

210. Strahlungsschemie von Kohlenwasserstoffen

16. Mitteilung¹⁾

Benzol-Brombenzol

von Renato Siegrist und Tino Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH, Lausanne

(5. IX. 69)

Summary. The decrease of the concentration of bromobenzene and the formation of biphenyl and bromobiphenyl have been studied in the system benzene-bromobenzene under the influence of γ -rays. Bromobenzene is in competition with its own products for the reactive state of benzene or it can transfer its energy to its products. The rate of this transfer to decomposition is 74 l/Mol. With the help of additives it has been shown that they can act in two ways: firstly they compete with bromobenzene for an activated state of benzene in a reaction that does not depend on temperature. The nature of this activated state has not been determined. Secondly they scavenge phenyl radicals that have been formed in about 70% of the decomposed bromobenzene molecules. This yield depends slightly on temperature. The relative reactivities compared to bromobenzene for the first case and to benzene in the second have been determined as follows: naphthalene (0.6; 23); anthracene (5.8; 800); benzophenone (0.5; 17); cyclohexene (-; 20); N_2O (0.018; -); NO (1.7; 250); O_2 (-; 3400). Naphthalene in benzene is strongly decomposed in the presence of bromobenzene, but it also enhances the decomposition of the latter.

1. Einleitung. – Bis jetzt ist wenig über die Strahlungsschemie von Benzol-Brombenzol-Systemen publiziert worden. In der Literatur findet man Angaben über Bestrahlungen von reinem Brombenzol und von Systemen, in denen Brombenzol als Lösungsmittel verwendet wird [2] [3]. SWAN *et al.* [2] haben reines Brombenzol mit γ -Strahlen bestrahlt und neben Benzol und Bromwasserstoff als Hauptprodukte die drei isomeren Brombiphenyle gefunden. Ihre Verteilung ist dieselbe, die bei der Bestrahlung von Brombenzol-Dibenzoylperoxid-Gemischen beobachtet wird. Nur wurde hier die totale Ausbeute an Brombiphenyl durch den Zusatz von Dibenzoylperoxid erhöht. Die Autoren schlugen einen Radikalmechanismus vor. Danach sollte Brombenzol bei der γ -Radiolyse in Phenyl- und Brom-Radikale zerfallen, welche anschließend an das Lösungsmittel (Brombenzol) anlagerten. Ein kinetisches Schema konnte nicht aufgestellt werden. BÜHLER [4] zeigte, dass sich in ähnlichen Systemen das Halogenatom über einen charge-transfer-Komplex an das Benzol anlagert. Dieser Komplex besitzt eine Lebensdauer von einigen Mikrosekunden. Werden die Phenylradikale thermisch erzeugt, z. B. durch Pyrolyse von Dibenzoylperoxid in Brombenzol, so sind die Ausbeuten an Benzoësäure und Brombiphenyl hoch, jedoch wird kein Biphenyl gefunden [5]. SCHULTE-FROHLINDE untersuchte die Radiolyse von Brombenzol-Alkohol-Lösungen und fand in Gegenwart von Isopropanol eine Kettenreaktion, die Benzol, Aceton und HBr liefert [6].

Vergleicht man ferner die Strahlungsschemie weiterer halogenierter Benzole wie Chlorbenzol [7] und Jodbenzol [8] mit derjenigen von Brombenzol, so scheint für de-

¹⁾ 15. Mitteilung, siehe [1].

ren γ -Radiolyse die Beteiligung ionischer Reaktionen als gesichert: Im Falle der Radiolyse von reinem flüssigen Chlorbenzol wegen der Mittelstellung der Häufigkeiten der entstehenden isomeren Dichlorbenzole zwischen der statistischen Verteilung (Radikalmechanismus) und der Verteilung, die der Chlorierung mit AlCl_3 entspricht (ion. Mechanismus); im Falle der Radiolyse von Jodbenzol wegen der Isolierung von Diphenyljodonium-trijodid ($\Phi_2 \text{I}^+ \cdot \text{I}_3^-$). Solche salzartige Verbindungen wurden bei der Radiolyse von Brombenzol von SWAN *et al.* nicht gefunden.

In der vorliegenden Arbeit, über die wir in einer vorläufigen Mitteilung berichtet haben [9], wird die Hypothese gemacht, dass das relativ strahlungsinerte aromatische Lösungsmittel (Benzol) die primäre Strahlungsenergie aufnimmt und in eine aktivierte Species übergeht. Die aktivierte Molekel kann nun durch Selbstlöschung (selfquenching) in den energetischen Grundzustand zurückfallen oder durch Energieübertragungsreaktionen seine Energie dem gelösten Stoff (Brombenzol) vermitteln. Es wird versucht, aus der Veränderung des Produktspektrums durch Zusätze Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten.

2. Experimentelles. – 2.1. *Substanzen.* Benzol: PHILLIPS research grade, ohne weitere Reinigung verwendet. Brombenzol: gas-chromatographisch gereinigtes Produkt²⁾. Naphtacen und Naphtalin: FLUKA *puriss.*, zweimal aus Toluol-Benzol umkristallisiert und anschliessend sublimiert. Anthracen: Auf Alox-Säule gereinigt und sublimiert. Benzophenon: zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Cyclohexen: FLUKA *puriss.* Benzoylperoxid: Mehrmals umkristallisiertes Produkt. O_2 und N_2O : *puriss.* Produkt ohne weitere Reinigung verwendet. NO: mit HNO_3 und Cu-Spänen hergestellt, über Kühlfaüle und H_2SO_4 von NO_2 getrennt.

2.2. *Bestrahlungen.* Die Proben wurden über Molekularsieb A5 getrocknet, in Glasampullen von ca. 2 ml Inhalt abgefüllt, durch einen mehrmaligen Ausfrizerzyklus mit Hilfe von Ultraschall ent gast und anschliessend in einer Co-Quelle (Gammacell 220, 0,5 Mrad/h) bestrahlt. Bei den gasförmigen Zusätzen wurde ein bekanntes Volumen zugegeben und mit Hilfe des Löslichkeitskoeffizienten die Konzentration berechnet. Die Pyrolyseversuche mit Benzoylperoxid wurden in gleichen Ampullen bei 80°C durchgeführt. Die Ausgangskonzentration an Peroxid wählten wir nach folgenden Gesichtspunkten: $G(\text{Biphenyl})$ in einer benzolischen Lösung von 5% Brombenzol und 3% Naphtalin ist 0,5, d.h. es werden ca. 0,5 μMol Biphenyl pro Gramm Lösung und 1 Mrad gebildet. 2 Tage Bestrahlung entsprechen ungefähr 25 Mrad. Bei dieser Dosis werden ca. 12 $\mu\text{Mol/g}$ Biphenyl gebildet, d.h. ca. 18 g Phenylradikal/g. Da 1 Mol Peroxid 2 Mol Phenyl liefert, schien uns eine Ausgangskonzentration von 8 $\mu\text{Mol/g}$ Peroxid den Verhältnissen bei der Radiolyse am besten zu entsprechen. Diese Abschätzung scheint uns zulässig, da wir in der Folge nur die Verhältnisse der Konzentration im radiolytischen und pyrolytischen Experiment verglichen. Brombenzol selber ist bei 80°C beständig. Seine Eigenzersetzung kann zu etwa $10^{-32}/\text{s}$ abgeschätzt werden.

2.3. *Analysen.* Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten gas-chromatographisch, die Eichung erfolgte mit Hilfe von Referenzsubstanzen. Naphtacen reagiert sehr rasch mit Luftsauerstoff. Deshalb diente eine Absorptionsbande bei 375 nm ($\log \epsilon = 2,9$) zur Konzentrationsbestimmung. Eine abgeschmolzene Quarzampulle wurde bestrahlt und mit einer unbestrahlten Vergleichsprüfung verglichen. Eine Reihe hochsiedender Produkte wurde wohl gas-chromatographisch festgestellt, aber weder ihre Struktur noch ihre Konzentration bestimmt.

3. Resultate. – 3.1. *Benzol-Brombenzol-Gemische.* SANG UP CHOI & WILLARD [3] bestimmten Benzol, Dibrombenzol, Biphenyl und Brombiphenyl als Hauptprodukte der Brombenzolradiolyse. Neben Polymeren unbekannter Struktur sind Wasserstoff, Acetylen und hydrierte Biphenyl- und Benzolverbindungen [10] Produkte, die zusätzlich aus Benzol gebildet werden. In den Mischungen könnten außer HBr noch Mischprodukte beider Komponenten auftreten. Die Produktanalyse zeigt jedoch, dass

²⁾ Wir danken Herrn Dr. D. SCHULTE-FROHLINDE, Kernforschungszentrum Karlsruhe, für die Überlassung von gereinigtem Brombenzol.

bei kleinen Konzentrationen an Brombenzol Biphenyl und HBr die Hauptprodukte darstellen. Aus der Problemstellung ergibt sich, dass der Verbrauch von Brombenzol und die Bildung von Biphenyl die beiden für unsere Fragestellung relevanten Messgrössen sind. Um eine bessere Übersicht zu haben, wurden für letzteres Produkt wie auch für die Brombiphenyle die G-Werte (Anzahl gebildeter Moleköl pro 100 eV absorbiert Energie) für 25° über den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt und in Fig. 1 dargestellt. Der G-Wert für die Brombiphenyle ist linear über den ganzen Konzentrationsbereich und beträgt in reinem Brombenzol 1,9. G(Biphenyl) geht bei einem Molenbruch von 0,16 durch ein Maximum und nimmt mit steigender Brombenzolkonzentration linear ab, um in reinem Brombenzol den Wert 0,32 zu erreichen ([3]: 0,25). Die Verteilung der drei isomeren Brombiphenyle ist mit *o*:*m*:*p* = 60:21:19% nicht ganz identisch mit den Werten, die aus der Zersetzung von Benzoylperoxid in Brombenzol erhalten werden: 49,3:33,3:17,4% [11]. Da diese letzteren Werte bei relativ hohen Benzoylperoxidkonzentrationen bestimmt wurden, ist dieser Unterschied nicht sehr erstaunlich und lässt trotzdem den Schluss zu, dass auch bei der Radiolyse die Brombiphenyle über Additionsreaktionen von Phenylradikalen gebildet werden.

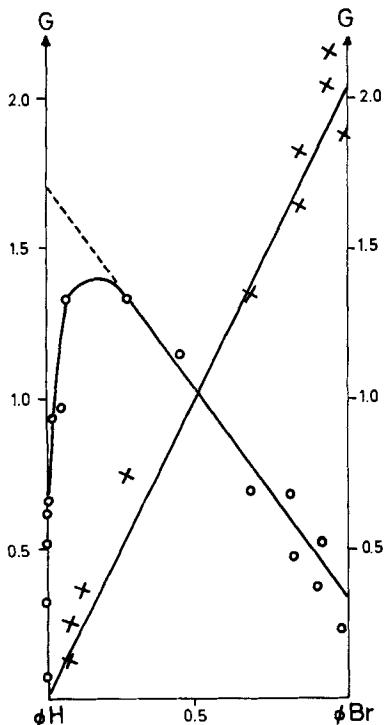


Fig. 1. Der G-Wert von Biphenyl (○) und Bromobiphenyl (×) in Benzol-Brombenzol-Gemischen bei 25°C

Der grössere Teil dieser Arbeit umfasst kleinere Brombenzolkonzentrationen. Während bei höheren Konzentrationen die Produktzunahme bis etwa 4 Mrad linear ist, trifft dies hier nicht mehr zu. Wie aus Fig. 2 für eine Anfangskonzentration von ca. 0,3 Mol/l ersichtlich ist, nimmt die Brombenzolkonzentration über einen weiten Dosisbereich relativ linear ab. Aus Fig. 1 ist zu entnehmen, dass die Biphenylproduktion

von der Brombenzolkonzentration abhängt, so dass sich für die Dosisabhängigkeit der nichtlineare Verlauf der Fig. 2 ergibt. Es zeigt sich aber, dass der G -Wert eine angehährt lineare Funktion der Dosis ist, d.h. die Biphenylkonzentration hängt somit vom Quadrat der Dosis ab und gestattet eine einfache Extrapolation auf den Dosiswert Null.

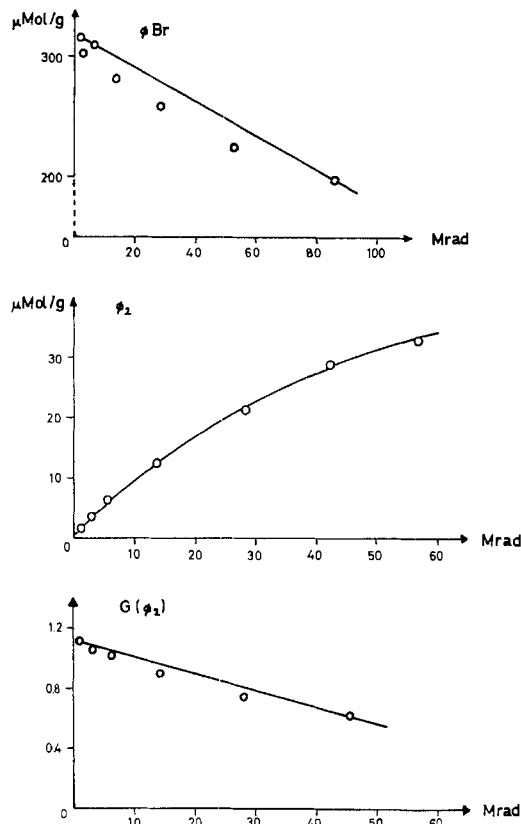


Fig. 2. Die Dosisabhängigkeit des Brombenzolverbrauchs und der Bildung und des G -Wertes von Biphenyl bei 25°C

3.2. Die Temperaturabhängigkeit. Niedere Konzentrationen von Brombenzol wurden bei vier Temperaturen zwischen 8° und 80°C untersucht. Der Brombenzolverbrauch ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Temperatur, was jedoch für die Biphenylbildung nicht zutrifft. Bezeichnet man mit η den Prozentsatz verbrauchten Brombenzols, der Biphenyl bildet ($\eta = 1$ bedeutet 1 Moleköl Biphenyl pro Moleköl Brombenzol), so lässt sich diese Temperaturabhängigkeit wie in Fig. 3 darstellen: mit steigender Temperatur nimmt der Prozentsatz gebildeten Biphenyls leicht zu.

3.3. Die Wirkung von Zusätzen. Für eine Reihe von Zusätzen wurde der Einfluss auf die Brombenzolabnahme und die Biphenylbildung untersucht (Resultate der Messungen s. Tabelle 1). Es zeigt sich, dass die prozentuale Verminderung dieser beiden Werte bei Naphtalinzugabe nicht gleich gross ist, weshalb wir auf *zwei* Mechanismen der Reaktionskonkurrenzierung schliessen, worauf im 4. Abschnitt eingegangen

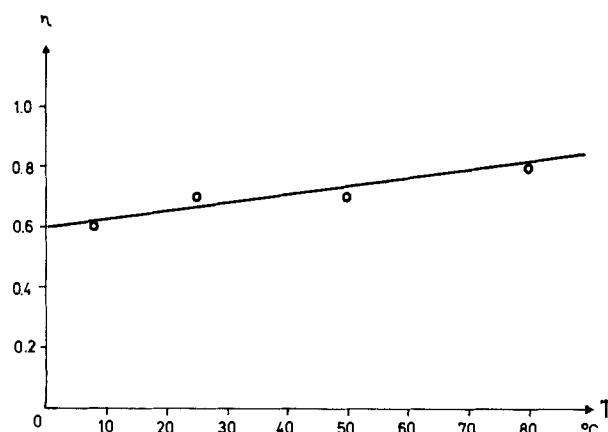
Fig. 3. Das Verhältnis $G(\phi_2)/G(-\phi_{Br})$ als Funktion der Temperatur

Tabelle 1. Einfluss von Drittsubstanzen auf die Radiolyse von Benzol-Brombenzol bei 25°C

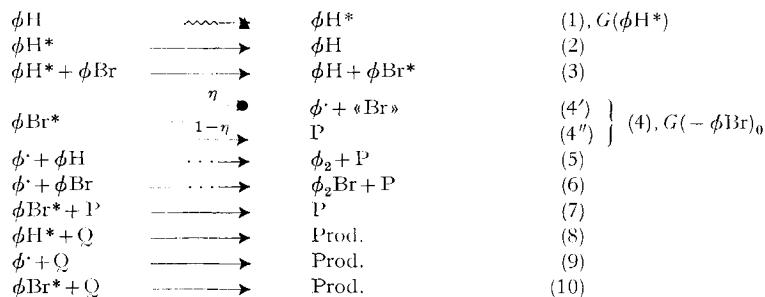
Ausgangslösung		Produktanalyse			
ϕ_{Br} mMol/l	Fänger Q mMol/l	$G(-\phi_{Br})$	$G(\phi)$ Molekel/100 eV	$G(-Q)$ Molekel/100 eV	$G(\text{Produkte})$
110	–	1,10	0,75		
110	0,5 Naphtalin	1,14 (1,02) ^{a)}	0,71	0,0072	0,0063 ^{b)}
110	3,5 Naphtalin	1,02 (1,08)	0,69	0,054	0,0068 ^{b)}
110	29 Naphtalin	0,92 (1,00)	0,59	0,64	0,015 ^{b)}
110	74 Naphtalin	0,82 (0,81)	0,45	0,89	0,032 ^{b)}
110	210 Naphtalin	–	0,26		0,15 ^{b)}
110	1,9 Anthracen	1,01	0,60	0,12	0,016 ^{d)}
110	25 Anthracen	–	0,39	0,6	0,23 ^{d)}
110	1,9 Naphtacen	1,6	1,3	0,42	
110	13 NO	–	0,33		0,14 ^{e)}
110	40 NO	0,7	0,12		
110	250 N ₂ O	1,2	0,79		
110	9 O ₂	1,4 ± 0,3	0,20		
110	97 Benzophenon	0,8 ± 0,4	0,45	1,6 ± 0,9	
110	220 Cyclohexen	1,2	0,54	1,3 ± 0,8	
280	–	1,5	1,12		
280	210 Naphtalin	1,3	0,52		
22	–	0,25	0,15		
28	62 N ₂ O	0,19	0,080		
28	370 N ₂ O	0,15	0,15		

^{a)} Werte in Klammern: Bestrahlungen bei 80°C.^{b)} 1-Phenylnaphtalin.^{c)} 2-Phenylnaphtalin.^{d)} 9-Phenylanthracen.^{e)} Nitrobenzol.

ϕ_{Br} : Brombenzol; ϕ_2 : Biphenyl. Der Messfehler, berechnet aus der Regressionsgeraden, beträgt in der Regel 10 ± 20%.

wird. Als zusätzliche gemessene Produkte werden die beiden Phenylnaphtaline gebildet unter Verbrauch von Naphtalin. Analog, aber viel wirksamer reagiert Anthracen. Das nächste Glied dieser benzolhomologen Reihe, Naphtacen, verhält sich aber grundlegend anders. Infolge seiner geringen Löslichkeit muss bei sehr kleinen Dosen gearbeitet werden, ferner beeinflusst Luftsauerstoff die Naphtacenkonzentration. Der Verbrauch ist mehr als dreimal grösser als derjenige von Anthracen gleicher Konzentration; der Brombenzolverbrauch vergrössert sich jedoch und die Biphenylproduktion wird nahezu verdoppelt. In reinem Benzol nimmt Naphtacen unter Bestrahlung praktisch nicht ab, d.h. Naphtacen konkurriert nicht mit Brombenzol um die Energie des angeregten Benzols.

4. Diskussion. – 4.1. *Reaktionsschema.* Wir möchten unserer Diskussion das folgende Reaktionsschema zugrunde legen:



ϕ : Phenyl; ϕH : Benzol; ϕBr : Brombenzol; $\phi_2 Br$: Brombiphenyl; P, Prod.: nicht näher definierte Reaktionsprodukte; $\langle Br \rangle$: Bromatom oder ev. Ion; O: Fängersubstanz.

Da Brombenzol in kleinerer Konzentration vorhanden ist, wird vereinfachend angenommen, dass die gesamte Strahlungsenergie vom Benzol aufgenommen wird, wobei u.a. eine reaktive Species ϕH^* gebildet wird. In reinem Benzol wird diese Überschussenergie (oder Ladung) in (2) vernichtet, ohne dass es zu einer Reaktion kommt. Bei Zusatz einer Fremdstoffsubstanz kann diese Energie übertragen werden (Reaktionen (3) und (8)), wobei wir annehmen, dass im Fall von Brombenzol ein Reaktionsprodukt Phenyl ist, das mit $100 \cdot \eta\%$ Wahrscheinlichkeit aus ϕBr^* entsteht. Diese Überlegung ist nicht vollkommen stichhaltig, da η nicht aus Reaktion (4') sondern aus dem Verhältnis der Reaktionsprobe (5), die über ein Phenylcyclohexadienyl verläuft, und der Globalabnahme von Brombenzol gemäß (4) berechnet wird.

Wir zeigten an anderer Stelle [12], dass in einer solchen Reaktion Biphenyl nur ein Produkt unter vielen ist. Im vorliegenden Fall kann aber das Phenylcyclohexadienyl durch die Species «Br» zu Biphenyl oxydiert werden, wobei gleichzeitig HBr gebildet würde. Wir haben keinen direkten Beweis für das Auftreten dieser Reaktion, hingegen ist bekannt, dass Halogen beispielsweise selbst Phenylcyclohexadien zu Biphenyl zu oxydieren vermag [13]. Bei höheren Brombenzolkonzentrationen tritt Reaktion (6) in Konkurrenz, wobei Phenyl auch direkt aus Brombenzol gebildet wird. Für reines Brombenzol lässt sich dafür ein *G*-Wert von ca. 2 abschätzen. Die gemessenen Ergebnisse lassen sich nur erklären, wenn man annimmt, dass das angeregte Brombenzol auch mit seinen Produkten zu reagieren vermag, wobei kein Phenyl gebildet wird. Eine Drittsubstanz O kann prinzipiell mit dem angeregten Benzol oder

Brombenzol durch Energieübertragung oder mit Phenyl unter Anlagerung reagieren, wobei im letzteren Fall allenfalls in einer der Reaktion (5) entsprechenden Folge phenyliertes Produkt gebildet wird.

4.2. Berechnung von *Brombenzolverbrauch und Biphenylbildung*. Ohne Drittsubstanz ergeben sich für den Grenzfall der Dosis Null die beiden folgenden Gleichungen:

$$1/G(-\phi \text{ Br})_0 = \{k_2/(k_3 \cdot [\phi \text{ Br}]_0) + 1\}/G(\phi \text{ H}^*) , \quad (\text{a})$$

$$1/G(\phi_2)_0 = 1/\{\eta \cdot G(-\phi \text{ Br})_0\} .$$

Die Gültigkeit dieser Rechnung wird durch Fig. 4 demonstriert. k_2/k_3 ist das Verhältnis der Eigenlöschung von Benzol zur Übertragung auf Brombenzol. Aus Fig. 4 lassen sich durch Regressionsrechnung die folgenden Größen gewinnen:

	aus $G(-\phi \text{ Br})$	aus $G(\phi_2)$ mit $\eta = 0,7$
$G(\phi \text{ H}^*)$	$1,3 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1 \text{ Molek}\ell/100 \text{ eV}$
k_2/k_3	$0,010 \pm 0,002$	$0,012 \pm 0,002 \text{ Mol/l}$

Unter der Annahme, dass die Energieübertragung (3) diffusionskontrolliert ist, kann $k_3 = k_{\text{diff}} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ 1/Mol} \cdot \text{s}$ gesetzt werden. Damit erhält man eine Abschätzung der mittleren Lebensdauer der angeregten Benzolspecies von $\tau(\phi \text{ H}^*) = 1/k_2 = 3 \text{ ns}$. Dieser Wert bedeutet eine untere Grenze der Lebensdauer, falls die Energieübertragung durch Stoß erfolgt, weil die Stossausbeute zu 1 angenommen wurde.

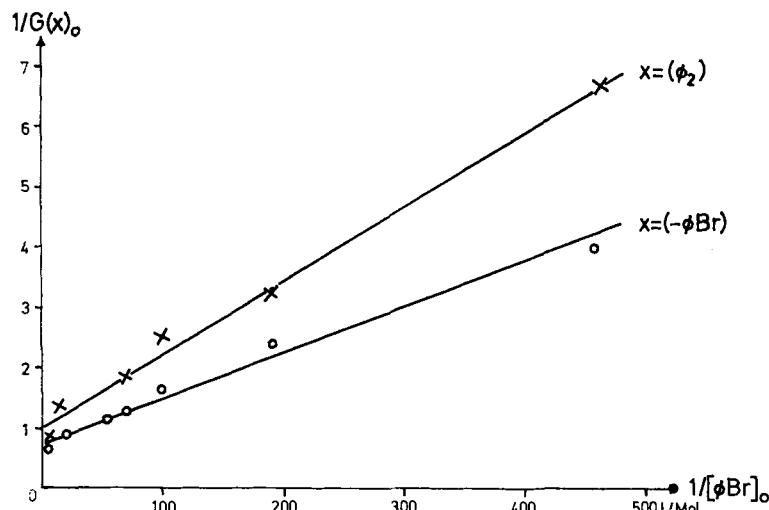


Fig. 4. Lineare Darstellung des *G*-Wertes von Biphenyl und des Brombenzolverbrauchs als Funktion der Ausgangskonzentration von Brombenzol bei 25°C

Die Integration der Reaktionsgleichungen für das lineare Schema unter Benutzung der Definition der *G*-Werte

$$G(-\phi \text{ Br}) \equiv ([\phi \text{ Br}]_0 - [\phi \text{ Br}])/D \quad (\text{b})$$

führt zum folgenden Ausdruck:

$$G(-\phi \text{ Br}) = G(\phi \text{ H}^*) + \{k_2/k_3 \cdot D\} \cdot \ln([\phi \text{ Br}]_0/[\phi \text{ Br}]) . \quad (\text{c})$$

Für nicht allzugrossen Brombenzolverbrauch kann der logarithmische Term in eine Reihe entwickelt und nach dem quadratischen Term abgebrochen werden. In (c) kann die Dosis D mit Hilfe der Gleichung (b) eliminiert werden. Die resultierende quadratische Gleichung lässt sich unter Verwendung des richtigen Vorzeichens auflösen und lieferte nach einiger Umformung einen Ausdruck für den Brombenzolverbrauch:

$$G(-\phi \text{ Br}) = G(\phi \text{ H}^*) \cdot \frac{k_3[\phi \text{ Br}]_0}{k_3[\phi \text{ Br}]_0 + k_2} \cdot \left(1 - \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot G(\phi \text{ H}^*)}{2(k_3[\phi \text{ Br}]_0 + k_2)^2} \cdot D \right) \quad (\text{d})$$

$$\cong G(\phi \text{ H}^*) \cdot \{1 - k_2 \cdot G(\phi \text{ H}^*) \cdot D / (2 \cdot k_3 \cdot [\phi \text{ Br}]_0)\}. \quad (\text{d}')$$

Die angenäherte Gleichung (d') ist für höhere Ausgangskonzentrationen von Brombenzol gültig, wo k_2 gegenüber $k_3[\phi \text{ Br}]_0$ vernachlässigt werden kann. Die Gültigkeit dieser Gleichung haben wir an anderer Stelle [9] [14] demonstriert.

Für die Berechnung der Biphenylbildung muss die Reaktion (4') konkurrierende Reaktion (7) berücksichtigt werden. Wie wir an anderer Stelle zeigten [14], lässt sich das Problem wiederum durch sukzessive Integration und Reihenaufwicklung lösen, wobei aber das Verhältnis k_7/k_4' bestimmt werden muss. Für einige Konzentrationsreihen wurde dieses Verhältnis durchvariiert, bis sich die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ergab (siehe [9]). Der so bestimmte Wert beträgt 74 l/Mol. Für die Biphenylbildung erhält man

$$[\phi_2] = \eta \cdot G(-\phi \text{ Br}) \cdot D - 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot G(\phi \text{ H}^*)^2 \cdot D^2. \quad (\text{e})$$

Diese Berechnungen gelten für einen Dosisbereich bis zu ca. 50 Mrad.

4.3. Erweiterung auf ternäre Gemische. Berücksichtigt man bei der Durchrechnung des Schemas die Anwesenheit einer Drittsubstanz Q , so ergibt sich

$$Q(\phi \text{ H}^*)/G(-\phi \text{ Br})_0 = 1 + (k_2 + k_8 \cdot [Q]_0)/(k_3 \cdot [\phi \text{ Br}]_0).$$

Die Darstellung $1/G(-\phi \text{ Br})_0$ als Funktion der Konzentration des Fängers ergibt eine Gerade, wie dies in Fig. 5 dargestellt ist. Der Quotient der Steigung b und des Achsenabschnittes a der Geraden ergibt sich zu

$$b/a = (k_8/k_3)/(k_2/k_3 + [\phi \text{ Br}]_0).$$

Mit dem bereits bestimmten Wert von $k_2/k_3 = 0,011$ Mol/l lässt sich die relative Geschwindigkeitskonstante k_8/k_3 einer Drittsubstanz bezüglich Brombenzol für das Abfangen des angeregten Benzolzustandes berechnen. Eine Reaktion vom Typ (10) ist auf Grund der Messungen nicht mit Sicherheit auszuschliessen, sie erscheint uns aber wenig wahrscheinlich.

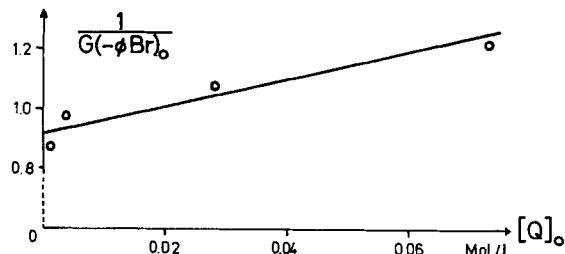
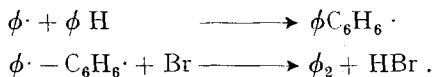


Fig. 5. Lineare Darstellung der Brombenzolabnahme in Funktion einer Drittsubstanz
T = 25°C, 0,11 Mol/l Brombenzol in Benzol

4.4. *Phenylradikale.* Die Reaktionsfolge (5) lässt sich beispielsweise wie folgt detaillieren:



Falls man die übliche Voraussetzung macht, dass der Fänger Q mit diesen Reaktionen nicht interferiert, sollte das Verhältnis η durch den Fänger nicht geändert werden. Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass dies beispielsweise für Naphtalin nicht der Fall ist. Dies ist ein Beweis dafür, dass der Fänger auch mit den Phenylradikalen der Reaktion (4') reagiert. Wenn es sich wirklich um Phenylradikale handelt, so muss Naphtalin mit Phenyl über eine Reaktionsfolge (9) reagieren, die der oben aufgeführten analog verläuft. Dabei sollte Phenylnaphtalin entstehen. Wenn es sich um Phenylradikale handelt, muss ferner das Verhältnis von 1- zu 2-Phenyl für die Radiolyse dasselbe sein wie bei der Reaktion mit Phenyl, das thermisch über die Zersetzung von Benzoylperoxid hergestellt wurde. Die folgenden Zahlen zeigen die Richtigkeit der Überlegungen (die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten angegeben):

	5% ϕBr , 3% Naphtalin	50% ϕBr , 3% Naphtalin	α
Pyrolyse	2,3	2,9	1,5
Radiolyse	2,1	3,0	1,7

α ist das Verhältnis des gebildeten Biphenyls ohne und mit 3% Naphtalin in 5% Brombenzol. Die gute Übereinstimmung dieser Zahlen ist zusammen mit dem Isomerenverhältnis der Brombiphenyle im binären Gemisch ein Beweis, dass ein Hauptprodukt der Brombenzolzersetzung Phenylradikale sind. Der Ausdruck für den G-Wert von Biphenyl wird zu

$$G(\phi_2)_0 = \frac{\eta \cdot k_3 \cdot [\phi Br]_0 \cdot [\phi H] \cdot G(\phi H^*)}{([\phi H] + [Q]_0 \cdot k_9/k_4) (k_2 + k_3 \cdot [\phi Br]_0 + k_8 \cdot [Q]_0)}.$$

Für das System mit 0,11 Mol/l Brombenzol und 0,21 Mol/l Naphtalin berechnet sich $G(\phi_2)$ mit den Werten aus Tabelle 3 zu 0,29, gemessen wurde $0,26 \pm 0,01$.

4.5. *Einfluss spezifischer Fänger.* Aus dem Vorhergesagten geht hervor, dass ein Fänger auf zwei Arten mit der Brombenzolradiolyse interferieren kann:

1. Der Fänger tritt in Konkurrenz mit Brombenzol um die angeregten Benzolmolekeln.

2. Der Fänger reduziert zusätzlich die Bildung des Hauptproduktes Biphenyl, indem er Phenylradikale abfängt und phenylierte Produkte bildet.

Der erste Effekt wird aus der Abnahme von $G(-\phi Br)_0$ abgeschätzt. Der zweite kann entweder aus dem Auftreten der phenylierten Produkte berechnet werden, wobei eine Annahme über die Ausbeute der Reaktion (9) gemacht werden muss, oder er lässt sich aus der zusätzlichen Abnahme der Biphenylproduktion über den durch den ersten Effekt verursachten Anteil bestimmen. Dies funktioniert nur dann mit vernünftigen Fehlern, wenn die Reaktivität des Fängers einerseits gegenüber Phenylradikalen gross ist verglichen mit derjenigen von Benzol, andererseits diejenige von Brombenzol für den angeregten Zustand des Benzols nicht übersteigt. In Tabelle 2 wird gezeigt, dass die relative Reaktivität von Naphtalin gegenüber Phenylradikalen nicht von seiner Konzentration abhängt. Daraus darf geschlossen werden, dass

Naphthalin ausser dem Abfangen von Phenylradikalen nicht in den Reaktionsablauf (5) eingreift. Für die Summe der Phenylnaphthaline lässt sich ein G-Wert von 0,20 berechnen, der sich gut mit dem gemessenen Wert von $0,23 \pm 0,03$ vergleicht.

Tabelle 2. *Relative Reaktivität von Naphthalin und Benzol gegenüber Phenylradikalen*
 $T = 25^\circ\text{C}$, $c(\phi\text{Br}) = 110 \text{ mMol/l}$

$c(\text{Naphthalin}) \text{ in mMol/l}$	3,4	28	74	210
relative Reaktivität	21	20	25	25

In Tabelle 3 sind die relativen Reaktivitäten für eine Reihe von Substanzen zusammengestellt und, soweit bekannt, mit Literaturdaten für thermische Reaktionen verglichen. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, wobei das radiolytische Verfahren den Vorteil hat, dass die Temperatur beliebig gewählt werden kann. Die Affinität für angeregtes Benzol ist für Naphthalin etwas kleiner, für Anthracen grösser als für Brombenzol. Die Werte für Phenylradikale stimmen ausgezeichnet mit den Literaturwerten überein. Naphtacen bildet offenbar mit Brombenzol Produkte, die ihrerseits Energie aufnehmen und übertragen können.

In der Strahlungschemie und Photochemie wird Benzophenon als Triplettsüberträger verwendet. Es zeigt sich aber, dass Benzophenon auch als guter Radikalfänger wirkt. Dasselbe ist richtig für Cyclohexen. N_2O wird als Elektronenfänger angesehen. Sein Einfluss ist selbst bei sehr hohen Konzentrationsüberschüssen sehr klein. Infolge seines Halogenatoms wäre denkbar, dass sich Brombenzol über einen Elektronenein-

Tabelle 3. *Relative Reaktivitäten bei 25°C*

Löschesubstanz	gegenüber ϕBr^* k_3/k_8	gegenüber ϕ^\cdot	Literatur [15]
Naphthalin	0,6	23	24
Anthracen	5,8	800	820 a)
Benzophenon	0,5	17	11 a)
Cyclohexen	--	20	
N_2O	0,018	-	
NO	1,7	250	
O_2	-	~ 3400	

a) Gemessen für Methylradikale.

fang zersetzt. In diesem Fall muss postuliert werden, dass die negative Ladung, die von N_2O eingefangen wird, auf das Brombenzol übertragen wird. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Gasmessungen durchgeführt worden sind, um den allenfalls entstehenden Stickstoff zu messen, kann diese Frage nicht schlüssig beantwortet werden. NO kann sowohl mit dem angeregten Benzol wie auch mit Phenyl reagieren. Im letzteren Fall ist seine Reaktivität erwartungsgemäss sehr gross. Wie MILHAUD [16] für Cyclohexyl zeigte, bildet NO mit Radikalen in flüssiger Phase Komplexe, die molekular über eine komplizierte Reaktionsfolge zerfallen. Das Fehlen von Nitrosobenzol und das Auftreten von Nitrobenzol könnten wir uns wie folgt erklären:



Sauerstoff wirkt als sehr starker Radikalfänger. Die verwendete Konzentration von 9 mMol/l entspricht 0,3 Gew.-% Sauerstoff in Lösung. Schon Spuren von Sauerstoff können demzufolge das Reaktionsgeschehen drastisch ändern.

Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Helv. 52, 1613 (1969).
 - [2] A. F. EVERARD, J. D. PARRACK, G. A. SWAN & P. S. TIMMONS, J. chem. Soc. 1962, 905.
 - [3] SANG UP CHOI & J. E. WILLARD, J. physic. Chemistry 66, 1041 (1962).
 - [4] R. E. BÜHLER, Helv. 51, 1558 (1968).
 - [5] G. B. GILL & G. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. 1965, 7127.
 - [6] D. SCHULTE-FROHLINDE & M. SALZWEDEL, Liebigs Ann. Chem. 709, 59 (1967).
 - [7] J. WENDENBURG & A. HENGLEIN, Z. Naturforsch. 17b, 590 (1962).
 - [8] G. A. SWAN *et al.*, J. chem. Soc. 1962, 911.
 - [9] R. SIEGRIST & T. GÄUMANN, Chimia 22, 480 (1968).
 - [10] T. GÄUMANN, Helv. 46, 2873 (1963).
 - [11] R. L. DANNLEY, E. C. GREGG, R. E. PHELPS & C. B. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 445 (1954).
 - [12] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Helv. 52, 764 (1969).
 - [13] T. GÄUMANN, Helv. 44, 1337 (1961).
 - [14] R. SIEGRIST, Dissertation, EPF-Lausanne 1969.
 - [15] G. H. WILLIAMS, in «Homolytic Aromatic Substitution», Pergamon Press, Oxford 1960.
 - [16] J. MILHAUD, Dissertation, Centre de Documents du C.N.R.S., A.O. 1245.
-

211. Strahlungsschemie von Kohlenwasserstoffen

17. Mitteilung¹⁾

Hexan-NO

von André Menger und Tino Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH, Lausanne

(19. IX. 69)

Summary. The influence of NO on the radiolysis of hexane at -70°C has been studied. The results allow the following interpretations: The bimolecular part of the hydrogen production is in contrary to N_2O efficiently quenched by NO. This part involves non-thermal hydrogen atoms and has a *G*-value of about 1.4. All olefins are suppressed, probably in a secondary chain reaction with NO. The radical yield is drastically reduced by very low concentrations of NO, but by higher concentrations this decrease is slowed down. A reaction scheme proposed by BURRELL is able to explain these results.

Einleitung. – Stickoxid wurde in letzter Zeit vor allem in der Gasphase benutzt, um die bei der Radiolyse von Kohlenwasserstoffen sich abspielenden radikalischen Reaktionen besser zu charakterisieren, wobei vor allem Systeme mit Methan [2],

¹⁾ 16. Mitteilung, s. [1].