Teil der H-Atom-Fluß zugesetzt.

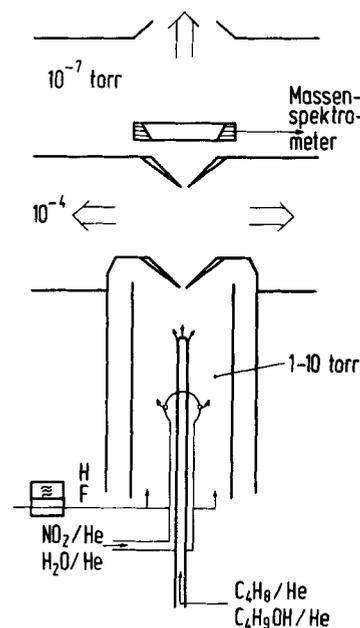


Abb. 1  
Schema des Versuchsaufbaus

### Probenahmen und Nachweis

Die über ein Molekularstrahlprobenahmesystem entnommenen Proben wurden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ionisiert (4,5–29,5 eV, 70 eV Elektronenstoßionisation) und durch ein Sektorfeld aufgetrennt (Hochauflösung). Die Nachweisempfindlichkeit wurde durch modulierte Erzeugung der Radikale und durch synchrone Einzelionenzählung erhöht.

### 3. Messungen und Auswertung

#### 3.1. Produktbildung für die Reaktionen OH + Butene

Die Reaktionen von OH-Radikalen mit den isomeren Butenen 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> und iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> wurden bei definierten Drücken ( $\geq 0,9$  Torr) und Zimmertemperatur (295 bis 298 K) im isothermen Strömungssystem mit Molekularstrahlprobennahme bezüglich der gebildeten Produkte untersucht. Einige Ergebnisse sind in Abb. 2a, b, c, d wiedergegeben. In der Legende sind die experimentellen Bedingungen (Druck, Radikalquelle) aufgeführt. Das Massenspektrum der Produkte aus OH + cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei 3,5 Torr (mit der Radikalquelle H + NO<sub>2</sub> → OH + NO) und das Spektrum bei 1,1 Torr (mit der Radikalquelle F + H<sub>2</sub>O → OH + HF) sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Zum Vergleich ist das Spektrum bei niedrigem, nicht definiertem Druck (kleiner als 0,1 Torr) wiedergegeben; hier wurde NO<sub>2</sub> mit C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> im Strömungssystem vorgemischt und in die Lavaldüse gegeben, wo im expandierenden Strahl H-Atome zugesetzt wurden. Die Spektren von Abb. 2c, d unterscheiden sich trotz des stark verschiedenen Gesamtdruckes nur wenig.

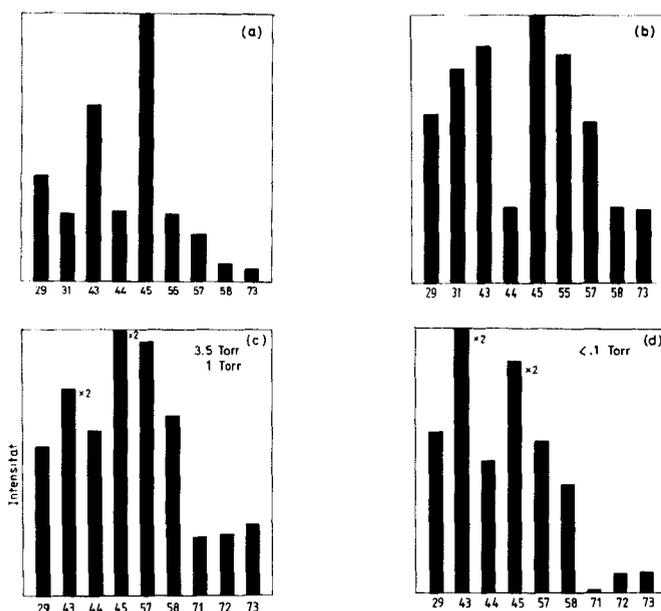


Abb. 2

Massenspektren der Produkte aus den Reaktionen OH + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

- Die Reaktion OH + 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:  $p = 4,7$  Torr,  $T = 298$  K, Radikalquelle H + NO<sub>2</sub> → OH + NO
- Die Reaktion OH + iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:  $p = 4,0$  Torr,  $T = 295$  K, Radikalquelle H + NO<sub>2</sub> → OH + NO
- Die Reaktion OH + cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:  $p = 3,5$  Torr,  $T = 295$  K, Radikalquelle H + NO<sub>2</sub> → OH + NO;  $p = 1,1$  Torr,  $T = 295$  K, Radikalquelle F + H<sub>2</sub>O → OH + HF
- Die Reaktion OH + cis-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:  $p < 0,1$  Torr, Radikalquelle H + NO<sub>2</sub> → OH + NO

Bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV wurden stets Zunahmen der Ionenströme auf der Masse  $m/e = 55$  gemessen (siehe z. B. Abb. 2a, b); bei einer Ionisierungsenergie kleiner als 10,5 eV wurden Abnahmen registriert, die denen auf  $m/e = 56$  (Mutterion C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>) weitgehend entsprachen. Aus solchen Messungen bei niedriger Ionisierungsenergie ließen sich die Beiträge der Abstraktionsreaktion OH + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> → H<sub>2</sub>O + C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> abschätzen: bei OH + iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> keine Abstraktion (0 ± 5%), bei

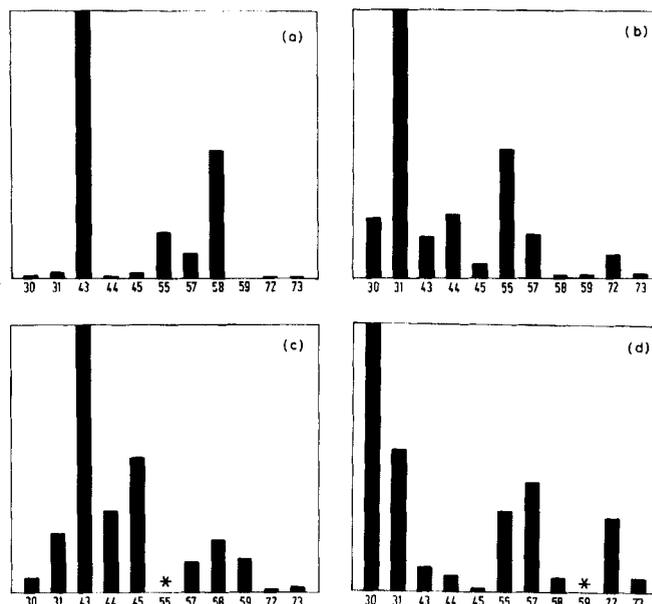


Abb. 3

Massenspektren der Produkte aus den Reaktionen F + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH.

- F + tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH
- F + 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH;
- F + 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH;
- F + sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH

Bedingungen:  $p = 1,5$  Torr,  $T = 295$  K,  $[C_4H_9OH]_0/[F]_0 > 80$ .  
Massenspektrometer: Ionisierungsenergie 70 eV.

(\*: Massenlinie ungeeignet für quantitativen Vergleich)

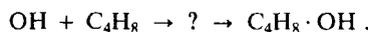
OH + 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> unwesentliche Abstraktionen bei einer oberen Grenze < 10%.

#### 3.2. Produktbildung für die Reaktionen F + Butanole

Verschiedene Butanol-Radikale wurden durch die Abstraktionsreaktionen F + 1-Butanol, F + 2-Butanol, F + sec-Butanol, F + tert-Butanol im Strömungssystem hergestellt. Die Massenspektren der jeweiligen Radikalgemische sind in den Abb. 3a, b, c, d dargestellt.

#### 3.3. Auswertung der Spektren

Der Nachweis eines Produktes mit der Masse  $m/e = 73$  bei allen Reaktionen OH + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> deutet auf die Bildung eines Additionskomplexes hin:

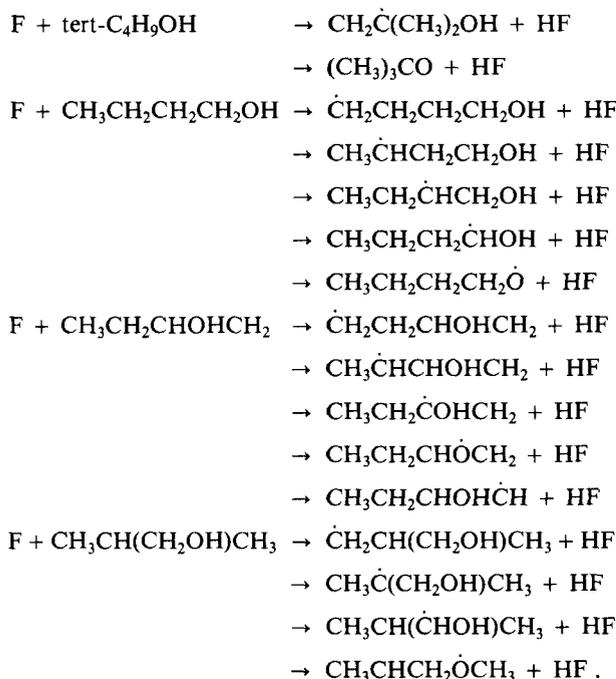


Es soll deshalb geprüft werden, ob die in Abb. 2a, b, c, d gezeigten Spektren diesen C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>·OH-Komplexen zugeordnet werden können.

- Das Verhalten von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup>-Ionen nach Stoßaktivierung (CA) und das Verhalten der Massenspektren von metastabilen Ionen (MI) aus anderen Vorläufern als der direkten Ionisation von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-Radikalen ist in der Literatur beschrieben [5, 6]. Der allgemeine Mechanismus der Fragmentierung in der homologen Reihe der C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O-Ionen zeigt die Abspaltung von C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O, sowie die Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>+</sup>. Die Ionen C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CH = ÖH und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>) = ÖH zeigen danach größere Ionenintensitäten auf  $m/e = 29, 44, 55, 58, 71$ , insbesondere jedoch auf  $m/e = 31, 43, 45, 57$ . Dieses sind auch die dominierenden Bruchstücke des/der Produkte aus den Reaktionen OH +

$C_4H_8$ . Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen von Williams et al. [5] an spezifisch deuterierten  $C_4H_9O^+$ -Ionen, daß eine im Ion vorhandene OH-Gruppe bei der Fragmentierung/Isomerisierung intakt bleibt. Deshalb sollte das Auftreten des Bruchstückspektrums von hydroxylichen Ionen einen Rückschluß auf die hydroxyliche Struktur des in der  $OH + C_4H_8$  gebildeten  $C_4H_8OH$ -Radikals zulassen. (Die Bruchstückspektren der  $C_4H_9O$ -Ionen aus Äthern, Aldehyden und Ketonen sind davon verschieden.)

- (2) Die Erzeugung von mit den Additionscomplexen  $C_4H_8 \cdot OH$  identischen Radikalen aus der Reaktion von F-Atomen mit den verschiedenen Butanolen gelingt nur unvollständig, da gleichzeitig mehrere Radikale erzeugt werden:



Die Untersuchungen der Reaktionen von spezifisch deuterierten Methanolen, Äthanolen und Propanolen mit F-Atomen mit derselben Apparatur zeigten [7] eine bevorzugte Abstraktion des hydroxylichen H-Atoms (z. B.  $F + CH_3OH \rightarrow CH_3O + HF$  (60%),  $CH_2OH + HF$  (40%)). Überträgt man dieses Ergebnis der nicht-statistischen Abstraktion entsprechend der Anzahl der H-Atome im verwendeten Alkohol auf die  $F + C_4H_9OH$ , so wird dennoch eine höhere Konzentration der hydroxylichen Butanolradikale  $C_4H_8OH$  gegenüber den Butoxy-Radikalen erwartet.

Quantitative Übereinstimmung zwischen den Produktspektren von  $F +$  Butanol und  $OH +$  Buten ist deshalb nicht zu erreichen. Qualitative Vergleiche sind jedoch möglich:

$OH + \text{iso-}C_4H_8$ : es wird ein Additionscomplex erwartet, der mit dem überwiegend gebildeten Radikal aus  $F + \text{tert-}C_4H_9OH$  ähnlich ist. Es treten hohe Ionensignale auf  $m/e = 43, 55, 58$  in beiden Spektren auf.

$OH + \text{cis-}2-C_4H_8$ : hier ist ein  $CH_3CH(OH)\dot{C}CH_3$  wahrscheinlich, der auch in der Radikalmischung (3c) vorhanden ist. Die Übereinstimmung auf den Hauptmassen  $m/e = 43, 44, 45, 57, 58$  wird auch beobachtet.

Ein Vergleich der Massenspektren der  $C_4H_8OH$ -Addukte mit der Radikalmischung, in der das identische Radikal (neben anderen Radikalen) vorliegt, zeigt jeweils das Auftreten der entsprechenden Massenlinien. Daraus wird geschlossen, daß die in Abb. 2a, b, c, d gezeigten Massenspektren den jeweiligen Addukten  $C_4H_8OH$  zugeordnet werden können.

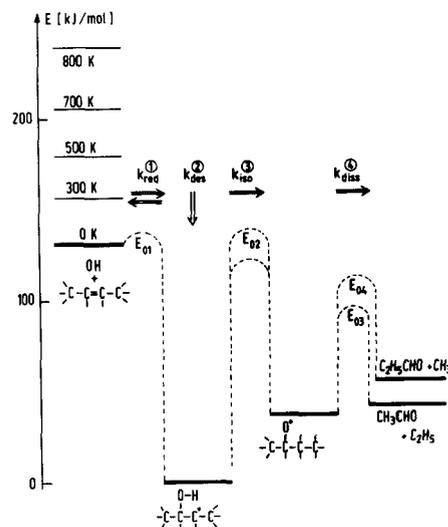


Abb. 4  
Energiediagramm für die Reaktion  $OH + \text{cis-}2-C_4H_8$

### 3.4. Reaktionsmechanismus

In Abb. 4 ist ein Reaktionsmechanismus skizziert, der auch bei den Reaktionen von OH-Radikalen mit den Buten-Homologen Ethen und Propen postuliert wurde ([3]):

- (1) Anlagerung des OH-Radikals an die Doppelbindung unter Bildung des entsprechenden Radikals, Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ass}}$  für die Assoziation,  $k_{\text{red}}$  für die Rückdissoziation.
- (2) Stabilisierung des chemisch aktivierten  $C_4H_8OH^*$ -Adduktes durch Stöße mit Stoßpartner M, Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{des}}$ .
- (3) Isomerisierung des Komplexes zum Alkoxy-Radikal mit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{iso}}$ .
- (4) Zerfall des  $C_4H_9O$ -Radikals in die Kanäle (1) oder (2) mit der spezifischen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diss}}$  (1),  $k_{\text{diss}}$  (2).

Dieses System chemisch aktivierter Komplexe mit Stabilisierung/Isomerisierung/Zerfall kann mit Hilfe der Theorien unimolekularer Reaktionen analysiert und beschrieben werden. Die vollständigen Rechnungen zu den Reaktionen von OH-Radikalen mit den homologen Olefinen  $C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8$  sowie die Diskussion der Voraussetzungen und der Zusammenhang mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten werden wegen der Platzbeschränkung getrennt in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Es sollen nur einige Ergebnisse entsprechend der obigen Aufteilung der konkurrierenden Einzelprozesse mitgeteilt werden.

- (1) Das Schema (Abb. 4) zeigt die Bildungsenthalpien, Reaktionsenthalpien, Energieschwellen bei 0 K und die thermische Energie  $H_{298} - H_0$ . Bei einer Energieschwelle für die Assoziation von 4 kJ/mol, der thermischen Energie  $H_{300} - H_0 \approx 25$  kJ/mol und den Frequenzen für den Grundzustand

und aktivierten Komplex  $C_4H_8OH$  (nach Benson [8], und abgeleiteten Frequenzen aus den entsprechenden Alkoholen [9, 10]) ergibt sich  $k_{red} \approx 1,5 \cdot 10^6 s^{-1}$ . (Dieses und die weiteren Ergebnisse basieren auf den Näherungslösungen von Troe [11], sowie auf exakten numerischen Lösungen [12] mit einem Programm von Troe; Abweichungen (bis 40% in den spezifischen Geschwindigkeitskonstanten treten nur in der Nähe von  $E \approx E_0$  auf.)

- (2) Das chemisch aktiviert erzeugte Addukt  $C_4H_8OH$  (Energie  $\langle E_{ac} \rangle = \Delta H_R^0 + (H_{300} - H_0)$ ) kann durch Stöße mit dem Stoßpartner M deaktiviert werden mit  $k_{des} = \gamma_c Z_{LJ} [M]$  ( $Z_{LJ}$  = Stoßzahl, Lenard-Jones). Die Stoßwirksamkeit  $\gamma_c$  kann berechnet werden nach

$$\gamma_c / (1 - \gamma_c^2) \approx - \langle \Delta E \rangle S^* / (\langle E_{ac} \rangle - E_0)$$

( $-\langle \Delta E \rangle$  = mittlere im Stoß übertragene Energie;  $S^*$  aus  $k(E) \propto (E - E_0)^{S^* - 1}$ , siehe [13]. Mit  $-\langle \Delta E \rangle = 4$  kJ/mol,  $S^*(300 K) \approx 5$ ,  $\gamma_c(300 K) \approx 0,5$ ,  $Z_{LJ}$  nach [12] folgt für unsere experimentellen Bedingungen  $k_{des}(4,7 \text{ Torr}) \approx 6,2 \cdot 10^7 s$ ,  $k_{des}(0,1 \text{ Torr}) \approx 1,3 \cdot 10^6 s$ .)

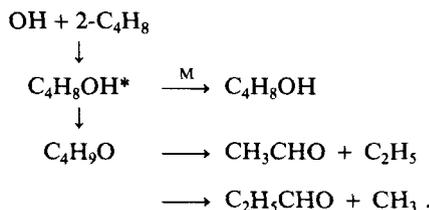
- (3) Bei der Berechnung der Geschwindigkeit der Isomerisierung von  $C_4H_8OH$  zum Alkoxyradikal  $C_4H_9O$  ist die Höhe der Barriere  $E_{02}$  von entscheidender Bedeutung. Unabhängige Messungen von  $E_{02}$  für die  $C_4H_8OH \rightarrow C_4H_9O$ -Isomerisierung liegen nicht vor, für die Barriere  $E_{02}$  aus der Isomerisierung  $C_4H_9O \rightarrow C_4H_8OH$  sind Abschätzungen angegeben (siehe [14–17]). Aus der oben diskutierten Beobachtung (s. 3.3.), daß bei den Reaktionen  $OH + C_4H_8$  sowohl bei 4,7 Torr als auch 0,1 Torr der Komplex  $C_4H_8OH$  stabilisiert wird, kann auf die Größe von  $k_{iso}$  geschlossen werden; für die Stabilisierung muß  $k_{des}$  vergleichbar mit  $k_{iso}$  sein. Die Rechnungen ergeben für die Barrieren  $E_{02} = 142; 125; 108; 73$  kJ/mol die Werte von  $k_{iso} = 1,3 \cdot 10^4; 1 \cdot 10^6; 3 \cdot 10^7; 7,1 \cdot 10^9 s^{-1}$ . Diese Rechnungen legen eine untere Grenze für  $E_{02} \geq 125$  kJ/mol fest und damit  $k_{iso}(E = 300 K) \approx 10^6 s$ .
- (4) Bei den oben beschriebenen Experimenten wurden keine meßbaren Konzentrationen der Zerfallsprodukte der Alkoxyradikale  $C_4H_9O$  gefunden, so daß hieraus keine direkten Aussagen über dieses Teilsystem gemacht werden können. Über den Zerfall der isomeren Formen von  $C_4H_9O$  liegen unabhängige Untersuchungen vor mit den Ergebnissen: 1. im thermischen System zerfallen die  $C_4H_9O$ -Radikale überwiegend in die thermodynamisch begünstigten Produkte; d.h. C–C-Bindungsbruch in sec- $C_4H_9O$  nach  $CH_3CHO + C_2H_5$ ; 2. die Aktivierungsenergien sind kleiner als 80 kJ/mol (siehe [14, 17–19]); 3. die Reaktionsprodukte aus  $O + C_4H_9$  entsprechen den Produkten aus dem  $C_4H_9O$ -Zerfall bei extrem hoher thermischer Anregung (siehe [20]). Die Berechnungen für  $k_{diss}$  mit der höchsten Barriere  $E_{04} = 80$  kJ/mol liefert ein  $k_{diss} \approx 6 \cdot 10^6 s$ , für  $E_{03} = 60$  kJ/mol (entsprechend einem thermodynamisch begünstigten C–C-Bindungsbruch) von  $k \approx 10^8 s$ .

Die quantitativen Abschätzungen der spezifischen Geschwindigkeiten für die Einzelprozesse (1)–(4) ergeben damit für die Reaktionen von  $OH + C_4H_8$  bei  $T = 300 K$  und  $p \approx 4,7$  Torr den folgenden Mechanismus: die Anlagerung des OH-Radikals an die Doppelbindung des Butens unter Bildung eines hochangeregten Adduktes, das schneller stabilisiert wird als redissoziiert oder isomerisiert. Die Isomerisierung des Adduktes ist

langsamer als die Dissoziation des Isomerisierungsproduktes Alkoxy.

### 3.5. Vorhersagen für höhere Drücke und Temperaturen

Die Bedingungen in technischen Verbrennungsprozessen unterscheiden sich von denen der vorliegenden Experimente durch einen höheren Druck (z. B. 1 bar) und einer höheren Temperatur ( $T > 300 K$ ). Tritt kein Wechsel im Reaktionsmechanismus auf (z. B. Abstraktion), so lassen sich die Produktbildung beim Ablauf der Elementarreaktion  $OH + C_4H_8$  auf diese Bedingungen vorhersagen, da die molekularen Parameter (Energieschwelle, Frequenzen) ähnlich bleiben. Der höheren Temperatur  $T$  entspricht ein höheres  $E$  nach  $H_T - H_0$ ; der höhere Druck wird in der Konzentration  $[M]$ , die Temperaturabhängigkeit und die Art des Inertgases (z. B.  $N_2$ ) in  $Z_{LJ}$  berücksichtigt. Bei höherer Temperatur nimmt die Stoßwirksamkeit  $\gamma_c$  ab, entsprechend der oben angeführten Formel. Damit werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{red}$ ,  $k_{des}$ ,  $k_{iso}$ ,  $k_{diss1}$ ,  $k_{diss2}$  für höhere Energien  $E(\langle E_{ac} \rangle)$  und damit hohe Temperaturen berechnet. Eine solche Berechnung der Produktverteilung bei der Reaktion  $OH + cis-2-C_4H_8$  für  $p = 1$  bar,  $M = N_2$  ist als Funktion der Temperatur in Abb. 5 gezeigt für einen Mechanismus



Man erkennt, daß bis zu höheren Temperaturen ein Komplex stabilisiert werden kann bei geringer Isomerisierung und Zerfall des  $C_4H_9O$  in Aldehyd + Alkyl-Radikal. Es soll jedoch betont werden, daß solche Berechnungen erhebliche Extrapolationen sind und damit nur als halbquantitativ angesehen werden sollten.

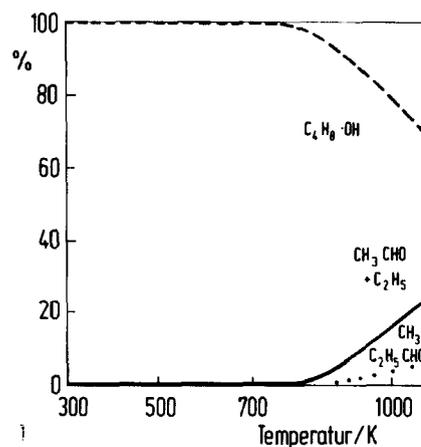


Abb. 5

Berechnung der Produktverteilung für die Reaktion  $OH + cis-2-C_4H_8$  bei höheren Temperaturen, 1 bar Gesamtdruck und dem Inertgas  $M = N_2$

Die höhere Temperatur bewirkt eine Erhöhung der Rückdissoziation in die Reaktanden  $OH + C_4H_8$ , was zur Erniedrigung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante für  $OH + C_4H_8$

führt. Für Temperaturen oberhalb von 1000 K wird die Abstraktionsreaktion, insbesondere bei 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> mit der niedrigen Bindungsenergie des allylischen H-Atoms, an Bedeutung gewinnen.

### 3.6. Vergleich mit bisherigen Untersuchungen

Mechanismen und Geschwindigkeiten der Reaktion von OH-Radikalen mit Alkenen sind ausführlich diskutiert und in jüngsten Zusammenfassungen dargestellt (siehe [21, 22]). Für niedrige Temperaturen ergibt sich allgemein eine schwach negative Temperaturabhängigkeit und eine Abhängigkeit vom Druck, was ebenfalls auf einen Additionsmechanismus hinweist. Ein Vergleich zur Bildung der Primärprodukte von OH + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei niedrigen Drücken ist mit den Arbeiten [23, 24] möglich. Gutman et al. wiesen bei OH + trans-2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei sehr niedrigen Drücken (Massenspektrometer, Photoionisation) ebenfalls die Ionen C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup> nach, die Zerfallsreaktionen und der Abstraktionsreaktion zugeordnet wurden. (Das Nichtauftreten des Ions C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup> muß nicht als Abwesenheit des Adduktes C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH bei niedrigen Drücken gedeutet werden, da die massenspektrometrische Empfindlichkeit des C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup>-Ions klein gegenüber den Fragment-Ionen sein kann; siehe Abb. 3.) Pitts et al. [24] (Massenspektrometer, Photoionisation) fanden bei OH + 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> bei *p* = 2 Torr ebenfalls das Addukt und Fragment-Ionen, woraus jedoch eine Beteiligung der Abstraktionsreaktion von 20 ± 6% abgeleitet wurde. Die experimentellen Befunde der beiden Arbeiten [23, 24] und der vorliegenden Arbeit sind ähnlich; Unterschiede bestehen in der Interpretation der Spektren, insbesondere der Bildung des C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>-Ions bei der Ionisierung und damit des Anteils des Abstraktionskanals. Nach der vorliegenden Arbeit ist aufgrund der Fragmentierung des C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sup>+</sup>-Ions und der Spektren der Alkoholradikale C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH die Abstraktionsreaktion eine untergeordnete Nebenreaktion.

Herrn Prof. H. Gg. Wagner danken wir für zahlreiche Anregungen und Diskussionen. Unser Dank gilt Herrn Prof. J. Troe für die Hilfe bei der Anwendung der Theorie unimolekularer Reaktionen und den exakten Rechnungen. Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- [1] J. Warnatz, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p. 369, The Combustion Institute, 1981; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 1008 (1983).
- [2] B. S. Haynes und H. Gg. Wagner, Prog. Energy Combust. Sci. 7, 229 (1981).
- [3] K. Hoyer mann und R. Sievert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 933 (1979); M. Bartels, K. Hoyer mann und R. Sievert, Nineteenth Symposium (International) on Combustion, p. 61, The Combustion Institute, 1982.
- [4] K. Hoyer mann, R. Sievert und H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 149 (1981).
- [5] T. J. Mead und D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 876 (1972).
- [6] F. W. McLafferty und I. Sakai, Org. Mass. Spectrom. 7, 71 (1973).
- [7] T. Khatoun, Ph. D. Thesis, Univ. Peshawar, private Mitteilung 1983.
- [8] S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, sec. ed., John Wiley, New York 1976.
- [9] E. T. Beynon, Jr. und J. J. McKnetta, J. Phys. Chem. 67, 2761 (1963).
- [10] N. S. Berman und J. J. McKnetta, J. Phys. Chem. 66, 1444 (1962).
- [11] J. Troe, J. Phys. Chem. 83, 114 (1979).
- [12] J. Troe, J. Chem. Phys. 66, 4745, 4758 (1977); 75, 226 (1981).
- [13] J. Troe, J. Phys. Chem. 87, 1800 (1983).
- [14] A. C. Baldwin, J. R. Barker, D. M. Golden und D. G. Hendry, J. Phys. Chem. 81, 2483 (1977).
- [15] A. C. Baldwin und D. M. Golden, Chem. Phys. Lett. 60, 108 (1978).
- [16] W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer und J. N. Pitts, Jr., Chem. Phys. Lett. 42, 22 (1976).
- [17] S. W. Benson, Oxid. Commun. 2, 169 (1982).
- [18] L. Batt, Int. J. Chem. Kinet. 11, 977 (1979).
- [19] K. Y. Choo und S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinet. 13, 833 (1981).
- [20] K. Hoyer mann und R. Sievert, Seventeenth Symposium (International) on Combustion, p. 517, The Combustion Institute, 1979.
- [21] R. Atkinson, K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer und J. N. Pitts, Jr., Adv. Photochem. 11, 375 (1979).
- [22] D. L. Baulch und I. M. Campbell, in: Gas Kinetics and Energy Transfer, eds. P. G. Ashmore und R. J. Donovan, Vol. 4, p. 137, The Royal Society of Chemistry, London 1981.
- [23] I. R. Slagle, J. R. Gilbert, R. E. Graham und D. Gutman, Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1, 317 (1975).
- [24] H. W. Biermann, G. W. Harris und J. N. Pitts, Jr., J. Phys. Chem. 86, 2958 (1982).

E 5519

## Thermal Decomposition of Ethylbenzene in Shock Waves

L. Brouwer, W. Müller-Markgraf, and J. Troe

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 6, D-3400 Göttingen, Germany

### Absorptionsspektren, sichtbar und ultraviolett / Freie Radikale / Reaktionskinetik / Stoßwellen

The thermal decomposition of ethylbenzene has been investigated under high dilution by Ar in incident and reflected shock waves in the temperature range 1250–1600 K. At  $4 \cdot 10^{-6} \leq [\text{Ar}] \leq 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$  the reaction was found to be in the fall-off regime of the unimolecular reaction. At the highest experimental density a first order rate constant

$$k = 10^{17.1 \pm 0.3} \exp(-340 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

has been derived. Based on observations of the UV spectra of the primary dissociation fragment and the final product styrene, as well as the kinetics of formation and consumption of the intermediate species, a dominant formation of benzyl radicals can be excluded. Instead it was shown that the dissociation starts with a C–H bond split.