

# Pyrolyse bei sehr kleinem Druck (VLPP); eine vielseitige kinetische Methode

Von D. M. Golden, G. N. Spokes und S. W. Benson<sup>[\*]</sup>

Dieser Fortschrittsbericht gibt eine Zusammenfassung über Theorie und Anwendungen des Verfahrens der Pyrolyse bei sehr kleinem Druck zum Studium von Geschwindigkeiten und Mechanismen unimolekularer Reaktionen sowie bimolekularer Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen, der Oberflächenrekombination von Atomen, heterogener Reaktionen und der Übertragung von Schwingungsenergie.

## 1. Einleitung

Es ist der Traum fast jeden Kinetikers, einen Apparat zu besitzen, der ihm ein direktes, eindeutiges und quantitatives Bild aller Produkte und Reaktanden einer Elementarreaktion gibt. Um dieses Ziel zu erreichen, sind die verschiedensten Apparate konstruiert worden, und einige von ihnen sind dem angestrebten Ziel in speziellen Fällen sehr nahe gekommen. Aber allzu oft haben chemische Kompliziertheit, Sekundärreaktionen, Verunreinigungen oder Oberflächenreaktionen den Traum in einen Alptraum nicht reproduzierbarer oder sich widersprechender Ergebnisse verwandelt.

Die vielleicht verbreitetste Schwierigkeit bei der Untersuchung kinetischer Systeme ist das Problem der Sekundärreaktionen. Oft genug werden die Ergebnisse des ursprünglichen chemischen Geschehens in einem einfachen System von einem komplexen Netzwerk sehr schneller Sekundärreaktionen überdeckt. Bei der einfachen Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen beginnen die olefinischen Produkte den Verlauf der Reaktion schon zu ändern, sobald nur 0.01 Mol-% von ihnen gebildet worden sind. Bei Untersuchungen von Oxidationen ist es gleichermaßen schwierig, Anfangsschritte aus der Vielzahl von Produkten abzuleiten, welche im frühesten Anfangsstadium der Reaktion gefunden werden.

Vor etwa acht Jahren konstruierten wir das „Traumsystem“, welches fähig schien, direkte und quantitative Informationen über die Geschwindigkeit von elementaren, chemischen Gasphasenreaktionen zu geben. Der Hauptgedanke war, ein reaktives Gas bei sehr kleinem Druck in eine erhitzte Knudsen-Zelle zu leiten, wo es unimolekular zerfallen könnte. Reaktanden und Produkte würden dann molekular (bei großen mittleren freien Weglängen) durch eine relativ große Ausgangsöffnung in die Ionisationskammer eines Massenspektrometers strömen, wo sie direkt analysiert werden könnten. Bei genügend kleinem Druck würden keine Zusammenstöße zwischen den Produkten des ersten Pyrolyseschritts und zwischen Produkten anderer Art stattfinden und damit auch keine Sekundärreaktionen. Aus diesem Grund nannten wir das Verfahren „Pyrolyse bei sehr kleinem Druck“, oder kürzer VLPP (very low-pressure pyrolysis).

Seit ihren frühesten Tagen hat die VLPP-Methode die Erwartungen erfüllt und sich fähig erwiesen, Informationen über die Art der Primärprodukte von unimolekularen Pyrolysereaktionen zu liefern. Durch Anwendung der Theorie des Übergangszustandes<sup>[1]</sup> auf die Behandlung unimolekularer Reaktionen (sowohl RRK und auch RRKM<sup>[2]</sup>) ergab sie Arrhenius-Parameter für unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten. Zusätzlich wurde sie zur Untersuchung sowohl schneller bimolekularer Gasphasenreaktionen als auch heterogener Reaktionen herangezogen. Schließlich eignet sie sich auch recht gut zum Studium der Energieübertragung. Wegen dieser Vielseitigkeit der VLPP-Methode sollen unsere Erfahrungen mit ihr, einige ihrer Möglichkeiten und ihre bereits dargelegten Anwendungen zusammengefaßt werden.

## 2. Einige allgemeine Bedingungen zur Verwendung der VLPP-Methode

Wünscht man Sekundärreaktionen in einem chemischen System auszuschließen, drängt sich ein Gedanke sehr schnell auf: Sekundärreaktionen sind allgemein bimolekular, primäre kinetische Ereignisse dagegen meist unimolekular; man kann daher bimolekulare Sekundärreaktionen mildern, drastisch verringern oder sogar eliminieren, indem man bei genügend kleinem Druck und genügend kurzen Zeiten arbeitet.

$R^*$  sei ein Radikal oder Atom, welches bei einem primären, unimolekularen Ereignis, zum Beispiel einem Bindungsbruch, gebildet wurde, und  $t_r$  sei die Verweilzeit von  $R^*$  im Reaktionssystem, bevor es entkommt oder beobachtet wird.  $[M]$  sei die Konzentration einer reaktiven Spezies in diesem System (möglicherweise auch  $R^*$  selbst) und  $k_M$  die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für den Angriff von  $R^*$  an  $M$ . Die Bedingung für das Auftreten nur sehr weniger Sekundärreaktionen kann dann dargestellt werden als:

$$t_r = t_r k_M [M] \ll 1 \quad (2.1)$$

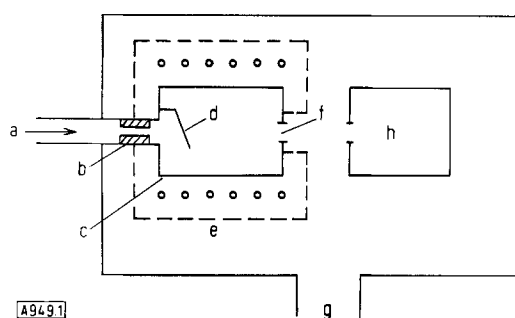
worin  $t_r$  der Bruchteil von  $R^*$  ist, welcher in der Zeit  $t_r$  Sekundärreaktionen erleidet.

[\*] Dr. D. M. Golden, Dr. G. N. Spokes und Prof. Dr. S. W. Benson  
Department of Thermochemistry and Chemical Kinetics  
Stanford Research Institute  
Menlo Park, California 94025 (USA)

[\*] RRK und RRKM sind Abkürzungen für Rice-Ramsperger-Kassel bzw. Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie.

Wählen wir  $t_r$  willkürlich als  $10^{-3}$  s und  $f_r$  als 0.01, dann kann, da auch für sehr schnelle Radikal-Molekül-Reaktionen  $k_M \leq 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , die Bedingung erfüllt werden, indem wir  $[M] \leq 10^{-7} \text{ mol/l} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$  wählen. Kleinere Drucke erlauben uns,  $t_r$  oder  $k_M$  proportional zu vergrößern.

Solche Bedingungen erfordern ein Strömungssystem mit sehr kurzen Verweilzeiten und sehr schnellem Abstoppen der Reaktion oder sehr rascher Probenentnahme. Das einzige analytische Instrument, welches sich in allen Fällen an so kleine Probenmengen und eine weite Vielfalt von Reaktionen anpassen kann, ist ein Massenspektrometer. Man benötigt außerdem noch relativ hohe Temperaturen, um die Anfangsgeschwindigkeiten groß genug zu machen. Dies ergibt dann das einfache System, wie es in Abbildung 1 für ein VLPP-Experiment schematisch dargestellt ist.



A9491

Abb. 1. Einfache Skizze eines VLPP-Apparats. a = Gaseinlaß, b = Kapillare (innerer Durchmesser 1–2 mm), c = Knudsen-Reaktor, d = Umlenkplatte zur Verhütung molekularer Strömung, e = elektrischer Ofen, f = Austrittsöffnung (Durchmesser 2–10 mm), g = Ausgang zu Pumpen hoher Leistung, h = massenspektrometrischer Detektor.

Gegen dieses Experiment gibt es sofort einen Einwand, der jedem Kinetiker vertraut ist. Wenn der Druck so klein ist, daß keine Sekundärreaktionen mehr ablaufen, dann werden fast alle Stöße der reaktiven Moleküle und der Produkte mit den Wänden stattfinden. Kann man bei diesem Experiment im Grunde genommen nicht sicher sein, daß alle beobachteten Reaktionen heterogen sein werden?

Auf den ersten Blick scheint ein solcher Einwand sehr schwerwiegend zu sein. Heterogene Reaktionen sind jedoch gewöhnlich langsam. Sie verlangen, daß ein Molekül oder Radikal an einer Oberfläche oder einem aktiven Zentrum verweilt und dann eine chemische Umlagerung erleidet. Doch die schnellste Konkurrenzreaktion ist nicht eine chemische Umlagerung dieses adsorbierten Moleküls mit ihrem relativ kleinen Arrhenius-Faktor und mäßiger Aktivierungsenergie, sondern seine Wiederverdampfung, welche einen sehr großen A-Faktor und gewöhnlich eine kleinere Aktivierungsenergie hat. Außerdem wird die Verweilzeit eines Moleküls oder Radikals an der Oberfläche mit steigender Temperatur abnehmen. Es ist tatsächlich schwer, wie wir später noch sehen werden, bei VLPP-Experimenten heterogene Reaktionen zu verfolgen. Sie benötigen in der Regel Stoßausbeuten mit der Oberfläche größer als  $10^{-4}$ , um beobachtet zu werden; somit können nur sehr schnelle heterogene Reaktionen mit der VLPP-Methode gemessen werden.

### 3. Anwendungsbereich der VLPP-Methode

In den acht Jahren, die seit den ersten Bemühungen um die VLPP-Methode vergangen sind, wurde diese Technik zu einem hochentwickelten Instrument zur quantitativen Untersuchung sehr schneller homogener und heterogener Reaktionen verfeinert. Wir haben mit der VLPP-Methode von Raumtemperatur bis  $1400^\circ\text{K}$  mit einem Quarzreaktor und bis  $1900^\circ\text{K}$  mit einem Reaktor aus Aluminiumoxid gearbeitet. Im folgenden sei der Anwendungsbereich der Methode kurz zusammengefaßt:

- Quantitative Ermittlung der Beschaffenheit der Primärprodukte (einschließlich Moleküle und Radikale) einer unimolekularen, thermischen Reaktion.
- Messung der Geschwindigkeiten von „schnellen“ unimolekularen Reaktionen, d. h.  $10^{-1} \text{ s}^{-1} \leq k \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$ .
- Messung der Geschwindigkeiten von „sehr schnellen“ bimolekularen Reaktionen, d. h.  $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \geq k \geq 10^{5.5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dazu gehören Atom-Molekül-, Radikal-Molekül- und Radikal-Radikal-Reaktionen.
- Messung der Geschwindigkeit von „sehr schnellen“ heterogenen Reaktionen, d. h. Stoßausbeuten  $\geq 10^{-5}$ . Diese Untersuchungen wurden mit Atomen, Molekülen und/oder Radikalen durchgeführt.
- Messung der Geschwindigkeit der Energieübertragung zwischen stark angeregten Molekülen und Oberflächen oder anderen Molekülen.

Vom historischen Standpunkt ist es interessant zu erwähnen, daß die VLPP-Methode sich als erstes Verfahren allgemein zur Messung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten von Radikal-Molekül-Reaktionen und Radikal-Radikal-Terminationsreaktionen anwenden läßt.

### 4. Art des Experiments

In einem einfachen VLPP-Experiment können die Moleküle des reagierenden Gases unter Stationaritätsbedingungen in einen Knudsen-Reaktor (Abb. 1) aus geschmolzenem Quarz (oder einem anderen geeigneten Material) strömen, welcher durch elektrische Heizung gleichmäßig erhitzt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so einreguliert, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle innerhalb der Zelle den Durchmesser der Austrittsöffnung um etwa den Faktor zehn überschreitet. Dies garantiert molekulare Effusion im Ausgangsstrahl. Gewöhnlich wird die mittlere freie Weglänge größer gehalten als der Durchmesser des Reaktors, so daß die meisten Stöße der reagierenden Moleküle mit der Wand stattfinden. Unter diesen Verhältnissen wird das Gas sehr schnell „gerührt“, und der Reaktor erfüllt die kinetischen Bedingungen, sich wie ein Reaktor mit wirksamer Rührung zu verhalten. Das heißt, die Mischung des eintretenden Gases mit dem vorhandenen Gas benötigt eine Zeit, welche sehr viel kleiner ist als  $t_r$ , die totale Verweilzeit im System<sup>[2]</sup>. Jeder Knudsen-Reaktor des Typs, wie er in Abbildung 1 beschrieben ist, wird charakterisiert durch eine Stoßzahl

$$Z_n = A_r/A_h \quad (4.1)$$

worin  $A_v$  die Fläche der Reaktorwände und  $A_h$  die Fläche der Austrittsöffnung ist.  $Z_w$  ist die durchschnittliche Anzahl von Stößen mit den Wänden, die ein Molekül während seines Verweilens in der Zelle vollführt. Die Verweilzeit  $t_r$  eines durchschnittlichen Moleküls der Masse  $M$  im Reaktor ist gegeben durch die Knudsen-Gleichung<sup>[31]</sup>:

$$t_r = \frac{4V}{\bar{c}A_h} \text{ s}^{-1} \quad (4.2)$$

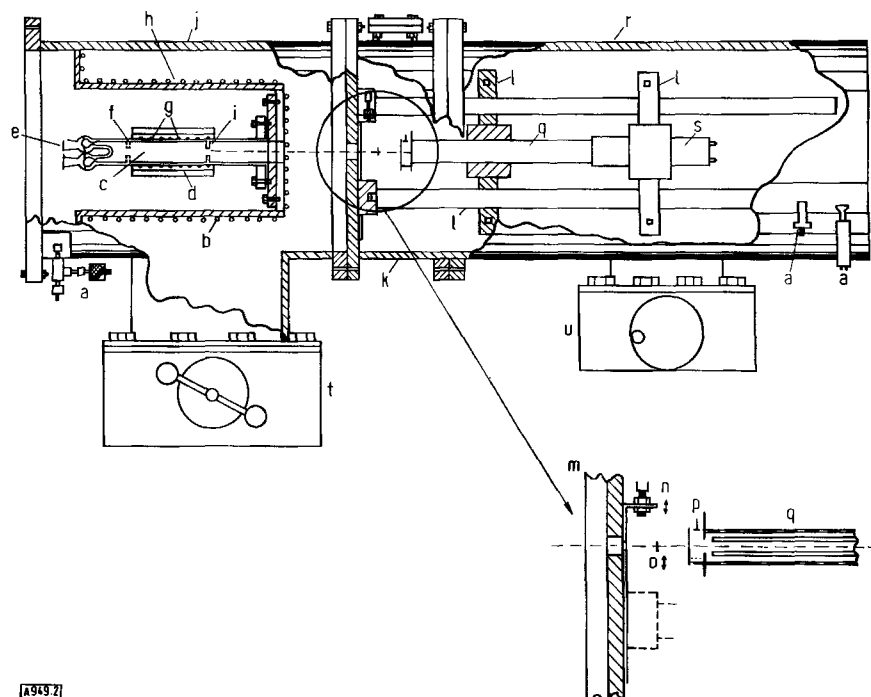
worin  $V$  das Reaktorvolumen in  $\text{cm}^3$  und  $\bar{c}$  die mittlere unimolekulare Geschwindigkeit ist, die man aus der kinetischen Gastheorie erhält als:

$$\bar{c} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = 1.46 \cdot 10^4 \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \text{ cm/s} \quad (4.3)$$

Die von uns verwendeten Reaktorgeometrien und Öffnungsgrößen führen zu Stoßzahlen im Bereich von etwa 100 bis 20000 und Stoßfrequenzen von etwa  $10^{4.5} \text{ s}^{-1}$ , wobei durchschnittliche Verweilzeiten von etwa  $10^{-2.5}$  bis 1 s vorausgesetzt sind. Von den Gasen, die durch die Austrittsöffnung entkommen und im Quadrupolmassenspektrometer aufgefangen werden, wird das Massenspektrum bestimmt.

Abbildung 2 zeigt eine kompliziertere Anordnung, bei der ein differentielles Pumpverfahren benutzt wird und welche es gestattet, im Reaktor größere Strömungsgeschwindigkeiten zu erreichen, ohne daß im Massenspektrometer übermäßig hohe Drücke auftreten (VLPP-II).

In Abbildung 3 ist ein Reaktor wiedergegeben, der entworfen wurde, um die Größe der Austrittsöffnung in situ verän-



[A949.2]

Abb. 2. VLPP-II zur Untersuchung bimolekularer Reaktionen. Gesamtlänge der Apparatur ca. 110 cm. a = Hilfseinlaß, b = Wasserkühlung, c = Reaktor, d = Heizung, e = Gaseinlaß für Reaktanden, f = Umlenkplatten, g = Thermoelement, h = Reaktorkammer, i = Austrittsöffnung, j = Pumpenkammer, k = zentrale Einheit für elektrische und mechanische Durchführungen, l = Spektrometerhalterung, m = Gasstrahl aus dem Reaktor, n = verstellbarer Kollimatorschlitz, o = Vibrator (89 Hz), p = Ionisierungskammer, q = Quadrupolmassenfilter, r = Massenspektrometer, s = Multiplier (FW 141), t = Schieberventil (ca. 15 cm), u = Schieberventil (ca. 10 cm).

Es ist nützlich, eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung,  $k_{em}$ , zu definieren, welche die Ausströmgeschwindigkeit einer Spezies der Masse  $M$  aus dem Reaktor charakterisiert:

$$k_{em} \equiv \frac{1}{t_r} = 3.65 \cdot 10^3 \frac{A_h}{V} \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Die Stoßfrequenz  $\omega$ , d. h. die Häufigkeit der Stöße eines durchschnittlichen Moleküls mit den Reaktorwänden, ist gegeben durch:

$$\omega \equiv \frac{Z_w}{t_r} = Z_w k_{em} = \frac{\bar{c}A_v}{4V} \quad (4.5)$$

$\omega$  hängt ausschließlich von der Geometrie des Reaktors und nicht von der Größe der Austrittsöffnung ab.

dern zu können. (Dieser Reaktor, den wir den „Triple-Aperture“-Reaktor genannt haben, wurde in<sup>[4]</sup> genau beschrieben.)

Ist  $F_M$  der Fluß von Molekülen in die Reaktorzone, dann ist unter Stationaritätsbedingungen und ohne Ablauf einer chemischen Reaktion die stationäre Konzentration von  $M$  im Reaktor gegeben durch

$$[M]_{ss} = \frac{F_M}{V k_{em}} = \frac{R_M}{k_{em}} \quad (4.6)$$

$V$  ist das Reaktorvolumen und  $R_M = F_M/V$  der spezifische Fluß von  $M$  in den Reaktor. Typische Flußwerte erstrecken sich von  $10^{14}$  bis  $10^{17}$  Moleküle/s; typische Reaktorvolumina sind etwa 30 bis 140  $\text{cm}^3$ .

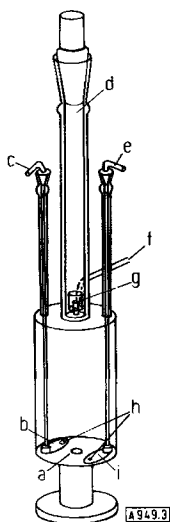


Abb. 3. Quarzreaktor mit dreifach verstellbarer Austrittsöffnung („Triple-Aperture“-Reaktor). a = Loch (1 cm Durchmesser), b = Öffnungsplatte (3,3 mm Durchmesser), c = Manipulator der Öffnungsplatte, d = auswechselbares Teil mit Schlißverbindung, e = Manipulator der Öffnungsplatte, f = Gaseinlaß, g = Vorrichtung zum Erhitzen von Festkörpern und zur Pyrolyse des gebildeten Gases, h = Öffnungsplatten können unabhängig voneinander bewegt werden, i = Öffnungsplatte (1 mm Durchmesser).

## 5. Werdegang eines reagierenden Moleküls

Ein Molekül, welches den Knudsen-Reaktor durch die Eintrittskapillare betritt (Abb. 1), hat etwa Raumtemperatur. Es wird in der Zufuhrleitung einige wenige Stöße mit der Wand vollführen und dann eine Folge von Stößen mit den heißen Reaktorwänden beginnen. Die Translations- und Rotationstemperatur der Reaktorwände wird es wahrscheinlich innerhalb von drei bis fünf Wandstößen erreichen und dann noch weitere zehn bis zwanzig Stöße benötigen, um einen Zustand sehr nahe der Schwingungstemperatur der Reaktorwände zu erreichen. Dieses Molekül jedoch ist noch nicht bereit zu reagieren.

Damit ein Molekül eine unimolekulare Reaktion eingehen kann, muß seine innere (d. h. Schwingungs-) Energie die Aktivierungsenergie der betreffenden Reaktion überschreiten. Solche stark angeregten Moleküle bilden eine extrem kleine und außergewöhnliche Population im „Schwanz“ der Maxwell-Boltzmann-Energieverteilung. Die unimolekulare chemische Reaktion kann als „Indikator“ betrachtet werden, der das Auftreten von solch heißen Molekülen im Energiespektrum anzeigt.

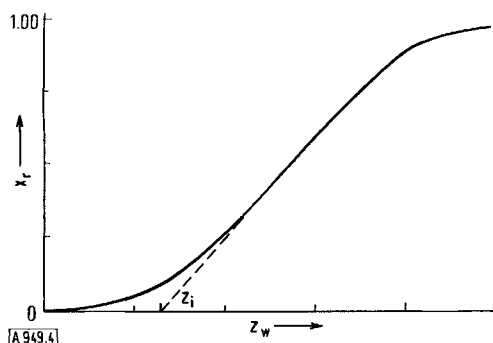


Abb. 4. Bruchteil  $x$ , der reagierenden Moleküle als Funktion der Stoßzahl  $Z_w$ .

Konsequenterweise gibt es in VLPP-Experimenten eine natürliche „Induktionsperiode“  $\tau_i$ , während der keine chemische Reaktion stattfindet und welche die Zeit mißt, die eine Population kalter Moleküle benötigt, um mehr innere Energie zu erreichen als die Aktivierungsenergie einer Reaktion.

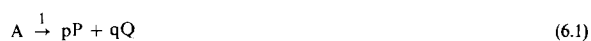
Wählen wir eine Temperatur  $T$ , bei welcher die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktion für ein reaktives Molekül  $M$  den Wert  $10^4 \text{ s}^{-1}$  überschreitet, und bringen wir  $M$  in eine Reaktorzelle der variablen Stoßzahl  $Z_w$ , dann können wir das in Abbildung 4 gezeigte Verhalten vorhersagen. Bei größeren Stoßzahlen steigt der Bruchteil  $x$ , der reagierenden Moleküle, bis er proportional  $Z_w$  wird, und erreicht schließlich – mit noch höherem  $Z_w$  – asymptotisch den Wert eins.

Wenn wir den linearen Teil dieser Kurve zur Achse extrapolieren, wird er die Abszisse bei einem Wert von  $Z_w = Z_i$  schneiden, den wir Induktionsstoßzahl nennen können.  $Z_i$  ist im wesentlichen die Zahl der Stöße, welche ein Molekül benötigt, um mehr innere Energie als die Aktivierungsenergie zu erreichen. Es wird sich herausstellen, daß sie ein Maß für die Geschwindigkeit der Übertragung von innerer Energie („chemische“ Anpassung) zwischen einem Molekül und den Reaktorwänden darstellt.

Bei den meisten Molekülen, die wir untersucht haben, ist  $Z_i$  kleiner als 40, doch leider konnten wir diesem interessanten Teilgebiet bisher nur wenig Zeit widmen.

## 6. Unimolekulare Zerfallsreaktionen

A sei ein Molekül, welches *irreversibel* unimolekular nach folgender Stöchiometrie zerfallen kann:



Wenn  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für diesen Prozeß ist und  $k_{ea}$  die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für das Ausströmen von  $A$  aus dem Reaktor, dann ist die Stationaritätskonzentration von  $A$  (Gl. 4.6):

$$[A]_{ss} = \frac{R_A}{k_1 + k_{ea}} \quad (6.2)$$

und für ein typisches stabiles Produkt,  $P$ , ist die Stationaritätskonzentration:

$$[P]_{ss} = \frac{pk_1[A]_{ss}}{k_{ep}} \quad (6.3)$$

Wir definieren:

$$[A]_0 \equiv \frac{R_A}{k_{ea}} = [A]_{ss} \text{ für } k_1 = 0 \quad (6.4)$$

$$f \equiv \frac{[A]_0 - [A]_{ss}}{[A]_0} = \text{Bruchteil an zersetztem A} \quad (6.5)$$

$$F \equiv \frac{f}{1-f} = \frac{[A]_0 - [A]_{ss}}{[A]_{ss}} = \frac{k_1}{k_{ea}} \quad (6.6)$$

Das Wesentliche der Methode kann erkannt werden, wenn man bedenkt, daß Gl. (6.2) die stationäre Konzentration  $[A]_{ss}$  beschreibt als Ergebnis einer Konkurrenz zwischen der chemischen Reaktion ( $k_1$ ) und dem Ausströmen aus dem Reaktor ( $k_{ea}$ ). Die VLPP-Methode ist somit ein Verfahren zur Messung relativer Geschwindigkeiten, wobei einer der Prozesse keine chemische Reaktion, sondern eher ein physikalischer Prozeß ist, dessen Geschwindigkeitskonstante aus leicht zu ermittelnden Parametern des Experiments berechnet werden kann; man erhält somit *absolute* Werte von chemischen Geschwindigkeitskonstanten.

Das im Detektor des Massenspektrometers gemessene Signal kann als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit  $R_M$  für jeden Reaktanden und jedes Produkt M geeicht werden und sollte bei konstanter Temperatur proportional dem Fluß der Produkte M sein, die den Detektor erreichen. Ist dieses Signal  $I_M$ , dann gilt:

$$I_M = \alpha_M k_{em} [M]_{ss} \quad (6.7)$$

worin  $\alpha_M$  der Eichfaktor für die Spezies M ist.

Für die unimolekulare Reaktion (6.1) können wir ein Signal  $I_A$  oder  $I_P$  messen, welches von A bzw. einem der Produkte P herrührt. Meistens haben wir sowohl Reaktanden als auch Produkte gemessen. Die so ermittelten Massenbilanzen stimmen gewöhnlich innerhalb von 5% mit den berechneten überein. Wollen wir den Reaktanden A verfolgen, dann ist

$$I_A = \alpha_A k_{ea} [A]_{ss} \quad (6.8)$$

und

$$I_A^0 = \alpha_A k_{ea} [A]_0 = \alpha_A R_A \quad (6.9)$$

und aus Gl. (6.6):

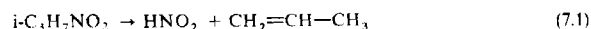
$$F = \frac{[A]_0 - [A]_{ss}}{[A]_{ss}} = \frac{I_A^0 - I_A}{I_A} = \frac{k_1}{k_{ea}} \quad (6.10)$$

F ist eine experimentell gemessene Größe, wie auch  $k_{ea}$ . Aus Gl. (6.10) wird dann  $k_1$  berechnet. Die Genauigkeit der Messungen ist am größten für  $F=1$  und am kleinsten (außer es wird das Produkt gemessen) für Werte nahe  $F=0$  oder sehr groß. Wir begrenzen unsere Messungen gewöhnlich auf  $1/9 \leq F \leq 9$  (d. h.  $0.1 \leq f \leq 0.9$ ).

## 7. Einige Untersuchungen von Produkten unimolekularer Reaktionen

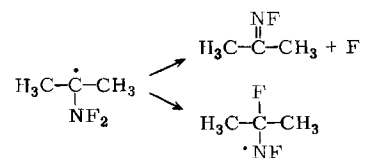
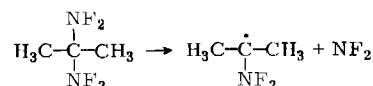
Unsere ersten Untersuchungen unimolekularer Reaktionen erbrachten sehr unerwartete, aber interessante Ergebnisse. In der Hoffnung, freie Radikale direkt zu entdecken, wie es anderen mit einem ähnlichen Apparat gelungen war<sup>[5]</sup>, beschlossen wir, die Pyrolyse von 2-Nitropropan zu untersuchen. Wir hofften,  $NO_2$ - und Isopropylradikale zu finden.

Beim langsamen Erhöhen der Reaktortemperatur beobachteten wir zwar das erwartete Verschwinden der Ausgangssignale, aber die Signale der  $NO_2$ - und Isopropylradikale blieben aus<sup>[6]</sup>. Stattdessen konnten wir etwas identifizieren, das ein  $C_3H_6$ -Massenspektrum zu sein schien sowie ein unerwartetes Spektrum, welches nur von  $HNO_2$  stammen konnte. Jede Suche nach radikalischen Fragmenten erwies sich als negativ! Beim Nachlesen der Literatur über die Pyrolyse von Nitroalkanen fanden wir, daß wir eine alte Kontroverse gelöst hatten. Statt Radikale liefert der erste thermische Reaktionsschritt Moleküle in einem direkten, konzertierten Prozeß:

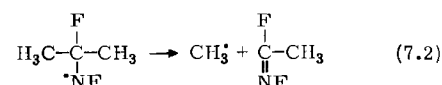


Das Massenspektrum von  $HNO_2$  wurde durch Messung einer authentischen Probe bestätigt.

In anschließenden Untersuchungen einer Klasse verwandter Verbindungen, der substituierten Difluoramine, haben wir bewiesen, daß für 1,1- und 1,2-Bis(difluoramino)propan der erste thermische Reaktionsschritt die Spaltung der relativ schwachen C—N-Bindung unter Bildung freier Radikale und  $NF_2$  war<sup>[7]</sup>. Es kamen jedoch sehr schnelle Sekundärreaktionen vor, die aus den Massenspektren abgeleitet werden konnten. Eine dieser Reaktionen war eine unerwartete Isomerisierung in Konkurrenz zur Spaltung einer sekundären Bindung.



(stark exotherm)



Die Fluoriminoprodukte wurden durch Massenzahlen identifiziert, für welche keine andere Zuordnung in Betracht gezogen werden konnte; zur weiteren Bestätigung wurden in Langzeitexperimenten die Reaktionsprodukte in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff aufgefangen, isoliert<sup>[8]</sup> und identifiziert.

Besonders interessant war es zu zeigen, und wir taten es, daß keine molekulare Eliminierung von  $HF$  – weder aus dem 1,2-Isomeren noch aus  $HNF_2$  – stattfand.

Interessant war außerdem die Beobachtung, daß bei der Pyrolyse von 2-Nitropropan ein instabiles Zwischenprodukt,  $HNO_2$ , gebildet wurde, welches nicht zerfiel, während bei den  $NF_2$ -Verbindungen radikalische Zwischenprodukte entstanden, die sich zersetzten. Wie wir sehen werden, ist dies ein typisches Merkmal von VLPP-Experimenten, das leicht aus der Theorie unimolekularer Reaktionen abgeleitet werden kann.  $HNO_2$  hat nur eine schwache

HO—NO-Bindung (48 kcal/mol). Trotzdem zersetzt es sich nicht in unserem Experiment mit  $t_r = 10^2$  s und auch nicht bei 1000°K, wo die Halbwertszeit der unimolekularen Reaktion bei hohem Druck etwa  $10^{-5}$  Sekunden betragen würde. Der Grund dafür ist, daß  $\text{HNO}_2$  ein zu kleines Molekül ist und zu wenige innere Freiheitsgrade besitzt. Seine Reaktionsgeschwindigkeit ist beim VLPP-Experiment zu zweiter Ordnung geworden und um einen Faktor größer als  $10^3$  abgefallen.

Im Gegensatz dazu besitzen die größeren,  $\text{NF}_2$  enthaltenen Radikale viele innere Freiheitsgrade, und ihre Reaktionsgeschwindigkeiten sind im VLPP-Experiment viel größer. Außerdem haben sie für Bindungsbruch und Isomerisierung eine kleinere Aktivierungsenergie als  $\text{HNO}_2$ .

Ähnliche Untersuchungen<sup>[9]</sup> haben die 1,2-Eliminierung von  $\text{H}_2$  aus einem gesättigten Kohlenwasserstoff bewiesen. Bei etwa 1100°K spaltet Isobutan in  $\text{H}_2$  + Isobuten. Viel schneller verläuft die ebenfalls beobachtete 1,2-Eliminierung von  $\text{H}_2$  aus Äthylbenzol<sup>[10]</sup>. Dies sind theoretisch interessante Reaktionen, da sie nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie „verboten“ sind, und wir hoffen, daß wir sie noch weiter studieren können werden.

Eine der größten Überraschungen bei unseren Untersuchungen von Primärprodukten erlebten wir bei der Beobachtung der Pyrolyse von Monomethylhydrazin<sup>[11]</sup>. Statt der erwarteten Spaltung in Amino- und Methylaminoradikale ergab die primäre Zersetzung ausschließlich die stabilen Moleküle  $\text{NH}_3 + \text{CH}_2=\text{NH}$  und  $\text{H}_2 + \text{CH}_3-\text{N}=\text{NH}$ .

## 8. Beziehung von $k_1$ zu $k_{1\infty}$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (und natürlich auch jene der Rückreaktionen) werden eine Funktion von  $\omega$  sein, der Frequenz der Stöße eines durchschnittlichen Moleküls mit den Reaktorwänden. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Frequenz der Wandstöße nicht groß genug ist, um eine Gleichgewichtsverteilung der Energie in den reagierenden Molekülen aufrechtzuerhalten; daher ist die gemessene Geschwindigkeitskonstante kleiner als  $k_{1\infty}$ , die Konstante für  $\omega \rightarrow \infty$ . Dies wird meistens als „Abfall“ bezeichnet, da ein Diagramm  $k_1$  gegen  $\omega$  den Abfall von  $k_1$  gegenüber  $k_{1\infty}$  zeigt.

Die Beziehung zwischen  $k_1$  und  $k_{1\infty}$  ist durch die RRK(M)-Theorie gegeben, und man kann  $k_1$  voraussagen, wenn die Arrhenius-Parameter von  $k_{1\infty}$  bekannt sind. Ist der Arrhenius-Faktor A bekannt, dann kann der Wert der Aktivierungsenergie aus einer Anpassung der  $k_1/T$ -Kurve an eine berechnete Kurve bestimmt werden. (Einzelheiten siehe z. B. [4].)

Im allgemeinen können A-Faktoren unimolekularer Prozesse mit beträchtlicher Genauigkeit abgeschätzt werden, wenn die Reaktion unzweideutig ist. Gibt es aber Zweifel, ob ein gegebener Prozeß über eine Bindungshomolyse oder eine molekulare Eliminierung verläuft, können die abgeschätzten A-Faktoren um etwa  $10^{3 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  differieren und trotzdem eine gute Anpassung an eine  $k/T$ -Kurve ergeben, ungeachtet der natürlich verschiedenen Werte für die Aktivierungsenergie. Durch massenspektroskopische Produktanalyse kann die VLPP-Methode solche Fragen oft

beantworten, da – wenn überhaupt – nur wenige Sekundärreaktionen vorkommen werden.

## 9. Arrhenius-Parameter für Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen

Eines der einfachsten Beispiele für eine Reaktion dieses Typs ist die Dehydrojodierung von Isopropyljodid. Die Arrhenius-Parameter bei hohem Druck sind gut bekannt<sup>[12]</sup>, und die Bestimmung von  $k_1$  nach der VLPP-Methode kann als Test dieses Verfahrens betrachtet werden, die Richtigkeit der RRK(M)-Behandlung vorausgesetzt. Die Ergebnisse der Pyrolyse von Isopropyljodid im „Triple-Aperture“-Reaktor (Abb. 3) unter Verwendung des Apparates VLPP-I sind in Abbildung 5a mit den von der RRK(M)-Theorie vorausgesagten Werten verglichen<sup>[4]</sup>.

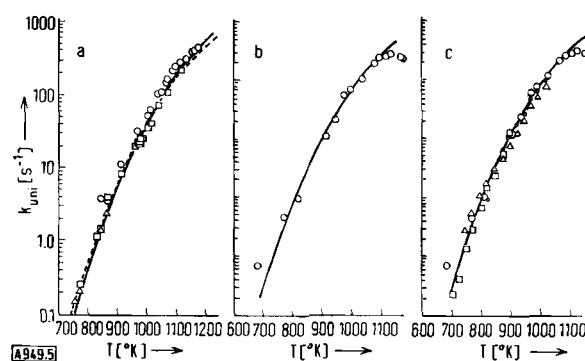


Abb. 5. Eliminierung von HI aus Isopropyljodid:  $k_{\text{uni}}$  als Funktion von T. a) Messungen im Apparat VLPP-I. —: Kurve nach RRK, - - - : Kurve nach RRM. —○—○—:  $Z=285$ , —□—□—:  $Z=1920$ , —Δ—Δ—:  $Z=22400$ . b) Messungen im Apparat VLPP-II. —○—○—:  $Z=2000$ . c) Messungen im Apparat VLPP-III. —○—○—:  $Z=29000$ , —□—□—:  $Z=1930$ , —Δ—Δ—:  $Z=176$ . In allen drei Fällen ergab sich  $E_0 = 44.4 \text{ kcal/mol}$ ,  $\log A_\infty = 13.69 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_\infty = 45.5 \text{ kcal/mol}$ .

Isopropyljodid wurde auch mit einem VLPP-II-Apparat (Abb. 2) in einem Reaktor der Stoßzahl 2000 zersetzt, dessen Stoßfrequenz  $\omega$  1.88-mal größer war als im „Triple-Aperture“-Reaktor; Abbildung 5b zeigt die Ergebnisse. Ein drittes VLPP-Gerät (VLPP-III) haben Dr. D. S. Ross und Dr. L. Piskiewicz vom Stanford Research Institute nach dem Vorbild von VLPP-I konstruiert. Die Ergebnisse der Pyrolyse in ihrem „Triple-Collision“-Reaktor sind in Abbildung 5c dargestellt.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den drei VLPP-Systemen ist ein recht zuverlässiger Beweis für die Wirksamkeit dieses Verfahrens.

Die Pyrolyse von n-Propyljodid wurde ebenfalls untersucht<sup>[4]</sup>. Wir wollten vor allem die Aktivierungsenergie der Dehydrojodierung von n-Propyljodid messen, um den Unterschied der Werte dieses anti-Markownikoff-Prozesses und der Markownikoff-Eliminierung bei Isopropyljodid quantitativ feststellen zu können. Die VLPP-Methode schien für diese Untersuchung gut geeignet zu sein, da statische Systeme durch die von Jodatomen katalysierte HJ-Eliminierung kompliziert werden.

Die Pyrolyse von n-Propyljodid bei sehr kleinem Druck lieferte tatsächlich Propylen und HJ, aber in Konkurrenz mit der Bildung von n-Propylradikalen und Jodatomen.

Die Radikale zerfallen schnell in Äthylen und  $\text{CH}_3$ ; durch Verfolgung der Gesamtabnahme des n-Propyljodids und der Bildung von Äthylen und Propylen konnten beide Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden.

Die RRK-Theorie wurde in geeigneter Weise modifiziert, um die Konkurrenz zwischen den beiden Prozessen zu berücksichtigen; die Ergebnisse sind in Abbildung 6a und 6b zusammengefaßt.

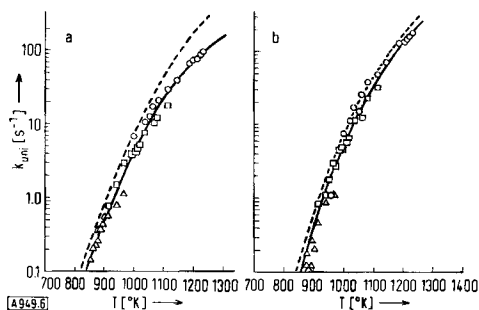


Abb. 6. a) Eliminierung von HJ aus n-Propyljodid;  $k_{\text{uni}}$  als Funktion von T. —: Kurve nach RRK/2, - - - -: Kurve nach RRK; —○—○—:  $Z = 285$ , —□—□—:  $Z = 1920$ , —△—△—:  $Z = 22400$ ;  $E_0 = 47.5$  kcal/mol,  $\log A_z = 12.9$  s $^{-1}$ ,  $E_z = 48.4$  kcal/mol. b) Spaltung der C—J-Bindung in n-Propyljodid;  $k_{\text{uni}}$  als Funktion von T. Zeichenerklärung s. Abb. 6a.  $E_0 = 52.0$  kcal/mol,  $\log A_z = 15.5$  s $^{-1}$ ,  $E_z = 54.9$  kcal/mol.

Eine Reihe weiterer Reaktionen wurde ausschließlich untersucht, um die Wirksamkeit der Methode zu demonstrieren. Dazu gehören die Pyrolyse von Äthylacetat<sup>[13]</sup>, Cyclobutan<sup>[14]</sup> und Di-tert.-butylperoxid<sup>[15]</sup>. Die in allen Fällen, außer der Cyclobutanpyrolyse, gute Übereinstimmung zwischen den VLPP-Ergebnissen und den kürzlich gemessenen Werten der Arrhenius-Parameter machen die vorgeschlagene Änderung der Cyclobutanwerte glaubhaft<sup>[14]</sup>.

2,3-Dimethylbutan und 2,2,3,3-Tetramethylbutan<sup>[16]</sup> wurden ebenfalls pyrolysiert; die erhaltenen Werte stimmen mit den von Tsang<sup>[17, 18]</sup> gemessenen Geschwindigkeitsparametern überein.

Um Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylradikale erzeugen zu können, wurden Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid<sup>[15]</sup>, Azoäthan, Dipropionylperoxid, Azoisopropan und 2,2'-Azoisobutan thermisch zersetzt<sup>[19]</sup>.

Ordnet man für Di-tert.-amylperoxid den A-Faktor in derselben Art zu wie für Di-tert.-butylperoxid, für welches die Parameter bei hohem Druck bereits bekannt sind, dann steht derjenige Betrag der Aktivierungsenergie mit den erhaltenen Ergebnissen am besten im Einklang, welcher innerhalb 1 kcal/mol des Wertes von Di-tert.-butylperoxid liegt. Tsang<sup>[20]</sup> beobachtete die gleiche Erniedrigung der Bindungsenergie für tert.-Amyl gegenüber tert.-Butyl. Die Ergebnisse für 2,2'-Azoisobutan sind vergleichbar mit Werten früherer Versuche bei hohem Druck in statischen und in Strömungssystemen<sup>[21, 22]</sup>. (Der in <sup>[12]</sup> bevorzugte Wert ist nicht korrekt.)

In früheren Arbeiten<sup>[23]</sup> zeigten Benson und Spokes, daß die Eliminierung von HCl aus 1,1,1-Trichloräthan mit den bereits bekannten Parametern von Hochdruckversuchen<sup>[24]</sup> vereinbar war.

In einer unveröffentlichten, qualitativen und vorläufigen Untersuchung<sup>[25]</sup> haben Spokes und Golden  $\text{C}_2\text{F}_4$  pyroly-

siert; ihre Ergebnisse waren mit einem C—C-Bindungsbruch vereinbar, dessen Geschwindigkeit mit der bekannten Thermochemie des  $\text{CF}_2$ -Radikals verträglich ist.

Zu anderen Beispielen für Reaktionen dieser Art, welche mit der VLPP-Methode untersucht wurden, gehört die Pyrolyse von drei Benzylaminen:  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{PhCH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$  und  $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>[26]</sup>. Hier wurde die Homolyse der Benzyl-N-Bindung beobachtet, und eine vernünftige Wahl der A-Faktoren führte direkt zu Werten für die Bildungswärmen der Aminylradikale.

(In diesem System gibt es Sekundärreaktionen – vor allem Zersetzungen und vielleicht Disproportionierungen von Radikalen – aber solange keine Rekombinationen zur Rückbildung des Reaktanden führen oder keine Reaktionen ablaufen, die ihn zerstören, außer der unimolekularen Zersetzung, gilt Gl. (6.10).)

Tabelle 1. Kinetische Werte der Pyrolyse von Nitroalkanen bei sehr kleinem Druck (VLPP-III) [a].

Verb.	$\log A$ [s $^{-1}$ ]	$E_a$ [kcal/mol]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	11.3	$39 \pm 1$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{NO}_2$	11.5	$41 \pm 1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	17.5	$47 \pm 1$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$	17.5	$46 \pm 1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}(\text{NO}_2)_2$	17.5	$47 \pm 1$

[a] Diese Untersuchungen wurden vom U.S. Office of Naval Research gefördert. Die Ergebnisse sind vorläufige Werte; sie wurden uns freundlicherweise von Dr. D. S. Ross und Dr. L. Piskiewicz vom Department of Physical Organic Chemistry des Stanford Research Institute vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt.

In Tabelle 1 sind vorläufige Ergebnisse von Untersuchungen weiterer Nitroalkane (unter Verwendung von VLPP-III) zusammengestellt. Bei allen Alkanen mit geminalen Nitrogruppen wird die C—N-Bindung etwa gleich schnell gespalten. Die Stärke der C—N-Bindung beträgt in jedem der drei Moleküle 46–47 kcal/mol, d.h. offenbar sind die Effekte der H-,  $\text{CH}_3$ - und F-Substitution an C-1 gleich groß. Das nicht geminale 1,2-Dinitropropan besitzt eine C—N-Bindungsstärke von ca. 60 kcal/mol und erleidet eine schnellere cyclische Eliminierung von HONO. Der Vergleich von 2-Nitropropan mit 1,2-Dinitropropan zeigt, daß die zweite Nitrogruppe nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Eliminierung zu haben scheint.

## 10. Radikal-Molekül-Reaktionen

Da es möglich ist, mit bestimmten Reaktoren (Durchmesser der Austrittsöffnung 1 mm) bis zu einem Druck von  $4 \cdot 10^{-2}$  Torr zu arbeiten, kann die VLPP-Methode zur Untersuchung von schnellen bimolekularen Reaktionen verwendet werden. Dazu gehören Prozesse, bei welchen praktisch jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt ( $k_B \approx 10^{11}$  l mol $^{-1}$  s $^{-1}$ ) bis zu solchen mit einer  $10^5$ -mal kleineren Stoßausbeute ( $k_B \approx 10^6$  l mol $^{-1}$  s $^{-1}$ ).

Zwischen 300 und 1500°K besitzen, wenn überhaupt, nur sehr wenige bimolekulare Reaktionen stabiler Moleküle Geschwindigkeitskonstanten dieser Größenordnung. Nur Radikal-Molekül- und Radikal-Radikal-Reaktionen sind





Gleichung (10.11) ist eine allgemeine Gleichung, die ausagt, daß für eine geeignete Temperatur und einen bestimmten Reaktor das Verhältnis der beobachteten Signale  $I_{\text{Ace}}/I_{\text{CH}_4}$  eine lineare Funktion von  $(1/I_{\text{HJ}})$ , dem reziproken Signal von HJ, sein sollte. Es spielt keine Rolle, welche anderen Reaktionen ablaufen, welcher Bruchteil des Peroxids zerfallen ist oder wie viele der tert.-Butoxylradikale von HJ abgefangen werden.

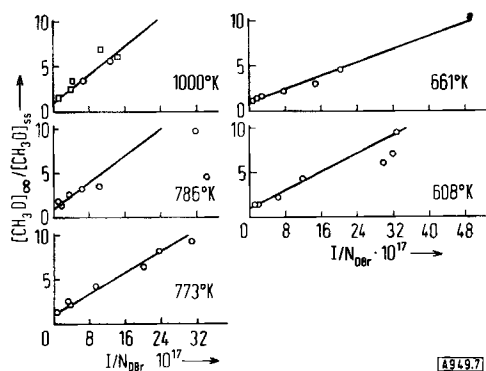


Abb. 7. „Titration“ von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{DBr}$ .

Abbildung 7 zeigt ein typisches Diagramm, welches nach Gl. (10.11) für die Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{DBr}$  erhalten wurde. Der Ordinatenabschnitt ist das Verhältnis der Eichfaktoren  $\alpha_{\text{Ace}}/\alpha_{\text{CH}_4}$ , und das Verhältnis von Ordinatenabschnitt zu Steigung liefert die gesuchte Geschwindigkeitskonstante  $k_B$  [\*].

Beim Experiment wird ein konstanter Fluß von Peroxid eingestellt und  $I_{\text{CH}_4}$  (sollte gleich Null sein) sowie  $I_{\text{Ace}}$  gemessen. Dann wird HJ eingeführt und dessen Fluß allmählich so weit gesteigert, bis möglichst alle  $\text{CH}_3$ -Radikale abgefangen und für jedes Molekül Aceton ein Molekül  $\text{CH}_4$  entstanden ist. Das gleiche Experiment wird dann für genügend verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten des Peroxids wiederholt, um sicher zu sein, daß die Resultate nicht vom Fluß abhängig sind.

Durch dieses Verfahren konnten wir  $k_B$  für die Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{DBr}$  zwischen 700 und 1100°K messen und zeigen, daß der Wert mit der bekannten Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion und den thermochemischen Daten der in Frage stehenden Spezies, einschließlich des  $\text{CH}_3$ -Radikals, in Einklang steht.



$$K_1 = k_1/k_{-1} = \exp\{-\Delta G_1^0/RT\} \quad (10.13)$$

Nach ähnlichen Verfahren haben wir auch Ergebnisse für die Reaktionen von  $\text{CH}_3$  mit  $\text{HJ}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{J}_2$ , von  $t\text{-BuO}^\bullet$  mit  $\text{HJ}$  und  $\text{DBr}$  sowie von  $t\text{-Bu}^\bullet$  mit  $\text{HJ}$  und  $\text{DJ}$  erhalten [\*\*]. Aufgrund ihrer Anpassungsfähigkeit hat die VLPP-Methode einen völlig neuen Zugang für das bisher nahezu unerreichbare Feld der schnellen Radikal-Molekül-Reaktionen erschlossen. Gegenwärtig überprüfen wir Verfahren zur

[\*]  $\alpha_{\text{HJ}}$ ,  $k_{\text{eCH}_3}$  und  $k_{\text{eHJ}}$  sind bekannte Gerätekonstanten.

[\*\*] Ein Teil dieser Ergebnisse konnte aus Zeitmangel nicht überprüft werden und wird daher nicht veröffentlicht.

Erzeugung von Atomen, welche direkte Untersuchungen von schnellen Atom-Molekül-Reaktionen bis zu Temperaturen von 1500°K gestatten sollen.

Wenn Radikale „titriert“ werden, wie im obigen Experiment, dann werden jene, die nicht reagieren, aus dem Reaktor entkommen. Diese können meistens direkt im Massenspektrometer durch Erniedrigung der Ionisierungsspannung von  $\approx 70$  eV auf  $\approx 10\text{--}13$  eV nachgewiesen werden. Nennen wir die massenspektroskopische Intensität dieser Radikale bei  $\approx 10\text{--}13$  eV  $I_R$ , dann gilt

$$I_R = \alpha_R k_{\text{er}} [R] \quad (10.14)$$

und analog der Ableitung von Gl. (10.11) erhält man für die Reaktion von  $\text{CH}_3$  mit HJ:

$$\frac{I_{\text{Ace}}}{I_{\text{CH}_3}} = \frac{\alpha_{\text{Ace}}}{\alpha_{\text{CH}_3}} \left[ 1 + \frac{I_{\text{HJ}} k_B}{\alpha_{\text{HJ}} k_{\text{eHJ}} k_{\text{eCH}_3}} \right] \quad (10.15)$$

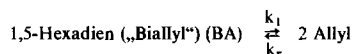
Trägt man  $I_{\text{Ace}}/I_{\text{CH}_3}$  gegen  $I_{\text{HJ}}$  auf, dann kann aus Steigung und Ordinatenabschnitt  $k_B$  berechnet werden.

## 11. Radikal-Radikal-Reaktionen

Zu den auf absoluter Grundlage am schwierigsten zu untersuchenden Prozessen haben Radikal-Radikal-Reaktionen gehört. Bis vor kurzem kannte man nur die photochemische Methode der rotierenden Sektoren [30], die Ergebnisse sind jedoch unregelmäßig und oft um Faktoren 10 bis 1000 falsch. Zum Teil liegt die Schwierigkeit darin, daß die Endprodukte einer Kettenreaktion nicht genau bekannt sind. Nur für die Rekombination von  $\text{CH}_3$  hat die Methode zuverlässige Werte geliefert.

In einem VLPP-Experiment laufen nur solche bimolekulare Prozesse ab, die schnell genug sind, um mit dem Entkommen aus dem Reaktor zu konkurrieren. Mit den früher angeführten Lebensdauern und den erreichbaren Strömungsgeschwindigkeiten müssen die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen  $\geq 10^{6.5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $Z=2 \cdot 10^4$ );  $\geq 10^{7.5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $Z=2 \cdot 10^3$ ) und  $\geq 10^{8.5} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $Z=2 \cdot 10^2$ ) sein. Diese Werte schränken allgemein die Art der bimolekularen Prozesse auf Radikal-Radikal- und schnelle Radikal-Molekül-Wechselwirkungen ein, unbelastet von Verwicklungen wie Kettenreaktionen, von denen sie in den konventionelleren Verfahren gewöhnlich begleitet werden.

Ist die untersuchte Reaktion reversibel, zum Beispiel [31]



so gilt statt Gl. (6.10)

$$\frac{k_1}{k_{\text{eba}}} = \frac{F}{1 - 2K[\text{BA}]F} \quad (11.1)$$

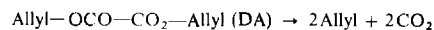
worin  $K = k_r/k_1$ , und nach Umformung erhält man

$$\frac{1}{F} = \frac{k_{\text{eba}}}{k_1} + 2K[\text{BA}]F \quad (11.2)$$

Eine Auftragung von  $1/F$  gegen  $[BA]F$  sollte linear sein;  $k_1$  ist aus dem Ordinatenabschnitt und  $K$  aus der Steigung erhältlich.

Selbst wenn  $k_1$  und  $k_r$  nicht die wahren Konstanten bei hohem Druck und sogar völlig oder teilweise heterogen sein sollten, so garantiert doch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts, daß sich noch immer der wahre Wert der Gleichgewichtskonstante  $K$  ergibt.

Die Pyrolyse von Diallyloxalat



führt ebenfalls zu Allylradikalen, und man erhält durch Anwendung des Stationaritätsprinzips:

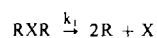
$$\frac{k_r}{k_1 + k_{\text{eba}}} = \frac{2k_{\text{eba}}^2[\text{DA}]}{2k_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2] - k_{\text{eba}}[\text{DA}]} \equiv Y k_{\text{eba}} \quad (11.3)$$

Da  $Y$  eine beobachtbare Größe und  $k_{\text{eba}}$  bekannt ist, kann die linke Seite von Gl. (11.3) bestimmt werden. Unter Bedingungen, bei denen  $k_1 \gg k_{\text{eba}}$ , wird sie gleich  $K$ .

Die von uns erhaltenen Daten erstrecken sich über den Temperaturbereich von 913 bis 1063°K. Durch Verwendung von Diallyloxalat und Biallyl als Quelle für Allylradikale waren wir in der Lage, sowohl Gl. (11.2) als auch (11.3) anzuwenden. Wir erhielten Werte für  $K$  sowie für  $\Delta H$  und  $\Delta S$ , welche mit kürzlich gemessenen  $\Delta H$ -Werten und theoretisch abgeschätzten  $\Delta S$ -Werten ausgezeichnet übereinstimmen.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Hochtemperaturpyrolyse von Äthylbenzol gefunden<sup>[10]</sup>. Dieses spaltet oberhalb 850°K in  $\text{PhCH}_2 + \text{CH}_3$ . Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet man eine scheinbare Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, gemäß der Rekombination von  $\text{CH}_3 + \text{PhCH}_2$ . Unter diesen Bedingungen werden weder  $2\text{CH}_3$  noch  $2\text{PhCH}_2$  rekombinieren. Es ist daher ein ideales System zur Beobachtung von Kreuz-Kombinationen.

Das durch



erhaltene Radikal kann bimolekular kombinieren ( $k_r$ ) und/oder disproportionieren ( $k_d$ ), oder es kann „unimolekular entkommen“.

Ist  $R$  die Strömungsgeschwindigkeit von RXR in den Reaktor,  $f$  der Bruchteil an zerfallenem RXR und  $k_{\text{ea}}[\text{RXR}]$  die Geschwindigkeit des Ausströmens von RXR durch die Reaktoröffnung, dann können wir schreiben:

$$k_1[\text{RXR}] = R - k_{\text{ea}}[\text{RXR}] = fR \equiv T \quad (11.4)$$

und aus dem obigen Schema, unter Verwendung von  $k_{\text{er}}[R]$  für die Austrittsgeschwindigkeit der Radikale  $R$  aus dem Reaktor:

$$2T = 2(k_r + k_d)[R]^2 + k_{\text{er}}[R] \quad (11.5)$$

Da  $k_{\text{er}_2}[R_2] = k_r[R]^2 \equiv D$ , worin  $k_{\text{er}_2}[R_2]$  die Ausströmgeschwindigkeit von  $R_2$  ist, erhält man:

$$[R] = (D/k_r)^{1/2} \quad (11.6)$$

und schließlich ergibt die Kombination der Gleichungen (11.5) und (11.6):

$$\frac{T}{D} = \frac{k_r + k_d}{k_r} + \frac{k_{\text{er}}}{2k_r^{1/2}D^{1/2}} \quad (11.7)$$

Die Größen  $T$  und  $D$  können leicht aus den Intensitäten der entsprechend geeichten Massenspektren, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bestimmt werden. Die Auftragung von  $T/D$  als Funktion von  $(k_{\text{er}}D^{-1/2})$  sollte eine Gerade ergeben, deren Steigung ein Maß für die Geschwindigkeitskonstante der Radikalkombination  $k_r$  ist und deren Ordinatenabschnitt  $k_d$  ergibt<sup>[4]</sup>. Dieses Verfahren kann bei mehreren Temperaturen durchgeführt werden, so daß man die Temperaturabhängigkeit von  $k_r$  und  $k_d$  bestimmen kann.

Wir haben Gl. (11.7) zur Ermittlung von  $k_r$  für Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylradikale verwendet, welche aus verschiedenen Quellen stammten<sup>[32]</sup>. (Als beste Quelle erwiesen sich Azoverbindungen, deren Zersetzung glatt und ohne meßbare Nebenreaktionen Radikale liefert.) Für eine gegebene Größe der Austrittsöffnung sind die Brauman-Diagramme tatsächlich linear, und die Ordinatenabschnitte liefern für das Verhältnis  $k_r/k_d$  vernünftige Werte. Für Reaktoren mit anderer Größe der Austrittsöffnung erhält man jedoch eine andere Gerade, wie sie in Abbildung 8 für tert.-Butylradikale dargestellt ist. Es kann gezeigt werden, daß der Grund hierfür eine von der Wand katalysierte, nach erster Ordnung verlaufende, radikalverbrauchende Reaktion ist; gegenwärtig verwenden wir Reaktoren, deren Wände innen mit KCl überzogen sind, um die Oberflächenreaktion auszuschließen.

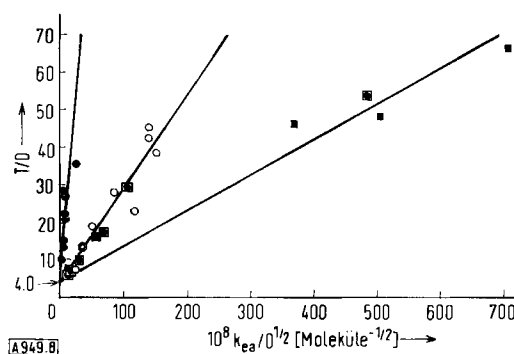


Abb. 8. Rekombination von tert.-Butylradikalen, Messungen im Apparat VLPP-I.

$(k_r/k_d)_{\text{RRKM}} = 0.96$ ;  $k_d/k_{\text{rx}} = 3.1$ ; Ordinatenabschnitt aus  $\text{RRKM} = 4.2$ ; —●—●—:  $Z = 22400$ , —○—○—:  $Z = 1920$ , —■—■—:  $Z = 280$ ; —□—□—: Ergebnisse mit VLPP-II (Volumen korrigiert),  $Z = 2000$ .

Es sollte auch erwähnt werden, daß wir aus drei Geraden, wie sie in Abbildung 8 auftreten, den Wert der Geschwin-

[\*] Da die Grundform dieser Gleichung von Professor J. I. Brauman von der Stanford University während seines Forschungsaufenthalts am Stanford Research Institute vorgeschlagen wurde, nennen wir diese Auftrugungen „Brauman-Diagramme“.

digkeitskonstante  $k_w$  für den nach erster Ordnung verlaufenden und von der Wand katalysierten Prozeß ermitteln können, da durch Beeinflussung von Gl. (11.7) der Numerator des zweiten Terms auf der rechten Seite zum Wert  $(k_{er} + k_w)$  wird.

Messungen, die derzeit noch als vorläufig betrachtet werden müssen, ergeben folgende Werte:

$$\begin{aligned} k_{rx} \text{ (tert.-Butyl)} &\approx 6 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 650^\circ \text{K} \\ k_{rx} \text{ (Isopropyl)} &\approx 5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 700 \text{ bis } 800^\circ \text{K} \\ k_{rx} \text{ (Äthyl)} &\approx 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 800 \text{ bis } 900^\circ \text{K} \end{aligned}$$

Diese Zahlen werfen schwierige Probleme auf, von denen einige vielleicht durch Messung bei anderen Temperaturen gelöst werden können. Diese Werte sind im Vergleich mit den akzeptierten Werten der Rückreaktionen<sup>[12]</sup> und den Gesamtwerten<sup>[12]</sup> von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  zu groß.

## 12. Die Wirksamkeit von Stößen bei der Übertragung von Schwingungsenergie

Der erfolgreiche Gebrauch der RRR(M)-Theorie zur Aufstellung einer Beziehung zwischen  $k_1$  und  $k_{1\infty}$  von unimolekularen Reaktionen unter den Bedingungen der VLPP-Methode beweist die Richtigkeit der Annahme, daß sämtliche Stöße von kritisch angeregten Molekülen mit den Reaktorwänden deren Energie erniedrigen.

Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit so weit, daß die Zahl der Stöße zwischen Gasmolekülen vergleichbar wird mit der Zahl von Stößen zwischen Gasmolekülen und Wand, wobei stets die mittlere freie Weglänge groß ist im Vergleich zur Austrittsöffnung, dann kann die Zunahme von  $k_1$  als Maß für die Wirksamkeit von Stößen zwischen Gasmolekülen im Vergleich zu den Stößen zwischen Gasmolekülen und Wand dienen.

Bei den Untersuchungen der Pyrolyse von Cyclobutan<sup>[14]</sup> wurde die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei  $969^\circ \text{K}$  gemessen. Die RRKM-Kurven wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$k = \int_{E^*}^{\infty} \frac{P[E] k[E]}{1 + k[E]/\omega_T} dE$$

worin  $\omega_T$  die totale Stoßausbeute darstellt. Diese kann geschrieben werden als:

$$\omega_T = \beta_s \omega_s + \bar{\beta}_g \omega_g$$

wobei  $\beta_s$  und  $\bar{\beta}_g$  die relativen Stoßausbeuten der Stöße zwischen Wand und Gas bzw. zwischen Gasmolekülen sind. Für  $\beta_s$  wurde der Wert eins angenommen,  $\bar{\beta}_g$  ist der Mittelwert der untersuchten Spezies. Die experimentellen Ergebnisse stimmten am besten mit  $\bar{\beta}_g = 0.1$ – $0.2$  überein und waren für Cyclobutan und  $\text{SF}_6$  gleich. Bei den in diesem Experiment verwendeten Drücken betrug  $k/k_{\infty}$  etwa 0.08; die Auswirkungen von Druckänderungen sollten leicht gemessen werden können.

## 13. Oberflächenrekombination von Atomen

Für die oberflächenkatalysierte Rekombination von Atomen X erwartet man ( $S$  = Aktives Zentrum der Oberfläche, Konzentration wird als konstant angenommen und Oberflächendiffusion vernachlässigt):



Für  $k_{-1} \gg k_2(X)$  wird die Geschwindigkeit zweiter Ordnung bezüglich X. Trifft das Umgekehrte zu, dann ist sie erster Ordnung, und die Geschwindigkeit ist gegeben als:

$$R_{X_2} = \frac{k_1 k_2 [X] [S^0]}{k_1 + k_2} \equiv \gamma \omega [X] \quad (13.3)$$

worin  $\omega$  die Frequenz der Stöße von Atomen mit der Oberfläche ist; der Wirkungskfaktor  $\gamma$  wird Rekombinationskoeffizient genannt. Einerlei, welcher Mechanismus nun vorliegt, die Geschwindigkeit ist immer proportional der gesamten aktiven Oberfläche.

Werden Atome in einen VLPP-Reaktor mit vielfach verstellbarer Austrittsöffnung eingeleitet, dann kann der Wert von  $\gamma$  für das Wandmaterial aus der Änderung der massenspektroskopischen Intensität der Atome mit Änderung der Öffnungsgröße festgestellt werden. Verläuft die Rekombination nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung [Gl. (13.3)], so erhalten wir:

$$\gamma = \frac{(I_X/I_X - 1)}{2Z_w [1 - I_X Z_w / I_X Z_w]} \quad (13.4)$$

worin  $I_X$  und  $I_X$  die Intensitäten des Atoms bei zwei verschiedenen Öffnungsgrößen sind;  $Z_w$  und  $Z_w$  sind die dazugehörigen Stoßzahlen. Gl. (13.4) ergibt sich durch Vergleich der stationären Konzentrationen der Atome bei Änderung der Austrittsöffnung ( $R_X$  wird konstant gehalten). Man beachte, daß aus den Messungen von  $\gamma$  zusammen mit  $R_{X_2}$  die absoluten Ionisierungsausbeuten  $\alpha_X$  der Spezies X erhalten werden können.

In unseren Laboratorien bestimmen wir gegenwärtig die Werte für die Rekombination von Sauerstoffatomen als Funktion der Temperatur für präparierte und unpräparierte Quarzoberflächen. Wir beabsichtigen, diese Messungen auf Stoffe auszudehnen, die als Hitzeschild für Raumschiffe von Interesse sind.

## 14. Heterogene Reaktionen

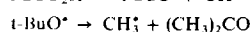
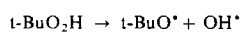
Die folgenden Untersuchungen wurden von uns durchgeführt:

1. Reaktion von Sauerstoff mit Verkohlungsrückständen<sup>[33]</sup>, 2. Pyrolyse von  $t\text{-BuO}_2\text{H}$  in Reaktoren aus Quarz und rostfreiem Stahl<sup>[34]</sup>, 3. Pyrolyse von  $\text{CHCl}_3$  in Quarzreaktoren<sup>[23]</sup>, 4. Pyrolyse von Carbonylmetall-Verbindungen in einem Quarzreaktor<sup>[35]</sup>, 5. Pyrolyse von Kohlenwas-

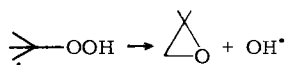
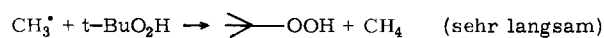
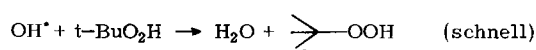
serstoffen in einem speziellen Reaktor, der bis 1600°C betrieben werden kann.

Es gibt zwei Grundarten von heterogenen Reaktionen. Bei der ersten reagiert der gasförmige Reaktand direkt mit dem Substrat, bei der zweiten wird der Reaktand dagegen katalytisch in die Produkte umgewandelt. Unter bisher durchgeführten Untersuchungen ist die Pyrolyse von  $t\text{-BuO}_2\text{H}^{[34]}$  wahrscheinlich das einzige Beispiel einer echten Katalyse, obwohl noch einige Details der Hochtemperaturreaktion von Äthan zu klären sind.

tert.-Butylhydroperoxid wurde sowohl in Reaktoren aus Quarz als auch in Reaktoren aus rostfreiem Stahl pyrolysiert<sup>[34]</sup>. In beiden Fällen entstehen andere Produkte. Im Quarzreaktor könnten folgende homogene Reaktionen ablaufen:



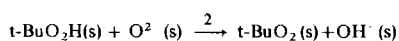
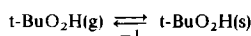
Bei höheren Drücken wird Isobutylenoxid gebildet:



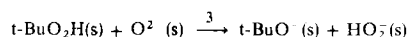
Isobutylenoxid, Aceton und Produkte mit kleiner Massenzahl wurden gefunden. Die vorausgesagten Arrhenius-Parameter der Pyrolyse von tert.-Butylhydroperoxid zu Aceton standen mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante in Einklang.

Im Reaktor aus rostfreiem Stahl war die Reaktionsgeschwindigkeit viel größer und das Massenspektrum der Produkte ganz anders. Hauptprodukt war  $t\text{-BuOH}$ ; auch Aceton und Isobuten lagen in größeren Mengen vor. Isobutylenoxid wird nicht gebildet. Wir schließen daraus, daß die Reaktion im Metallsystem von Oxiden des Eisens, Chroms oder Nickels katalysiert wird, die sich an der Oberfläche befinden.

Der vorgeschlagene Mechanismus war:



oder



Die Produkte entstehen durch Zersetzung und Weiterreaktion der Oberflächenspezies; Einzelheiten bleiben spekulativ. Die Reaktionstemperatur läßt vermuten, daß die Oberflächenreaktionen eine etwas größere Aktivierungsenergie als die Wiederverdampfung haben:  $k_2 + k_3 < k_{-1}$ . Für die oben angeführten Reaktionen wurden ca. 21 kcal/mol veranschlagt.

Die inneren Oberflächen des Reaktors zeigten keine Farbänderungen als eventuelle Folge der Reaktionen von

$t\text{-BuO}_2\text{H}$ . Wir nehmen an, daß dieser Prozeß eine nahezu rein katalytische Reaktion war.

Es ist besonders bemerkenswert, daß die „viel“ langsamere ( $\approx 14$  kcal/mol endotherm) oberflächenkatalysierte Dehydratisierung von  $t\text{-BuOH}$  zu  $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$  nicht auftritt.

Auch die Reaktion von Sauerstoff mit Verkohlungsrückständen wurde in unseren VLPP-Systemen<sup>[33, 35]</sup> untersucht. Wir haben solche Oberflächen in Form dünner Filme durch Pyrolyse eines Epoxidharzfilms hergestellt. Die Proben wurden, als Überzüge auf der inneren Oberfläche eines Quarzzylinders, in den VLPP-Reaktor eingebracht und bei Temperaturen bis 1300°K mit dem Sauerstoffgas umgesetzt.

Die Reaktivität dieser Filme ist eine komplizierte Funktion ihres chemischen Werdegangs. Zunächst ist die Reaktivität relativ gering; der Film wird dann, mit beginnendem Abbrennen der Oberfläche, aktiver. Außerdem wird ein größerer Teil der Oberfläche für die Reaktion verfügbar. Mit weiterem Fortschreiten der Reaktion wird der Film verbraucht, und die Reaktionsgeschwindigkeit fällt auf Null. Die Geschwindigkeits-„Konstante“ verändert sich mit der Temperatur etwa nach der Arrhenius-Gleichung. Als Hauptprodukt entsteht bei allen Temperaturen CO mit etwa 10%  $\text{CO}_2$ . Die Reaktion ist kleiner als erster Ordnung bezüglich Sauerstoff. Diese Abweichung vom Verhalten erster Ordnung ist, für eine Kohle von 36 cm<sup>2</sup> Oberfläche, bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10<sup>14</sup> Molekülen/s weniger ausgeprägt als bei 5 · 10<sup>16</sup> Molekülen/s. Luftzutritt kann die Kohle deaktivieren.

In unseren anfänglichen Untersuchungen dieses Systems<sup>[33]</sup> teilten wir Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung mit, die etwa um den Faktor 10<sup>5</sup> größer waren als jene, die in ähnlichen Untersuchungen mit Graphit +  $\text{O}_2$  gemessen wurden. Später zeigten unvollendete Versuche<sup>[35]</sup>, daß diese hohen Geschwindigkeitskonstanten das Ergebnis einer erstaunlich schnellen katalytischen Oxidation waren, die durch eine Abschlußplatte aus rostfreiem Stahl hervorgerufen wurde. Ein nur aus Quarz bestehender Reaktor gab viel kleinere Geschwindigkeitskonstanten mit geringerer  $\text{O}_2$ -Abhängigkeit. Dies ist ein interessantes Ergebnis von großer potentieller Bedeutung für das Studium der katalytischen Oxidation.

Die Pyrolyse von  $\text{Mo(CO)}_6$  deutet an<sup>[35]</sup>, daß an der Oberfläche eine Kettenreaktion stattfindet. Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für das Verschwinden von  $\text{Mo(CO)}_6$  variieren von etwa 2 s<sup>-1</sup> bei 473°K bis etwa 500 s<sup>-1</sup> bei 526°K; dies ergibt eine Aktivierungsenergie von  $\approx 50$  kcal/mol und einen A-Faktor von 10<sup>24</sup> s<sup>-1</sup>. Der große A-Faktor weist auf eine Kettenreaktion hin.

Gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls pyrolysiert<sup>[36]</sup>. Gase wie Äthan, Äthylen und Benzol reagieren oberhalb 1600°K mit einem hohen Wahrscheinlichkeitsfaktor ( $> 0.005$  pro Stoß). Die Reaktorwände nehmen an der chemischen Reaktion teil. So tritt zum Beispiel eine heftige CO-Entwicklung auf, wenn Benzol oder Toluol in einem Reaktor aus Aluminiumoxid reagieren; CO ist ebenfalls ein signifikantes Produkt, wenn die Pyrolyse in einem Quarzreaktor durchgeführt wird. Äthan ist in Reaktoren aus Quarz, Aluminiumoxid und Kohlenstoff deutlich weniger reaktionsfähig als die ungesättigten Verbindungen.

## 15. Zusammenfassung

Die Methode der Pyrolyse bei kleinem Druck (VLPP) hat sich als Verfahren zur Messung unimolekularer Geschwindigkeitskonstanten gut bewährt. Diese Daten können, in Verbindung mit der RRR(M)-Theorie, die Aktivierungsparameter für hohen Druck liefern, wenn vernünftige Abschätzungen der Aktivierungsentropie möglich sind. Die Pyrolyse bei kleinem Druck gestattet auch die Bestimmung der Bildungswärme von Radikalen, die durch unimolekulare Bindungshomolyse entstehen, und der Aktivierungsenergien einiger wichtiger konzertierter Prozesse.

Ob sich die VLPP-Methode allgemein zur Messung von schnellen bimolekularen Reaktionen anwenden läßt, wird gegenwärtig geprüft. Bei dieser Anwendungsart liefert die Methode wichtige kinetische Parameter für Radikal-Molekül- und Radikal-Radikal-Reaktionen. Die Erweiterung auf Reaktionen von Atomen wird ebenfalls untersucht. Durch Messungen bei Drücken, bei denen die Stöße zwischen den Gasmolekülen mit den Wandstößen zu konkurrieren beginnen, kann die relative Wirksamkeit von Wand und Gas bei der Übertragung von Schwingungsenergie ermittelt werden. Derartige Messungen können auch Einblicke in unimolekulare Reaktionen im „Abfall“-Bereich des Druckes gewähren.

Außerdem eignet sich die Methode sehr gut zum Studium von schnellen heterogenen Reaktionen sowohl an „inerten“ als auch an chemisch aktiven Oberflächen. In diesen Systemen liefert sie einzigartige Informationen, die anders nicht zu erhalten sind. Die Methode gestattet auch die direkte Beobachtung des chemischen und kinetischen Verhaltens von chemisch aktiven Spezies wie Atomen und Radikalen. *Der Großteil der hier erwähnten eigenen Arbeiten wurde von der National Aeronautics and Space Administration, Kontrakt NAS 7-472, unterstützt. Beihilfen wurden auch vom Air Force Office of Scientific Research, Kontrakt F-44620-71-C-0103, von der Environmental Protection Agency, Grant AP-00353, und von der NASA, Kontrakt NAS 2-6776, gewährt. Eine große Anzahl von Experimenten wurde von den „postdoctoral fellows“ N. A. Gac, K. D. King, R. K. Solly, P. C. Beadle und M. J. Perona ausgeführt.*

Eingegangen am 21. August 1972 [A 949]  
Übersetzt von Dr. Horst Kisch, Mülheim/Ruhr

- [1] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York 1941.  
[2] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1968.

- [3] S. Dushman: *Scientific Foundations of Vacuum Techniques*. Wiley, New York 1962.  
[4] K. D. King, D. M. Golden, G. N. Spokes u. S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinetics* 3, 411 (1971).  
[5] F. P. Lossing in C. A. McDowell: *Mass Spectrometry*. McGraw-Hill, New York 1963, S. 442.  
[6] G. N. Spokes u. S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6030 (1967).  
[7] G. N. Spokes u. S. W. Benson, unveröffentlicht.  
[8] D. S. Ross, T. Mill u. M. E. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.  
[9] K. D. King, D. M. Golden u. S. W. Benson, unveröffentlicht.  
[10] K. D. King, D. M. Golden u. S. W. Benson, unveröffentlicht.  
[11] D. M. Golden, R. K. Solly, N. A. Gac u. S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinetics* 4, 433 (1972).  
[12] H. E. O'Neal u. S. W. Benson: *Kinetic Data on Gas-Phase Unimolecular Reactions*. NSRDS-NBS 21, U.S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1970.  
[13] P. C. Beadle, D. M. Golden u. S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinetics* 4, 265 (1972).  
[14] P. C. Beadle, D. M. Golden, K. D. King u. S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2943 (1972).  
[15] M. J. Perona u. D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kinetics* 5, 55 (1973).  
[16] P. C. Beadle, M. J. Perona u. D. M. Golden, noch unveröffentlicht.  
[17] W. Tsang, *J. Chem. Phys.* 43, 352 (1965).  
[18] W. Tsang, *J. Chem. Phys.* 44, 4283 (1965).  
[19] P. C. Beadle, M. J. Perona u. D. M. Golden, *Int. J. Chem. Kinetics* 5, 495 (1973).  
[20] W. Tsang, *J. Phys. Chem.* 76, 143 (1972).  
[21] J. B. Levy u. B. K. W. Copeland, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 5314 (1960).  
[22] A. V. Blackham u. N. L. Eatough, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2922 (1962).  
[23] S. W. Benson u. G. N. Spokes: 11th Symposium on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania 1967, S. 95.  
[24] D. H. Barton u. A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.* 46, 114 (1950).  
[25] G. N. Spokes u. D. M. Golden, unveröffentlicht.  
[26] D. M. Golden, R. K. Solly, N. A. Gac u. S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 363 (1972).  
[27] G. N. Spokes u. S. W. Benson, unveröffentlicht.  
[28] G. N. Spokes u. S. W. Benson, unveröffentlicht.  
[29] N. A. Gac, D. M. Golden u. S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3091 (1969).  
[30] S. W. Benson: *The Foundations of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York 1960, S. 112.  
[31] D. M. Golden, N. A. Gac u. S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2136 (1969).  
[32] M. J. Perona, P. C. Beadle u. D. M. Golden, noch unveröffentlicht.  
[33] G. N. Spokes u. S. W. Benson in H. Saltsburg, J. N. Smith, Jr. u. M. Rogers: *Fundamentals of Gas-Surface Interactions*. Academic Press, New York 1967, S. 318.  
[34] S. W. Benson u. G. N. Spokes, *J. Phys. Chem.* 72, 1182 (1968).  
[35] G. N. Spokes, P. C. Beadle, N. A. Gac, D. M. Golden, K. D. King u. S. W. Benson: NASA Final Report, contract NAS 7-472: *The Kinetics of Reaction of the By-Products of Ablative Molecules at High Temperatures and the Rate of Heat Transfer Between Hot Surfaces and Reactive Gases*, Juni 1971.  
[36] G. N. Spokes u. S. W. Benson in: *Recent Developments in Mass Spectroscopy*. Proceedings of the International Conference on Mass Spectroscopy, Kyoto, Sept. 1969, S. 1146.