

ROBERT ECKLING, PAUL GOLDFINGER, GUY HUYBRECHTS,  
GUY MARTENS, LILIANE MEYERS und SIMONE SMOES<sup>\*)</sup>

# Kinetische Studie über die Konkurrenz bei Photochlorierungsreaktionen <sup>\*\*) \*\*\*)</sup>

Aus dem Service de Chimie Physique I, Université Libre de Bruxelles

(Eingegangen am 27. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Photochlorierung von Gemischen aus  $C_2Cl_4$  einerseits und  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  andererseits, sowie die Photochlorierung von  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$  und  $CH_2Cl_2$  wurden untersucht; die drei letztgenannten Reaktionen sind ebenfalls einer Untersuchung von Gemischen äquivalent, da die Reaktionsprodukte einen starken Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben. Es werden kinetische Gleichungen abgeleitet; ferner wird eine Reaktionszeit definiert (im wesentlichen das Inverse einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten): die Reaktionszeit in einem Gemisch ist gleich der Summe der Reaktionszeiten der Komponenten. Diese kinetischen Betrachtungen gestatten es, den komplizierten Verlauf der Photochlorierung von  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$  und  $CH_2Cl_2$  zu klären. Unter Zuhilfenahme einiger Literaturangaben werden so zuverlässige Werte für etwa 40 Geschwindigkeitskonstanten elementarer Atom- und Radikalreaktionen erhalten.

Sind Mechanismus und Geschwindigkeiten  $v_A$  bzw.  $v_B$  der Reaktionen zweier Stoffe A bzw. B mit einem gemeinsamen Reagenz X bekannt, so ist es interessant, auch die Geschwindigkeiten  $v_A^*$  bzw.  $v_B^*$  zu kennen, mit der A bzw. B in einem Gemisch  $A + B + X$  reagieren. Verschiedene Autoren<sup>1)</sup> haben das Verhältnis  $v_A^*/v_B^*$  gemessen und daraus sowohl wertvolle Folgerungen in bezug auf den Mechanismus gezogen, wie auch eine große Anzahl von RG-Konstanten elementarer Atom- und Radikalreaktionen bestimmt.

Außer dem Verhältnis  $v_A^*/v_B^*$  interessieren auch die Absolutwerte von  $v_A^*$  und  $v_B^*$  und der Zusammenhang zwischen  $v_A$ ,  $v_B$  und  $v_A^*$  bzw.  $v_B^*$ . Es bedarf kaum der Erwähnung, welch großen Einfluß zuweilen geringe Verunreinigungen auf den Reaktionsablauf haben können; eine falsche kinetische Deutung ist oft die Folge. Wenn man über den oben erwähnten Zusammenhang Aussagen machen kann, lassen sich solche Einflüsse eventuell abschätzen. Allgemein ist die in dieser Arbeit behandelte Frage

<sup>\*)</sup> Boursier de l'IRSI (Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, Bruxelles).

<sup>\*\*) The research reported in this document has been sponsored in part by the Office, Chief of Research and Development U. S. Department of Army through its European Office under Contract No. DA-91-591. EUC-994-01-1118-59.</sup>

<sup>\*\*\*)</sup> Vorgetragen auf der Jahrestagung des Canadian Institute of Chemistry, 15. Juni 1960.

<sup>1)</sup> P. G. ASHMORE und J. CHANMUGAN, Trans. Faraday Soc. **49**, 254 [1953]; H. O. PRITCHARD, J. B. PYKE und A. F. TROTMAN-DICKENSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2629 [1955]; J. H. KNOX und R. L. NELSON, Trans. Faraday Soc. **55**, 937 [1959]; J. H. KNOX, R. F. SMITH und A. F. TROTMAN-DICKENSON, ebenda **54**, 1509 [1958]; s. auch l. c. 2-4).

von Bedeutung für das Verständnis der Inhibition von Reaktionen. Ein besonderer Fall, den wir hier behandeln, erscheint auf den ersten Blick trivial und ist trotzdem offenbar in ganz einfachen Fällen übersehen worden. Es handelt sich um eine Reaktion, die man mit  $A + X \rightarrow B$ ,  $B + X \rightarrow C$  usw. beschreiben kann. Ältere Arbeiten über die Photochlorierung von  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$  und  $CH_2Cl_2$  geben wenig Aufschluß über den Mechanismus dieser Reaktionen, weil der Einfluß der Reaktionsprodukte nicht richtig eingeschätzt wurde.

Im Laufe der letzten Jahre haben wir die Photochlorierung des gasförmigen Tetrachloräthylens ausführlich untersucht<sup>2)</sup> und die Geschwindigkeitskonstanten aller bestimmenden Elementarreaktionen gemessen<sup>3)</sup>. Wir haben jetzt auch die Konkurrenz zwischen Tetrachloräthylen einerseits und  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$  andererseits studiert<sup>4)</sup>. Dabei hat es sich in den drei erstgenannten Fällen gezeigt, daß die Photochlorierungsgeschwindigkeit im Gemisch,  $v_{C_2Cl_4}$ , in sehr guter Annäherung gleich der Geschwindigkeit  $v_{C_2Cl_4}$  ist, mit der die reine Substanz reagiert; dagegen sind die Geschwindigkeiten  $v_{CH_4}$  usw. erheblich kleiner als die der reinen Substanzen  $v_{CH_4}$  usw. Im Gemisch  $C_2Cl_4 + CHCl_3 + Cl_2$  dagegen ist sowohl die Photochlorierung des Chloroforms, wie auch die des Tetrachloräthylens verlangsamt: die beiden Substanzen inhibieren ihre Reaktionen *gegenseitig*<sup>2a)</sup>.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Versuchsanordnung* und die *Arbeitsweise* finden sich früher<sup>2)</sup> im einzelnen beschrieben. Hier fassen wir nur kurz die zum Verständnis unerlässlich erscheinenden Angaben zusammen. Die Apparatur ist aus Pyrexglas und wird zwischen den Versuchen auf besser als  $10^{-6}$  Torr evakuiert und mit einem Philips-Penning-Manometer in einer Weise kontrolliert, die Ionenpumpen vermeidet. Das zylindrische Reaktionsgefäß (Länge 12 cm,  $\varnothing$  3.6 cm) wird von dem Licht einer Hg-Mitteldrucklampe (Philips, Philora HP 125), aus dem die Wellenlängen 4358 (87.6%), 4077 (2.3%) und 4047 Å (10.1%) ausgefiltert werden, möglichst vollständig ausgefüllt. Die Konstanz der Lichtquelle wird ständig mit einer Photozelle kontrolliert; die eingestrahelte Lichtintensität, im allgemeinen etwa  $10^{-8}$  Einstein  $\cdot$  Liter $^{-1} \cdot$  Sek $^{-1}$  wird von Zeit zu Zeit mit Hilfe der Trichloräthylen-Chlorreaktion<sup>2b)</sup> bestimmt. Korrekturen für die Mehrfachreflexion werden, wie früher angegeben<sup>2b)</sup>, angebracht. Die Reaktionszelle befindet sich in einem elektrisch geheizten Ofen, dessen Temperatur an drei Stellen mit ge-

<sup>2)</sup> a) P. GOLDFINGER, P. A. GOSSELAIN und R. H. MARTIN, Nature [London] **168**, 30 [1951]; J. ADAM, P. A. GOSSELAIN und P. GOLDFINGER, Nature [London] **171**, 704 [1953]; Bull. Soc. chim. belges **65**, 523 [1956]; b) J. ADAM, P. A. GOSSELAIN und P. GOLDFINGER, Bull. Soc. chim. belges **65**, 533 [1956]; c) J. ADAM, P. A. GOSSELAIN und P. GOLDFINGER, Bull. Soc. chim. belges **65**, 549 [1956]; d) J. ADAM und P. GOLDFINGER, Bull. Soc. chim. belges **65**, 561 [1956]; e) J. ADAM, S. DUSOLEIL und P. GOLDFINGER, Bull. soc. chim. belges **65**, 942 [1956]; f) M. ACKERMAN, G. CHILTZ, P. GOLDFINGER und G. MARTENS, Bull. soc. chim. belges **66**, 325 [1957]; M. ACKERMAN, G. CHILTZ, S. DUSOLEIL, P. GOLDFINGER, G. MARTENS und D. VAN DER AUWERA, Nature [London] **179**, 731 [1957]; g) G. CHILTZ, G. MARTENS und A. M. MAHIEU, Nature [London] **180**, 1068 [1957]; Bull. Soc. chim. belges **67**, 33 [1958]; h) G. CHILTZ, S. DUSOLEIL, P. GOLDFINGER, A. M. MAHIEU, G. MARTENS und D. VAN DER AUWERA, Bull. Soc. chim. belges **68**, 5 [1959].

<sup>3)</sup> S. DUSOLEIL, P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, G. MARTENS, S. SMOES, Frau A. M. MAHIEU-VAN DER AUWERA und D. VAN DER AUWERA, Final Technical Report [1959], U. S. Department of Army, European Office, Contract No. DA-91-591-EUC-994-01-1118-59.

<sup>4)</sup> P. GOLDFINGER, M. JEUNEHOMME und G. MARTENS, J. chem. Physics **28**, 456 [1958]; P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, G. MARTENS und S. SMOES, in Vorbereitung.

eichten Thermoelementen gemessen und auf  $0.1^\circ$  konstant gehalten wird. Korrekturen für den DRAPER-Effekt werden, wie kürzlich beschrieben, durchgeführt<sup>5)</sup>.

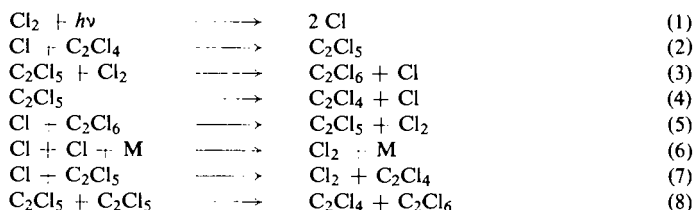
Die *Reinigung der Substanzen* ist früher beschrieben worden. Die Reinheitskontrolle wird massenspektroskopisch und gaschromatographisch mit einer Empfindlichkeit von besser als  $10^{-2}\%$  durchgeführt. In dieser Größenordnung sind Verunreinigungen abwesend; eine solche mit Sauerstoff liegt um wenigstens eine Zehnerpotenz niedriger.

Die Reaktion wird mit einem Pyrexmembranmanometer und einer Sekundärelektronenbeschleuniger-Photozelle gemessen; die Empfindlichkeit ist etwas besser als 0.1 Torr Gesamt- oder Chlorpartialdruck. Die gemessenen Konzentrationen werden als Funktion der Zeit aufgetragen und die Geschwindigkeiten graphisch bestimmt. Die Anfangsgeschwindigkeit wird in dieser Weise direkt bestimmt, außerdem mit Hilfe der VAN'T HOFFSchen logarithmischen Methode, durch Extrapolation, erhalten. Die Werte zeigen maximale Abweichungen von 2 bis 3%. Die so ermittelte Reaktionsordnung stimmt wenigstens auf 0.1 Einheiten mit der aus dem Reaktionsschema folgenden überein, sowohl für zeitlich konstante, wie auch für zeitlich veränderliche Reaktionsordnungen. Dies gilt nicht für Fälle von sehr komplizierten Reaktionsordnungen, die rechnerisch schwer auswertbar sind; sie werden weiter unten noch diskutiert.

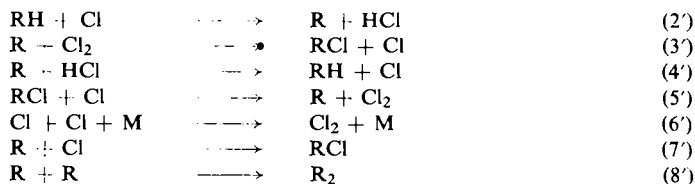
Wenn nicht anders vermerkt, sind im Text und in den Tabellen Konzentrationen in Mol · Liter<sup>-1</sup>, Lichtintensitäten in Einstein · Liter<sup>-1</sup> · Sek.<sup>-1</sup>, Geschwindigkeiten in Mol · Liter<sup>-1</sup> · Sek.<sup>-1</sup> und Geschwindigkeitskonstanten in entsprechenden Einheiten angegeben. In den Formeln und Abbildungen sind Konzentrationen in Mol · Liter<sup>-1</sup> mit  $[Cl_2]$ ,  $[C_2Cl_4]$  usw., Partialdrucke in Torr mit  $p_{Cl_2}$ ,  $p_{C_2Cl_4}$  usw. bezeichnet.

#### KINETISCHE BETRACHTUNGEN

Die Photochlorierung des Tetrachloräthylens wird durch die folgenden Reaktionsschritte vollständig beschrieben<sup>2c)</sup>:



Es gibt gute Gründe für die Annahme, daß dieses Schema allgemeingültig ist, d. h. in analoger Weise für alle Chlor-(Brom- oder Fluor-)Additionsreaktionen zutrifft, und daß für Substitutionsreaktionen, sofern nur die Substitution eines H-Atoms ins Auge gefaßt wird, der Mechanismus



gilt.

<sup>5)</sup> J. DRAPER, Philos. Mag. **25**, 1 [1844]; **26**, 476 [1845]; P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, A. M. MAHIEU-VAN DER AUWERA und D. VAN DER AUWERA, J. physic. Chem. **64**, 468 [1960].

Früher <sup>2e)</sup> wurde gezeigt, daß für diese Systeme die sog. Stationaritätshypothese angewandt werden kann. Dann ergibt sich in einem Gemisch für unsere beiden Meßgrößen, die zeitliche Änderung des Gesamtdruckes

$$v_A^* = -dp/dt = I_a^{1/2} k_3 [Cl_2] [k_t + k_t'(\alpha/\beta)^2 + k_t^m(\alpha/\beta)]^{-1/2} \quad (I)$$

und die zeitliche Änderung des Chlorpartialdruckes

$$v_A^* + v_B^* = -d[Cl_2]/dt = I_a^{1/2} k_3 [Cl_2] (1 + \Phi) [k_t + k_t'(\alpha/\beta)^2 + k_t^m(\alpha/\beta)]^{-1/2} \quad (II)$$

Von Interesse ist ferner die Größe

$$(v_A^* + v_B^*)/v_A = \frac{1 + \Phi}{[1 + (k_3^2/k_t)(k_t'/k_3^2)\Phi^2 + (k_3/k_t)(k_t^m/k_3)\Phi]^{1/2}} \quad (III)$$

In den Gleichungen bedeuten

$$\alpha = [Cl]/[C_2Cl_5] = (k_3[Cl_2] + k_4)/k_2[C_2Cl_4]$$

$$\beta = [Cl]/[R] = k_3'[Cl_2]/k_2'[RH]$$

$k_t = k_7\alpha + k_8$ ;  $k_t' = k_7'\alpha + k_8'$ ;  $k_t^m$  ist die Geschwindigkeitskonstante, die sich auf die gemischte Kettenabbruchreaktion



bezieht.

$\Phi$  ist die relative Wahrscheinlichkeit, mit der ein kettenfortpflanzendes Radikal gebildet wird:

$$\Phi = \Phi_B/\Phi_A = v_B^*/v_A^* = (\alpha/\beta)(k_3'/k_3) = (k_2'[RH]/k_2[C_2Cl_4])(1 + k_4/k_3[Cl_2]) \quad (IV)$$

In der Ableitung der Gleichungen wurden die Reaktionen (4'), (5), (5') und (6) aus Gründen, die in früheren Arbeiten <sup>2)</sup> ausführlich behandelt sind, vernachlässigt.

Die kinetische Gültigkeit der Gl. (IV), die vor nahezu 10 Jahren vorgeschlagen wurde <sup>2a)</sup>, ist jetzt an einem ausführlichen Experimentalmaterial nachgewiesen worden <sup>3,4)</sup>.

Falls überwiegend die Radikal-Radikalreaktion vom Typus (8) oder (8') zum Kettenabbruch führt, gilt

$$k_t^m = (k_t k_t')^{1/2} (\sigma_A + \sigma_B)^2 (M_A + M_B)^{1/2} / 8^{1/2} \sigma_A \sigma_B (M_A M_B)^{1/4} \approx 2 (k_t k_t')^{1/2} \quad (V)$$

wie man leicht aus der einfachen Stoßtheorie chemischer Reaktionen oder aus der sog. Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten kann; im letzteren Falle wird angenommen, daß sich die Schwingungszustandssummen gegenseitig aufheben.  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  bedeuten die Stoßdurchmesser,  $M_A$  und  $M_B$  die Molekulargewichte der Reaktionspartner, bzw.  $M\sigma^2$  die entsprechenden Trägheitsmomente. Man sieht leicht, daß das Näherungszeichen  $\approx$  gilt, solange  $\sigma_A/\sigma_B$  nicht einen unwahrscheinlich von der Einheit abweichenden Wert hat <sup>6)</sup>. Dann kann man (I) vereinfachen und erhält

$$[Cl_2]/v_A^* = k_t^{1/2}/I_a^{1/2} k_3 + \Phi k_t'^{1/2}/I_a^{1/2} k_3' \quad (VI)$$

oder

$$\tau_A^* \Phi_A = \tau_A \Phi_A + \tau_B \Phi_B \quad (VII)$$

<sup>6)</sup> A. F. TROTMAN-DICKENSON, Ann. Rep. Prog. in Chem. **55**, 36 [1959]; Ann. Rev. Phys. Chem. **10**, 53 [1959], gibt nur die Näherungsformel an.

$\tau$  können wir als Reaktionszeit bezeichnen; es bedeutet die Zeit, in der die Konzentration auf den  $e$ -ten Teil fallen würde, wenn  $I_a$  und  $k_t$  konstant gehalten wären.  $\tau_A$  und  $\tau_B$  sind Eigenschaften der einzelnen Reagenzien A und B und sind vom zweiten Reagenz unabhängig.  $\Phi$  kann aus der Konkurrenz von A und B bestimmt werden; es ist aber der Quotient von Geschwindigkeitskonstanten, die ebenfalls für die einzelnen Reagenzien charakteristisch sind (Gl. IV), und kann demzufolge im Prinzip ebenfalls an den einzelnen Reagenzien gemessen werden. Ein von uns angewandtes Verfahren<sup>3,4)</sup> besteht in der Messung der Konkurrenz von A und C einerseits und von B und C andererseits um eine dritte Substanz X.

Das Produkt Reaktionszeit mal Radikalbildungsgeschwindigkeit einer Substanz in einem Gemisch ist somit gleich der Summe der entsprechenden Produkte für die Komponenten des Gemisches.

Mit der Näherung (V) erhalten wir aus (III)

$$(v_A^* + v_B^*)/v_A = (1 + \Phi)/(1 + \Phi v_A/v_B) \quad (\text{VIII})$$

Für mehrere Komponenten ist

$$\frac{(v_A^* + v_B^* + v_C^* + \dots)}{v_A} = \frac{1 + \Phi_B/\Phi_A + \Phi_C/\Phi_A + \dots}{[1 + (\Phi_B v_A/\Phi_A v_B)^2 + (\Phi_C v_A/\Phi_A v_C)^2 + \dots]^{1/2}} \quad (\text{IX})$$

eine zufriedenstellende Näherung.

## ERGEBNISSE

### 1. Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen

Tab. 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten (Aktivierungsenergien  $E$  und Aktionskonstanten  $A$ ) der möglichen Elementarreaktionen. Einige Daten stammen aus der Literatur. Der größte Teil wurde (vgl. Bemerkungen der Tab.) aus neuen Messungen und aus der Diskussion älterer Angaben gewonnen. Wir stellen diese Tabelle zur Erleichterung der Darstellung an den Anfang der Ergebnisse, obwohl sie sich zum großen Teil auf die weiter unten folgenden Versuche gründet.

**Chlorierte Methanderivate:** Ältere Messungen<sup>2a)</sup> an Chloroform wurden wiederholt und genauere Werte  $\log k_3/k_8^{1/2} = -1310/T + 4.3$  sowie  $1/2 \log k_2 k_3/k_7 = -1020/T + 4.0$  abgeleitet; ferner ist  $k_2$  bekannt<sup>1,3,4)</sup>. Für  $k_7$  ist in einer Reihe von Fällen  $10^{11.3 \pm 0.3}$  gefunden worden. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten können wir dann alle Konstanten für  $\text{CHCl}_3$  berechnen. Für die drei anderen Derivate haben wir, wie weiter unten beschrieben, folgende Werte gemessen:

|                   | $\text{CH}_4$    | $\text{CH}_3\text{Cl}$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
|-------------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| $k_2 k_3/k_7$     | $5.4 \cdot 10^4$ | $2.7 \cdot 10^5$       | $6 \cdot 10^5$           |
| $k_7 k_3/k_8 k_2$ | 30               | 6                      | 2.6                      |
| $T^\circ\text{K}$ | 303              | 388                    | 472                      |
|                   |                  |                        | 388                      |

Da  $k_2$  in allen Fällen bekannt ist<sup>3,4)</sup>, berechnen wir so die  $k_8$ -Werte; die gute Übereinstimmung für  $\text{CH}_4$ <sup>7)</sup> und der monotone Anstieg der Werte von  $\text{CHCl}_3$  zu  $\text{CH}_4$

<sup>7)</sup> R. GOMER und G. B. KISTIAKOWSKY, J. chem. Physics **19**, 85 [1951]; G. B. KISTIAKOWSKY, E. K. ROBERTS, ebenda **21**, 1637 [1953]; P. B. AYSOUGH, ebenda **24**, 944 [1956].

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten elementarer Atom- und Radikalreaktionen

## a) Chlorierte Methanderivate

| Reaktion                         | R'H =          | CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> Cl | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | CHCl <sub>3</sub> |
|----------------------------------|----------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|
|                                  |                | E               | E                  | E                               | E                 |
| Cl + R'H → R' + HCl              | k <sub>2</sub> | 3.9*)           | 3.1*)              | 3.1*)                           | 3.3*)             |
| R' + Cl <sub>2</sub> → R'Cl + Cl | k <sub>3</sub> | 2.3             | 3.0                | 4                               | 6                 |
| R' + HCl → R'H + Cl              | k <sub>4</sub> | 5.0             | 7.8                | 11.0                            | 13.3              |
| R'Cl + Cl → R' + Cl <sub>2</sub> | k <sub>5</sub> | 24.8            | 23.1               | 21.2                            | 19.1              |
| R' + Cl → R'Cl                   | k <sub>7</sub> | 0               | 11.6               | 0                               | 0                 |
| R' + R' → R'R'                   | k <sub>8</sub> | 0               | 10.5**)            | 0                               | 0                 |
|                                  |                |                 | log A              | log A                           | log A             |
|                                  |                |                 | 11.1               | 10.7                            | 10.6              |
|                                  |                |                 | 9.9                | 9.6                             | 9.0               |
|                                  |                |                 | 9.4                | 9.3                             | 9.2               |
|                                  |                |                 | 11                 | 11                              | 11                |
|                                  |                |                 | 11.4               | 11.35                           | 11.35             |
|                                  |                |                 | 9.6                | 9.4                             | 8.8               |

## b) Chlorierte Äthylenderivate

| Reaktion                                      | R =  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> |
|---|------|-------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|
| Cl + R → RCl(R')                              | 0    | 10.2                          | 0                                | 1.6**)  | 0                               | 0*)                            |
| R' + Cl <sub>2</sub> → R'Cl <sub>2</sub> + Cl | 1.0  | 9.4                           | 1.0                              | 3.1   | 5.2**)                          | 5.4*)                          |
| R' → R + Cl                                   | 23.9 | (13)                          | 23.8                             | (13)  | 17.7                            | 12.2 (?)                       |
| RCl <sub>2</sub> + Cl → R' + Cl <sub>2</sub>  | 20.2 | 11                            | 18.7                             | 11  | 21.5                            | 11.6                           |
| R' + Cl → R'Cl                                | 0    | 11.3                          | 0                                | 11.3  | 0                               | 0*)                            |
| R' + R' → R + R'Cl <sub>2</sub> (R'R')        | 0    | 10.1                          | 0                                | 10  | 0.5**)                          | 0*)                            |
|   |      |                               |                                  |   | 9.56                            | 8.66                           |

## c) Chlorierte Äthanderivate

| Reaktion                         | R'H =   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> |
|----------------------------------|---------|-------------------------------|----------------------------------|---|---|---------------------------------|
| Cl + R'H → R' + HCl              | 1.0**)  | 11.0                          | 3.4**)                           | 3.3   | 10.8  | 3.3*)                           |
| R' + Cl <sub>2</sub> → R'Cl + Cl | 1.0 (?) | 10.1                          | 1.0                              | 9.4   | 3.1   | 5.4*)                           |
| R' + HCl → R'H + Cl              | 8.1     | 9.6                           | 11.5                             | 9.7   | 11.9  | 10.6*)                          |
| R'Cl + Cl → R' + Cl <sub>2</sub> | 21.1    | 11                            | 20.2                             | 11  | 19.3  | 19.5*)                          |
| R' + Cl → R'Cl                   | 0       | 11.3                          | 0                                | 11.3  | 0   | 0*)                             |
| R' + R' → R'R'(R + R'Cl)         | 0       | 10.5**)                       | 0                                | 10.1  | 0   | 0*)                             |
|                                  |         |                               |                                  |   | 10  | 8.66                            |

Ältere Messungen aus diesem Laboratorium sind mit \*) aus anderen Laboratorien mit \*\*) bezeichnet.

scheint die Richtigkeit dieser Schätzung zu bekräftigen: setzen wir nun eine frühere Schätzung für  $\log A_5$  ein, so erhalten wir  $k_3$  und  $\log A_3$  aus der Entropieänderung  $k_3/k_5$ . Aus der Gleichgewichtskonstanten erhält man dann  $k_4$ . Auch hier finden wir, daß das Ergebnis mit bekannten experimentellen Daten ausgezeichnet übereinstimmt<sup>8)</sup>.

**Chlorierte Äthylenderivate:** Für  $C_2Cl_4$  haben wir alle Konstanten früher gemessen<sup>3,4,9)</sup>, für  $C_2HCl_3$  haben F. S. DANTON, D. A. LOMAX und M. WESTON<sup>10)</sup>  $k_3$  und  $k_8$  bestimmt; weitere Messungen unseres Laboratoriums<sup>3)</sup> erlauben recht zuverlässige Angaben über die anderen Reaktionskonstanten dieser Substanz. Nehmen wir nun einen monotonen Anstieg von  $k_8$  in der Reihe bis zur bekannten Rekombinationsgeschwindigkeit der Äthylradikale<sup>11)</sup> an, ferner die schon erwähnten Schätzungen für  $k_7$  und  $\log A_5$  und die berechneten Gleichgewichtskonstanten der Prozesse  $k_3/k_5$  und  $k_2/k_4$ , so können wir diese Tabelle weiter vervollständigen. Eine wertvolle Zusammenstellung bekannter Aktivierungswärmen und Quantenausbeuten der Chlorierungsreaktionen von Äthylenderivaten hat S. HIRST<sup>12)</sup> kürzlich vorgenommen. Dies gestattet, die übrigen in dieser Tabelle aufgeführten Werte zu berechnen und zu überprüfen. Auch weitere Kontrollen sind noch möglich, so ergibt sich z. B. für die Geschwindigkeitsgleichung der Äthylenchlorierung bei etwa 400° K  $I_a^{1/2} k_3 [Cl_2] (k_8 \dots k_7 k_3 [Cl_2] / k_2 [C_2H_4])^{-1/2}$ , wo beide Glieder in der Klammer von gleicher Größenordnung sind, im Einklang mit experimentellen Ergebnissen von F. S. DANTON und Mitarbb.<sup>13)</sup> und im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Chlorierung von  $C_2Cl_4$  und  $C_2HCl_3$ .

**Chlorierte Äthanderivate:** Man sieht leicht, daß eine Reihe von Konstanten einfach aus der Tabelle der Äthylenderivate übertragen sind.  $k_2$  ist früher<sup>1)</sup> für  $C_2H_6$  und  $C_2H_5Cl$ ,  $k_8$  für  $C_2H_6$ <sup>11)</sup> bestimmt worden. Die anderen Konstanten werden nach dem gleichen Verfahren wie in den obenstehenden Tabellen erhalten.

## 2. Chlorierung von Gemischen von $C_2Cl_4$ mit $CH_4$ , $CH_3Cl$ , $CH_2Cl_2$ oder $CHCl_3$

Aus Gl. (III) oder (IX) erkennt man, daß für den Verlauf dieser Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten der reinen Komponenten und die  $\Phi$ -Werte ausschlaggebend sind. Aus Tab. 1 oder aus den weiter unten dargestellten Versuchen ergibt sich je nach der Temperatur etwa

$$v_{C_2Cl_4} : v_{CHCl_3} : v_{CH_2Cl_2} : v_{CH_3Cl} : v_{CH_4} = 1 : 1 : 10 : 40 : 65 \quad (\text{s. Abbild. 5, 7 und 8}) \quad (X)$$

ferner  $\Phi \approx (B/A)(1 + k_4/k_3[Cl_2])$ . Demzufolge ist  $\tau_{C_2Cl_4}^* \approx \tau_{C_2Cl_4}$  und  $\tau_B = \Phi \tau_{C_2Cl_4}$  für  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$  und  $CH_2Cl_2$ , solange diese drei Substanzen in vergleichbarer Konzentration (4:1 bis 1:4) dem Tetrachloräthylen zugefügt werden. Gl. (I) ergibt dann

$$v_{C_2Cl_4}^* = v_{C_2Cl_4} = I_a^{1/2} k_3 [Cl_2] / k_t^{1/2} \quad (XI)$$

Früher wurde gezeigt<sup>3,9)</sup>, daß für  $C_2Cl_4$  gilt:  $k_t = k_7 k_4 / k_2 [C_2Cl_4] + k_8$ ; genaue Werte der Konstanten wurden gemessen. Wir erwarten also, daß

$$v_{C_2Cl_4}^* (1 + a/[C_2Cl_4])^{1/2} / I_a^{1/2} [Cl_2] = k_3 / k_8^{1/2} \quad (XII)$$

<sup>8)</sup> R. J. CVETANOVIĆ und E. W. R. STEACIE, Canad. J. Chem. **31**, 159 [1953].

<sup>9)</sup> D. VAN DER AUWERA, Dissertat. Univ. Bruxelles 1959.

<sup>10)</sup> Trans. Faraday Soc. **53**, 460 [1957].

<sup>11)</sup> K. J. IVIN und E. W. R. STEACIE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **208**, 25 [1951].

<sup>12)</sup> Dissertat. Univ. Leeds 1959. <sup>13)</sup> Private Mitteilung.

In Abbild. 1 sind einerseits die an Gemischen mit  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemessenen Werte der linken Seite der Gl. (XII), andererseits die früher von VAN DER AUWERA<sup>9)</sup> an reinem  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  gemessenen Werte von  $k_3/k_8^{1/2}$  logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen. Man sieht, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Photochlorierung von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  durch den Zusatz nicht beeinflußt wird. Die Reaktion der drei Substanzen wird dagegen von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  stark inhibiert. Eine ausführliche Versuchsreihe am Gemisch  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$  geben wir in den Abbild. 2 und 3 wieder.

Die kinetische Darstellung ergibt sich aus (II):

$$I_a[\text{Cl}_2]^2/v_{\text{CH}_3\text{Cl}}^2 = k'_1/k'_3 + (k_t^m/k_3k'_3)(k_2/k'_2)[\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}](1 + k_4/k_3[\text{Cl}_2]) + (k_8/k_3^2)(k_2/k'_2)^2\{(1 + k_4/k_3[\text{Cl}_2])^{-1}[\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}]\}^2(1 + a/[\text{C}_2\text{Cl}_4]) \quad (\text{XIII})$$

wo  $a = k_7k_4/k_2k_8$ . Tragen wir nun  $\log([\text{Cl}_2]^3/v_{\text{CH}_3\text{Cl}}^2)$  als Funktion von  $\log([\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}]^2(1 + k_4/k_3[\text{Cl}_2])^{-2})$  auf, so zeigt sich folgendes: a) für  $[\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}] < 0.01$  ist die Reaktion praktisch nullter Ordnung in bezug auf  $[\text{C}_2\text{Cl}_4]$ ; b) für  $0.02 < [\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}] < 0.10$  ist die Reaktionsordnung  $-1/2$  in bezug auf  $[\text{C}_2\text{Cl}_4]$  und  $+1/2$  in bezug auf  $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ ; c) für  $[\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}] > 0.25$  ist die Reaktionsordnung entsprechend  $-1$  und  $+1$ . Das Ergebnis bestätigt also die Gl. (XIII) und ist in dieser Darstellung recht übersichtlich, da die Konstanten der drei Glieder dieser Gleichung von sehr verschiedener Größenordnung sind. Es sei noch bemerkt, daß für hohe Werte des Verhältnisses  $[\text{C}_2\text{Cl}_4]/[\text{CH}_3\text{Cl}]$  aus dem schon oben erwähnten Grunde das Korrekturglied  $(1 + a/[\text{C}_2\text{Cl}_4])$  nach Gl. (XII) eingeführt wird.

Die horizontale Asymptote der Abbild. 2 stimmt mit dem an reinem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gemessenen Wert  $I_a[\text{Cl}_2]^2/v_{\text{CH}_3\text{Cl}}^2$  überein. Aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden mit der Steigung  $1/2$  erhält man  $k_t^m/k_3k'_3 = 4 \cdot 10^{-4}$ ; aus der Geraden mit der Steigung 1 erhält man  $k_8/k_3^2$  im Einklang mit Abbild. 1. Zur Berechnung werden die früher (s. Tab. 1) bestimmten Werte von  $k_2/k'_2$  verwandt. Aus Tab. 1 entnehmen wir ferner  $k'_3/k_8^{1/2} = 1250$  bei  $388.5^\circ\text{K}$  und erhalten so  $k_t^m = 4.5 (k_8k_8')^{1/2}$ , wo  $k_t^m$  sich auf die Reaktion  $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{Cl}_5 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_4$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{Cl}_5$  bezieht.

Die Photochlorierung des Gemisches  $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{Cl}_4$  wurde früher beschrieben<sup>2g)</sup>. Wie schon erwähnt, inhibieren sich die zwei Substanzen gegenseitig, d. h. man beobachtet das mittlere Glied der Gl. (XIII) mit der Reaktionsordnung  $\pm 1/2$ . Die Ergebnisse werden durch die Gleichungen

$$\log k_3k'_3/k_t^m = -2440/T + 7.5$$

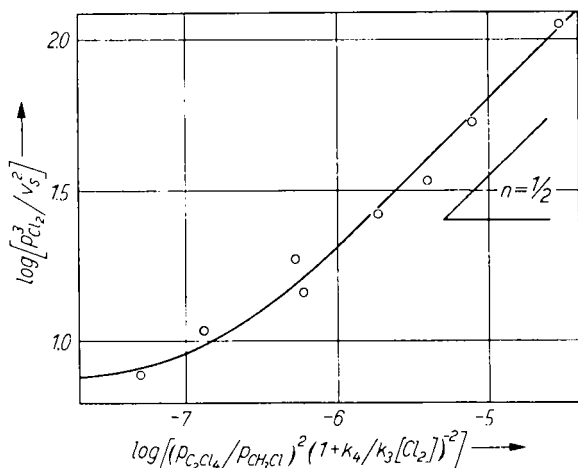
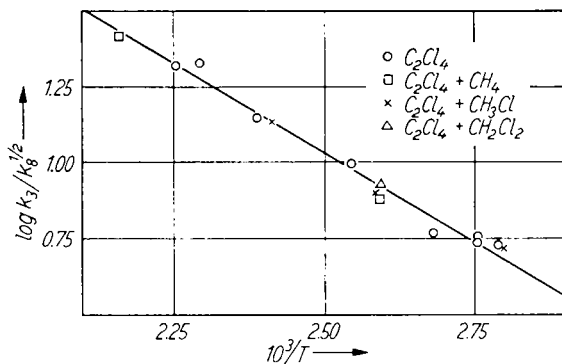
$$\log k'_3/k_8^{1/2} = -1310/T + 4.3 \quad (\text{s. Tab. 1})$$

$$\log k_3/k_8^{1/2} = -1177/T + 3.98^g)$$

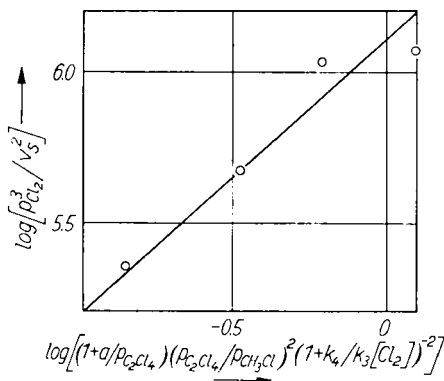
dargestellt und ergeben  $k_t^m = 5(k_8k_8')^{1/2}$ . Berücksichtigt man die experimentellen Fehler, so muß man sowohl für die Reaktion des  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot$ , wie auch des  $\text{CCl}_3$ -Radikals mit  $\text{C}_2\text{Cl}_5$  folgern, daß Gl. (XIII) im wesentlichen bestätigt ist; wahrscheinlich ist, wie für Radikale sehr verschiedener Masse zu erwarten,  $k_t^m/(k_3k_3')^{1/2} > 2$  und  $\sigma_A/\sigma_B \neq 1$ . Man kann jedoch auf dieser Grundlage keine Aussagen über den genauen Wert des Verhältnisses  $\sigma_A/\sigma_B$  machen.



Abbild. 1. Vergleich der Photochlorierungsgeschwindigkeit von reinem  $C_2Cl_4$  und von  $C_2Cl_4$  im Gemisch mit  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  (vgl. Gl. (XI) und (XII)).  
 $I_0$  von  $1.5$  bis  $3 \cdot 10^{-8}$  Einstein · Liter $^{-1}$  Sek. $^{-1}$ ;  $p_{Cl_2}$  30–200;  
 $p_{C_2Cl_4}$  20–100;  
 $p_{RH}$  20–100 Torr



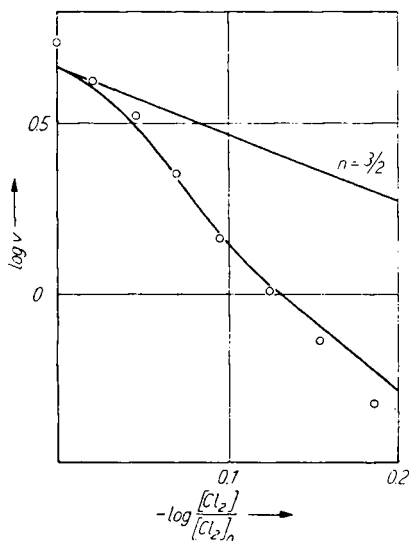
Abbild. 2. Inhibition der Photochlorierung von  $CH_3Cl$  durch  $C_2Cl_4$ . Die Neigung der Geraden gibt die Reaktionsordnung in bezug auf  $[(C_2Cl_4)/(CH_3Cl)](1 + k_4/k_3[Cl_2])^{-1}$  an. Aus den Ordinatenabschnitten am Abszissennullpunkt erhält man die Geschwindigkeitskonstanten der Gl. (XIII).  $I_0 = 1.5 \cdot 10^{-8}$ ;  $p_{Cl_2}$  30;  $p_{C_2Cl_4}$  1–8;  $p_{CH_3Cl}$  100–350 Torr;  $T = 388.5^\circ K$ ;  $(1 + k_4/k_3[Cl_2]) = 15$ ;  $v_s$  in Torr · Min. $^{-1}$



Abbild. 3. s. Abbild. 2.  
 $I_0 = 3.3 \cdot 10^{-8}$ ;  $p_{Cl_2}$  160;  
 $p_{C_2Cl_4}$  60–180;  
 $p_{CH_3Cl}$  45 Torr;  
 $T = 388.5^\circ K$ ;  
 $(1 + k_4/k_3[Cl_2]) = 3.5$

3. Photochlorierung von  $\text{CH}_4$ 

Abbild. 4 zeigt den typischen Verlauf der Photochlorierung von  $\text{CH}_4$ . Für ungefähr gleiche Konzentrationen der Reagenzien würde man aus einer Gleichung der Form (XI), die auch für  $\text{CHCl}_3$  gilt, eine Reaktionsordnung  $n = 3/2$  erwarten. Tatsächlich findet man einen scheinbaren Wert von etwa 5 bis 6. Es tritt also eine starke Autoinhibition auf. Diese läßt sich nicht durch eine der Rückreaktionen (4') oder (5') erklären, wie man leicht unter Berücksichtigung der Resultate von CVETANOVIĆ und STEACIE<sup>8)</sup> abschätzen kann (s. a. Tab. 1).



Abbild. 4

Photochlorierungsgeschwindigkeit von  $\text{CH}_4$ , logarithmisch gegen den Logarithmus der Konzentrationsänderung im Verlauf eines Versuches aufgetragen.  $I_0 = 7.5 \cdot 10^{-9}$ . Die Neigung gibt die scheinbare Reaktionsordnung; die mit  $n = 3/2$  bezeichnete Gerade entspricht der Reaktion, die durch Produkte nicht inhibiert wäre.  $v$  in Torr·Minute<sup>-1</sup>;  $T = 303^\circ\text{K}$ ;  $p_{\text{Cl}_2}$  20.2 Torr;  $p_{\text{CH}_4}$  19.2 Torr. Die mit den Meßpunkten übereinstimmende Kurve ist mittels Gl. (IX) aus den Werten von Tab. I berechnet

Es gelingt dagegen, mit Hilfe von Gl. (IX) von Punkt zu Punkt aus dem gemessenen Chlorverbrauch die Konzentration von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  zu berechnen und daraus die Geschwindigkeit zu ermitteln. Abbild. 4 zeigt die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der auf diese Weise berechneten und der gemessenen Geschwindigkeit. Dies gestattet eine rationelle Extrapolation der Anfangsgeschwindigkeiten, während in früheren Arbeiten<sup>14)</sup> häufig Methoden verwandt wurden, die einer Integrationsmethode äquivalent sind und natürlich keinen Sinn haben, wenn die Änderung der Geschwindigkeit im Verlauf der Reaktion nicht bekannt ist. Man kann nun auf Grund der Gleichung

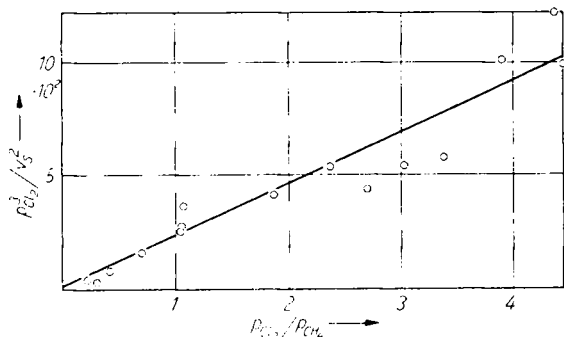
$$I_a[\text{Cl}_2]^2/v^2 = (k_7/k_3k_2)([\text{Cl}_2]/[\text{CH}_4]) + k_8/k_3^2 \quad (\text{XIV})$$

in der  $v$  die Anfangsgeschwindigkeit  $-d[\text{Cl}_2]/dt$  bedeutet, das linke Glied als Funktion von  $[\text{Cl}_2]/[\text{CH}_4]$  auftragen (Abbild. 5) und aus der Neigung  $k_7/k_3k_2$ , aus dem Achsenabschnitt  $k_8/k_3^2$  bestimmen. Infolge des komplizierten Verlaufs der Geschwindigkeit läßt sich natürlich kein Anspruch auf hohe Genauigkeit erheben. Versuche bei ver-

<sup>14)</sup> Vgl. z. B. M. RITCHIE und W. I. H. WINNING, J. chem. Soc. [London] 1950, 3583.

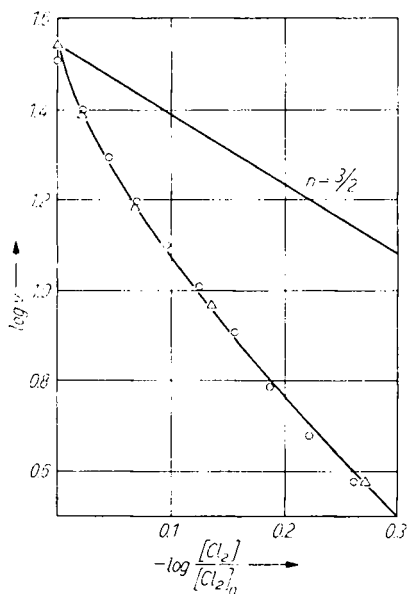
schiedenen Temperaturen streuen gleichfalls zu stark, um genaue Werte der Aktivierungsenergie zu bestimmen.

Abbild. 5. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_7/k_3k_2 = 1.85 \cdot 10^{-5}$  und  $k_8/k_3^2 = 0.63 \cdot 10^{-6}$  der Photochlorierung von  $\text{CH}_4$ , entsprechend der Radikal-Atom( $\text{CH}_3 + \text{Cl}$ )- und der Radikal-Radikal( $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ )-Kettenabbruchreaktion;  $I_0 = 7.5 \cdot 10^{-9}$ ;  $p_{\text{Cl}_2}$  20–90;  $p_{\text{CH}_4}$  20–90 Torr;  $T = 303^\circ\text{K}$



Statt dessen haben wir diese Größen nach der in Tab. 1 angegebenen Weise berechnet. Da  $k_2$  und  $k_8$  bekannt sind, erhalten wir  $k_3$  und  $k_7$ . Unter der Annahme  $\log A_5 = 11$  berechnen wir aus der Gleichgewichtskonstanten  $A_3$  und dann aus  $k_3$  die Aktivierungsenergie. Bei einem solch komplizierten Mechanismus führen direkte Messungen des Temperaturkoeffizienten nicht zu kleineren Fehlern.

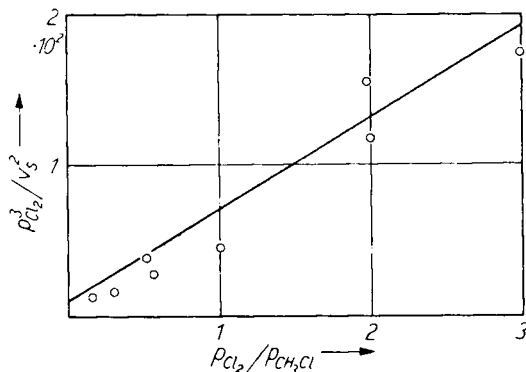
Im Falle der Photochlorierung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  finden wir einen ähnlichen Verlauf. Für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  schien es uns lohnend, die Konzentration der Reaktionsprodukte für einige Punkte gaschromatographisch und massenspektrometrisch zu messen und die Rechnung wie beim  $\text{CH}_4$ , hier aber auf Grund der analytischen Daten,



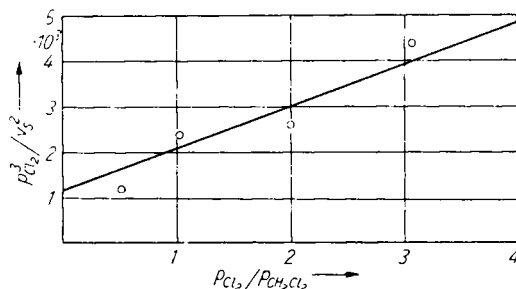
Abbild. 6

Photochlorierungsgeschwindigkeit von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , aufgetragen wie in Abbild. 4.  
 $I_0 = 10^{-8}$ ;  $T = 389^\circ\text{K}$ ;  
 $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 30.3$  Torr;  
 $\Delta$  aus massenspektroskopischen und gaschromatographischen Messungen  
 berechnete Punkte

durchzuführen. Abbild. 6 zeigt das Ergebnis, die Abbild. 7 und 8 geben dann die Bestimmung der Parameter von Gl. (XIV) wieder.



Abbild. 7. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_7/k_3k_2 = 3.7 \cdot 10^{-6}$  und  $k_8/k_3^2 = 6 \cdot 10^{-7}$  der Photochlorierung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , entsprechend der Radikal-Atom( $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ )- und der Radikal-Radikal( $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$ )-Kettenabbruchreaktion;  $I_0 = 10^{-8}$ ;  $p_{\text{Cl}_2}$  15–60;  $p_{\text{CH}_3\text{Cl}}$  10–200 Torr;  $T = 388^\circ\text{K}$



Abbild. 8. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_7/k_3k_2 = 6.5 \cdot 10^{-5}$  und  $k_8/k_3^2 = 8 \cdot 10^{-5}$  der Photochlorierung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entsprechend der Radikal-Atom( $\text{CHCl}_2 + \text{Cl}$ )- und der Radikal-Radikal( $\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_2$ )-Kettenabbruchreaktion,  $I_0 = 0.7 - 3.3 \cdot 10^{-8}$ ;  $p_{\text{Cl}_2}$  30–60;  $p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  15–60 Torr;  $T = 388^\circ\text{K}$

Die Richtigkeit der Deutung als Inhibition durch Reaktionsprodukte wurde natürlich durch Zusatz der einzelnen Reagenzien sichergestellt<sup>15)</sup>.

Die Anpassung der Kurven der Abbild. 4 und 6 an die experimentellen Werte ist recht empfindlich in bezug auf die Wahl der Verhältnisse  $v_A:v_B:v_C$  usw. Dadurch gestattet dieses Verfahren eine gute Anpassung der  $E$ - und  $\log A$ -Werte der Tabelle 1.

#### DISKUSSION

Das Ergebnis dieser Arbeit ist von zweierlei Natur.

1. Formal reaktionskinetisch erweist es sich, daß das vorgeschlagene Schema die Photochlorierung aller dieser Substanzen recht detailliert beschreibt. Es gibt keinerlei Andeutung, daß etwa andere Teilreaktionen<sup>16)</sup> geschwindigkeitsbestimmend wären

<sup>15)</sup> L. MEYERS, R. ECKLING und G. RAUSCH DE TRAUBENBERG, Mémoires de Licence, Bruxelles 1960.

<sup>16)</sup> Eine in bezug auf Kettenabbruch bei  $\text{CH}_3\text{Cl}$  etwas verschiedene Ansicht vertritt J. D. LE ROY, Tagung des Canadian Inst. of Chemistry, Juni 1960.

oder in nennenswerter Menge (Größenordnung Prozente) zu Nebenprodukten führen würden. Die innere Konsistenz der Daten der Tabelle 1 scheint auszuschließen, daß Kettenabbruchreaktionen mit Verunreinigungen oder mit der Wand von Bedeutung wären, obwohl die Kettenlänge von etwa 300 bei  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  bis 100000 bei  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  steigt<sup>17)</sup>.

Methodisch wichtig erscheint uns die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeiten. Wählt man die Anfangszeit oder den Anfangsumsatz zu klein, so begeht man, abgesehen von analytischen Fehlern oder Schwierigkeiten, prinzipielle Fehler. Wir haben vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß die sog. Stationaritätshypothese eine Näherungsrechnung ist<sup>2e)</sup> und daß der durch ihre Verwendung begangene Fehler etwa nach 4 bis 6 Kettenlebensdauern unter 1% fällt. Man berechnet dann den Umsatz für diese Dauer als  $4\text{--}6$  mal  $(k_2k_3)^{1/2}/k_7$  oder  $k_3/k_8$ , je nachdem die Atom-Radikal- oder die Radikal-Radikal-Kettenabbruchreaktion überwiegt. Der Umsatz, nach dem man also korrekt messen darf, ist für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  0.5, 0.3, 0.1 und 0.03%. Je nach den Versuchsbedingungen lagert sich über diese Induktionsperiode eine etwas kürzere oder längere Induktionsperiode des DRAPER-Effekts<sup>5)</sup>, die bis etwa 5% Umsatz dauern kann. Andererseits zeigen die Abbild. 4 und 6, daß bei der Photochlorierung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nach etwa 5% Umsatz durch die Inhibition der Produkte ebenfalls Fehler von etwa 10 Prozent in der Reaktionsgeschwindigkeitsmessung verursacht werden.

Eine korrekte Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nur möglich, wenn im Verlaufe *jedes* Einzelversuches bis zu einem erheblichen Umsatz die Reaktionsordnung einwandfrei gedeutet werden kann. Dies ist bei der Photochlorierung von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  bei niedriger Temperatur, bei  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  in einem großen Temperaturbereich der Fall. Die Verhältnisse sind noch zu meistern bei Geschwindigkeitsgleichungen der Form Gl. (XII). Bei so komplizierten Reaktionsgleichungen wie (VIII) bis (IX) können wir gar nicht hoffen, annähernd dieselbe Präzision zu erreichen wie in den oben genannten Fällen. Durch die verschiedenen Kontrollen, die wir bei der Zusammenstellung der Tabelle 1 ausgeführt haben, nehmen wir trotzdem an, daß die Fehler in den ungünstigsten Fällen im Frequenzfaktor kaum 0.5 log-Einheiten und in den Aktivierungsenergien höchstens 0.5 bis 0.75 kcal/Mol betragen können. Da in die Bestimmung von  $k_t^m$  drei Geschwindigkeitsmessungen eingehen, können die Versuchsfehler besonders für das System  $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{C}_2\text{Cl}_4$  leicht die Abweichung des gefundenen Wertes von der Erwartung  $k_t^m = 2(k_1k_1')^{1/2}$  erklären.

2. In bezug auf Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren gibt die Tabelle ein reichliches Material wieder. Es ist absichtlich nicht zwischen den Isomeren von  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  unterschieden worden; die Genauigkeit reicht dazu nicht aus. Man kann ohne weiteres eine Reihe von zuverlässigen Schätzungen für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  aus den Daten von  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  erhalten.

Auf die in engen Grenzen konstanten Werte der Frequenzfaktoren für Atom-abstraktionsreaktionen durch Atome und eine mögliche Erklärung ist schon früher

<sup>17)</sup> Um die etwa 60fache Geschwindigkeitssteigerung mit derselben Technik zu behandeln, wurde die Lichtintensität etwa 30fach reduziert. Dadurch steigt die Kettenlänge von 300 auf  $300 \cdot 60 \cdot \sqrt[3]{30} \approx 10^5$ .

hingewiesen worden<sup>4)</sup>. Es wird zweifellos an Hand des reichlicheren Materials interessant sein, diese Frage mehr ins einzelne zu verfolgen. Die Frequenzfaktoren der inversen Reaktionen zweiatomiges Molekül + Radikal ergeben sich aus den Entropieänderungen.

Auch bezüglich der Aktivierungsenergien der exothermen Reaktionen treten interessante Regelmäßigkeiten auf, auf die wir demnächst zurückzukommen hoffen.

Herrn Prof. A. F. TROTMAN-DICKENSON und Dr. J. KNOX (Edinburgh), Prof. F. S. DANTON und Dr. P. B. AYS COUGH (Leeds) sind wir für Bereitstellung unveröffentlichter Resultate und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet. Wir danken dem OFFICE, CHIEF OF RESEARCH AND DEVELOPMENT COMMAND, US DEPARTMENT OF ARMY, für Bereitstellung von Mitteln und verständnisvolle Unterstützung. Wir danken ferner dem CENTRE NATIONAL BELGE DE CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE und dem FONDS NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, die uns den Ankauf verschiedener Apparate ermöglicht haben.

Die Eine von uns (S. S.) dankt dem INSTITUT POUR L'ENCOURAGEMENT DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE DANS L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE (IRSIA) für ein Stipendium, das ihr die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

THEODOR WIELAND, BÄRBEL HEINKE und KJU HI SHIN<sup>1)</sup>

## Eine Umlagerungsreaktion von Pyruvyl-aminosäure-thiophenylestern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 13. Juli 1960)

*Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn in Freundschaft und Verehrung zum 60. Geburtstag*

N-Pyruvyl-aminosäure-thiophenylester (Ic) erleiden in Gegenwart von Basen eine Isomerisierung zu Derivaten des 2-Phenylmercapto-3,6-dioxo-morpholins (III). Die Konstitution dieser Umlagerungsprodukte konnte durch eine Abbaureaktion und vor allem durch Deutung der IR-Spektren sehr wahrscheinlich gemacht werden.

N-Pyruvyl-aminosäuren (Ia)<sup>2)</sup> haben wir aus ihren Benzylestern (Ib), die aus Aminosäure-benzylestern und Brenztraubensäure nach der Phosphoroxychlorid-Methode<sup>3)</sup> dargestellt werden können, durch hydrogenolytische Entbenzylierung erhalten<sup>4)</sup>. Da bei der katalytischen Hydrogenierung manche Seitenkette mit angegriffen werden kann oder, wie etwa beim Cystein, den Vorgang hemmt, versuchten wir, zum Schutz des Aminosäurecarboxyls die Thiophenylestergruppierung zu ver-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. K. H. SHIN, Univ. Frankfurt/M. 1960; D 30.

<sup>2)</sup> Bisher wurde nur mit racemischen Aminosäuren gearbeitet. Das Präfix DL- wird im folgenden überall weggelassen.

<sup>3)</sup> TH. WIELAND und B. HEINKE, Liebigs Ann. Chem. **599**, 70 [1956].

<sup>4)</sup> TH. WIELAND, K. H. SHIN und B. HEINKE, Chem. Ber. **91**, 483 [1958].