

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].

Äthan [3] und Cyclohexan [4] untersucht wurden. Obschon man annimmt, dass sich der grössere Teil des Reaktionsgeschehens in flüssigen Paraffinen über Radikalreaktionen abspielt, sind uns keine diesbezüglichen Untersuchungen bekannt, wohl aber über Cyclohexan [5] [6]. HENGLER [5] befasste sich vornehmlich mit dem präparativen Aspekt. Er stellte fest, dass Cyclohexylamin und Cyclohexylhydroxylamin als Endprodukte einer Reaktionskette gebildet werden, deren einzelne Schritte nicht im Einzelnen abgeklärt werden. MILHAUD [7] bestrahlte neben gasförmigem auch flüssiges Cyclohexan mit Stickoxid. Da ihre Resultate mit dieser Substanz nicht ganz unserem Befund in Hexan-NO entsprechen, möchten wir diesen in der Form einer kurzen Mitteilung bekanntgeben. Weitergehende Untersuchungen dieses Systems sind im Gange.

2. Experimentelles. – 2.1. *Substanzen.* Hexan, PHILLIPS «research grade», an einer 9-m Kolonne mit 1, 2, 3-Tris-(2-cyano-äthoxy)-propan als flüssiger Phase von Verunreinigungen getrennt. NO: Herstellung nach KLEMENC [8]: In einen Kolben, der sich in einem Kühlbad befand, liess man auf reine Kupferspäne konzentrierte Salpetersäure tropfen. Das nach einiger Zeit farblos gewordene Gas leitete man durch konzentrierte Schwefelsäure. Das Stickstoffmonoxid wurde in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Bei -70° beträgt die Löslichkeit $4 \text{ cm}^3 \text{ NTP NO in } 1 \text{ cm}^3 \text{ Hexan}$ [9].

2.2. *Bestrahlungen.* Es wurde Hexan in Mengen von ca. 1 ml/Ampulle über Molekularsieb A 5 getrocknet und entgast, eine vorgemessene Menge NO hinzukondensiert und die Mischung in einer

G-Werte der Produkte in Hexan-NO-Gemischen bei -70°

	Mol-Prozente NO					
	0	0,03	0,10	0,28	0,40	0,90
H ₂	4,0	--	3,5	3,2	3,0	2,9
N ₂	--	10,5	13,9	20	18	22
Niedermolekulare Produkte:						
Äthan + Äthylen	0,40	0,32	0,25	0,22	0,25	0,21
Propan	0,32	0,20	0,20	0,19	0,20	0,17
Propen	0,15	--	--	--	--	--
Butan	0,26	0,17	0,16	0,15	0,18	0,13
Buten-1	0,12	--	--	--	--	--
Pentan	0,09	--	0,04	0,04	0,04	0,04
Penten-1	0,04	--	--	--	--	--
Hexene	2,4	--	--	--	--	--
Intermediäre Produkte:						
4-Äthylheptan	0,058	--	0,020	0,010	0,015	0,014
4-Methyloctan	0,065	--	0,018	0,012	0,014	0,011
Nonan	0,044	--	0,016	0,009	0,009	0,008
4-Äthyloctan	0,071	0,014	0,017	0,015	0,014	0,010
5-Methylnonan	0,075	0,011	0,017	0,013	0,013	0,012
Decan	0,042	0,011	0,014	0,013	0,013	0,009
Kohlenwasserstoffe	0,73	0,25	0,26	0,24	0,23	0,19
C ₁₂ H ₂₆						
Σ Hexyl aus C ₉ , C ₁₀ u. C ₁₂	1,82	0,57	0,61	0,55	0,50	0,45

Co-Quelle (Gammacell 220, 0,5 Mrad/h) bestrahlt. Im allgemeinen wurden ca. 5 Ampullen im Dosisbereich von 1–10 Mrad bestrahlt und der G-Wert, wo notwendig, auf die Dosis Null extrapoliert.

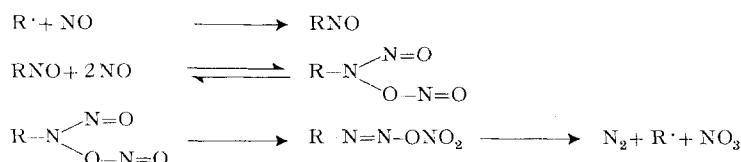
2.3. Analysen. Wasserstoff und Stickstoff wurden mit Hilfe einer TOEPLER-Pumpe abgepumpt, gas-chromatographisch an Molekularsieb A 5 aufgetrennt und mit einem Katharometer gemessen. Als Trägergas diente Argon. Die übrigen Produkte wurden gas-chromatographisch bestimmt, wie wir bereits in einer früheren Arbeit dieser Reihe angegeben haben. Aus praktischen Gründen wurden von den intermediären Produkten mit sieben bis elf Kohlenstoffatomen nur die Gruppen mit neun und zehn Kohlenstoffatomen gemessen.

3. Resultate und Diskussion. – Die gemessenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Stickstoff wird schon bei geringen Konzentrationen von Stickoxid als Hauptprodukt beobachtet. Sein G-Wert übersteigt bei einer Konzentration von 1 Mol-% 20; er ist also bedeutend grösser als in Cyclohexan mit 7,5 bei einer grösseren NO-Konzentration [7]. MILHAUD setzte diesen Wert in Cyclohexan der Radikalausbeute gleich. Dieses Vorgehen ist mindestens in Hexan bei –70° offenbar nicht richtig und es muss eine Kettenreaktion postuliert werden, auf die wir weiter unten eingehen werden. Die Wasserstoffproduktion wird heruntergesetzt. Wir haben an anderer Stelle dargelegt, dass der Wasserstoff in Hexan über mehrere Mechanismen gebildet wird, wovon der eine bimolekular sein muss und nicht über thermische Wasserstoffatome geht [10]. Bei tiefer Bestrahlungstemperatur kann neben diesem Mechanismus nur noch eine unimolekulare Wasserstoffbildung mit einem G-Wert von 2,3 beobachtet werden. Für den bimolekularen Mechanismus ist der G-Wert unabhängig von Temperatur und Deuterierungsgrad im Mittel 1,5. Falls man annimmt, dass NO diesen bimolekularen Mechanismus zu konkurrenzieren vermag, lassen sich die Resultate als Funktion der reziproken Abnahme des G-Wertes gegen die reziproke NO-Konzentration darstellen. Daraus lässt sich aus der Regressionsgeraden für unendlich hohe NO-Konzentration ein Plateauwert für die Abnahme der Wasserstoffproduktion von 1,4 berechnen. Dies stimmt sehr gut mit dem früher bestimmten Wert für die bimolekulare Bildung überein und kann bedeuten, dass NO diese bimolekulare Reaktion zu konkurrenzieren vermag.

Es ist auffällig, dass schon bei sehr kleinen NO-Konzentrationen die Bildung von Olefinen vollständig unterbunden wird. Da zumindest ein Teil der Hexene über unimolekulare Reaktionen gebildet wird, deren Zweitprodukt, Wasserstoff, durch NO nicht abgefangen wird, liegt der Schluss nahe, dass NO nicht mit einem Vorgänger der Olefine, sondern mit den Olefinen selber reagiert, wobei es sich um eine Kettenreaktion handeln dürfte, deren Mechanismus uns unbekannt ist.

Es wird allgemein angenommen, dass NO auf Grund seines paramagnetischen Charakters als Radikalfänger wirkt. Wie wir an anderer Stelle darlegten, werden die dimeren und die intermediären Produkte wie auch ein Teil der niedermolekularen Substanzen über Reaktionen von Alkylradikalen gebildet [11]. In der letzten Zeile der Tabelle ist der G-Wert für diejenigen Hexylradikale, welche Kohlenwasserstoffe der Reihen C₉H₂₀, C₁₀H₂₂ und C₁₂H₂₆ ergeben, zusammengestellt. Es zeigt sich, dass schon kleine NO-Konzentrationen diesen Wert auf ungefähr einen Drittel des ursprünglichen Betrages reduzieren. Höhere Konzentrationen reduzieren diesen Wert bedeutend langsamer. Die Verteilung von 1-Hexyl:2-Hexyl:3-Hexyl, die ohne Radikalfänger bei tiefer Bestrahlungstemperatur etwa 27:42:31 beträgt, wird stärker geändert und ist für alle NO-Konzentrationen konstant 1:1:1. BROWN [12] hat als Annahme vorgeschlagen, dass in Kohlenwasserstoffen die Nitrosoproducte weiter NO

anlagern und dabei unstabile Folgeprodukte bilden, die sich zersetzen. BURRELL [13] hat die folgenden Reaktionen vorgeschlagen:



Da wir keine vollständige Analyse der Produkte vorgenommen haben, können wir die Richtigkeit dieses Schemas nicht bestätigen. Es erklärt aber sehr gut unsere Resultate, nämlich die Bildung von gasförmigem Stickstoff, die rasche Abnahme der Hexylkonzentration bei kleinen und die langsamere Abnahme bei grösseren NO-Konzentrationen. Die Änderung der Verhältnisse der drei isomeren C_6H_{13} -Radikale wird durch dieses Schema nicht ohne weiteres erklärt, aber da wir die Folgereaktionen nicht kennen, stellt es auch keinen Widerspruch dar. Es scheint uns aufschlussreich, weil damit erklärt würde, dass NO wohl sehr rasch mit Radikalen reagiert, dass aber trotzdem noch Produkte in merklichen Konzentrationen auftreten können, die aus Reaktionen der ursprünglichen Radikale stammen. Zusammen mit dem Auftreten von Kettenreaktionen für den NO-Verbrauch wird aber dadurch die rechnerische Auswertung eines kinetischen Schemas ausserordentlich erschwert.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. SIEGRIST & T. GÄUMANN, Helv. 52, 210 (1969).
- [2] K. YANG & P. J. MANNO, J. Amer. chem. Soc. 81, 3507 (1959).
- [3] R. J. DREPKE & P. AUSLOOS, J. chem. Physics 44, 1951 (1966).
- [4] J. MILHAUD & J. DURUP, J. Chim. physique 59, 309 (1962).
- [5] A. HENGLIN, Int. J. appl. Radiat. Isotopes 8, 149 (1960).
- [6] J. MILHAUD & J. DURUP, J. Chim. physique 59, 315 (1962); E. MÜLLER & G. SCHMID, Chem. Ber. 92, 514 (1959).
- [7] J. MILHAUD, J. Chim. physique 65, 786, 796 (1968).
- [8] A. KLEMENC, «Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen», Springer-Verlag, Wien 1948.
- [9] A. MENGER, Diss. EPF-Lausanne, 1969.
- [10] T. GÄUMANN & B. REIPSO, in «Radiation Chemistry – II», Advances in Chemistry Series 82, S. 441, American Chemical Society 1968.
- [11] T. GÄUMANN, in «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis», T. GÄUMANN & J. HOIGNÉ, Eds., Academic Press, London 1968.
- [12] J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 79, 2480 (1957).
- [13] E. J. BURRELL, JR., J. physic. Chemistry 66, 401 (1962).