

Stöchiometrie und „meßbare“ Freiheitsgrade in der Chemischen Reaktionskinetik

Von G. Calzaferri

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

und Th. Dubler

Institut de Physique Experimentale de l'Université de Fribourg (Suisse)

(Eingegangen am 11. Juli 1972)

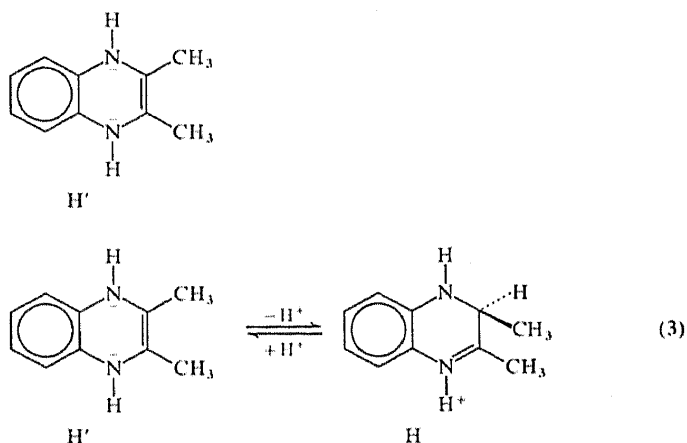
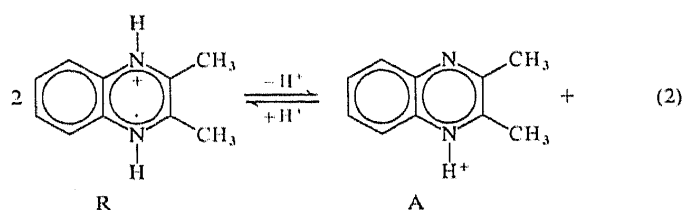
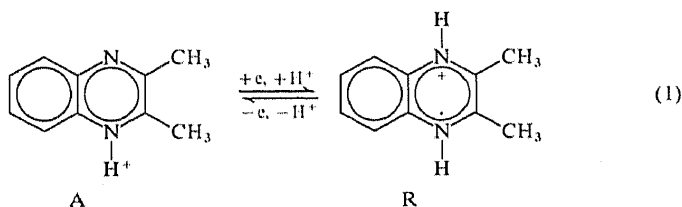
Die Anpassung von Parametern in der chemischen Reaktionskinetik mit Hilfe von Ausgleichsrechnungen liefert nicht immer genügende Bestätigung für ein postuliertes Zeitgesetz. Es ist oft notwendig, soviel weitere Information als möglich zu sammeln. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie systematische Ausnützung der Stöchiometrie auf elegante Art zu wichtigen Ergebnissen führt.

In chemical reaction kinetics adjustment of parameters using the calculus of observations does not always provide sufficient proof for a postulated rate law. Frequently it is necessary to collect as much additional information as possible. In this paper it is shown how systematic utilization of stoichiometry can lead to important results.

Bei kinetischen Untersuchungen chemischer Reaktionssysteme steht man immer vor der Frage nach der theoretischen und der – infolge beschränkter Meßgenauigkeit – experimentell noch erfaßbaren Anzahl Freiheitsgrade eines postulierten Reaktionsmodells. Die Antwort darauf zu finden ist oft schwierig. Besitzt das System nur einen experimentell feststellbaren Freiheitsgrad („meßbarer“ Freiheitsgrad) und läßt sich die Messung spektralphotometrisch durchführen, so wird das Problem dadurch gelöst, daß man die Reaktion bei zwei voneinander unabhängigen Wellenlängen verfolgt und die gemessenen Extinktionswerte gegeneinander aufträgt [1] oder daß man nach isobestischen Punkten sucht [2]. Im allgemeinen Fall müssen jedoch andere Verfahren herangezogen werden. Aris und Mah haben eine interessante Methode beschrieben, die es erlaubt, aus Konzentrationsmessungen auf die Anzahl „meßbarer“ Freiheitsgrade und die Stöchiometrie-Koeffizienten zu schließen [3]. Das Verfahren verwendet keinerlei Annahmen. Es beruht auf dem Satz der Erhaltung der Masse und der Atomsorten (siehe z. B. [4, 5]). Es verlangt jedoch gleichzeitige Messung der Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer während der ganzen Reaktionszeit. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur experimentellen Bestimmung der Anzahl „meßbarer“ Freiheitsgrade angegeben, die in vielen Fällen einfacher und auf anschaulichere Weise zum Ziel führt. Es werden nur geschlossene Systeme betrachtet. Die einzigen Voraussetzungen sind ebenfalls die Erhaltung der Masse und der Atomsorten. Der wesentliche Unterschied zu dem Verfahren von Aris und Mah besteht darin, daß im ersten Schritt die vermuteten chemischen Reaktionen aufgeschrieben werden. Dies erlaubt es, durch Aufteilen der sogenannten Stöchiometriematrix in einen abhängigen und einen unabhängigen Teil, aus einer möglichst kleinen Anzahl nebeneinander zu messenden Konzentrationen die gewünschte Information zu erhalten. Es ist selbstverständlich, daß ein solcher Formalismus die Intuition des Chemikers bei der Formulierung von quasistationären Ansätzen und anderen Näherungen nicht ersetzen kann. Wie

wir sehen werden, besteht sein Nutzen in der Systematisierung gewisser Überlegungen, wodurch Zusammenhänge leichter oder überhaupt erkennbar werden.

Bevor auf den allgemeinen Formalismus eingegangen wird, wollen wir die Methode anhand eines Beispiels illustrieren. Taucht man bei Raumtemperatur, unter strengem Ausschluß von Sauerstoff, in eine einmolare wäßrig/alkoholische Bromwasserstoffsäure, die 2,3-Dimethyl-chinoxalin enthält, ein Silberblech und rührt gleichmäßig, so werden folgende Reaktionen beobachtet [6]:



In anderen Experimenten ist der Nachweis erbracht worden, daß die Reaktion (2) bei tiefem pH so schnell abläuft, daß folgendes „partielles“ Gleichgewicht formuliert werden darf [6, 7]:

$$K_R = \frac{R^2}{A \cdot H^*} \quad (K_R = \text{partielle Radikalbildungskonstante}). \quad (4)$$

Es ist deshalb sinnvoll, die Abkürzung

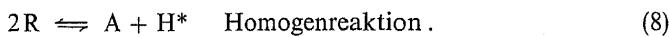
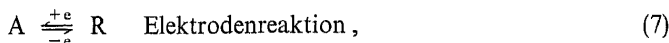
$$H^* = H' + H \quad (5)$$

einzuführen. Die Reaktionen (2) und (3) werden damit durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben:

$$\dot{\xi} = k_3^f (H_0^* - \xi) - \frac{k_3^b}{K_R} \cdot \frac{(R_0 + 2\xi)^2}{A_0 - \xi}. \quad (6)$$

k_3^b und k_3^f sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Tautomerisierung (3) von links nach rechts, bzw. von rechts nach links. H_0^* und R_0 stehen für die Konzentrationen von H^* und R zur Zeit null, während ξ die Reaktionslaufzahl bedeutet ($\xi = A - A_0 = H^* - H_0^* = -1/2(R - R_0)$).

Die Reaktionen (1) bis (3) lassen sich dank dem quasi-stationären Ansatz (4) und der Abkürzung (5) zusammenfassen, wobei wir jetzt darauf verzichten, die Protonen mitzuschreiben:



Es wurde nachgewiesen, daß diese Reaktionen diffusionskontrolliert ablaufen [6], Abb. 1.

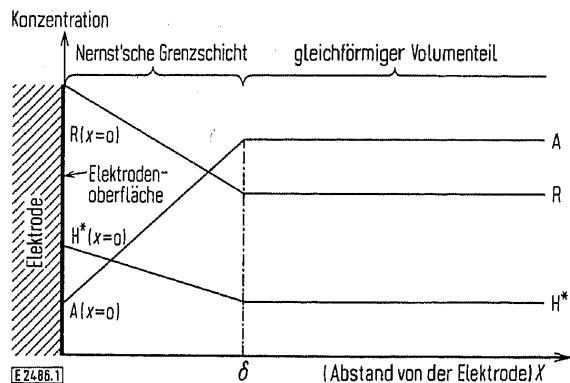


Abb. 1

Schematische Darstellung der Reaktionen (7) und (8). A strömt infolge des Konzentrationsgefälles in Richtung der Elektrode, an welcher Elektronen ausgetauscht werden. Es entsteht ein Gefälle des Reduktionsgrades. A, R und H^* gehen die Homogenreaktion (8) $A + H^* \rightleftharpoons 2R$ ein

Die Frage, die sich stellte, war, ob unter den gegebenen experimentellen Verhältnissen Reaktion (7) allein der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt sei oder nicht; ob also das System über einen oder über zwei „meßbare“ Freiheitsgrade verfüge. Eine Antwort mußte ohne Vorstellungen über das Zeitgesetz gefunden werden, da dieses in heterogenen Reaktionen dieser Art komplizierte Gestalt annimmt. Der erste Fall würde bedeuten, daß die Homogenreaktion (8) vollständig innerhalb der Grenzschicht δ abläuft und bei einer Konzentrationsmessung im gleichförmigen Volumenteil der quasistationäre Ansatz

$$K_R = \frac{R^2}{A \cdot H^*} \quad (K_R = \text{Radikalbildungskonstante}) \quad (9)$$

eine gute Approximation darstellt. Im Fall von zwei Freiheitsgraden wären zur Beschreibung der Konzentrationsänderungen im gleichförmigen Volumenteil zwei Differentialgleichungen erster Ordnung notwendig.

Einen einfachen und sehr empfindlichen Test lieferten folgende Überlegungen: Michaelis hatte durch Einführung des Reduktionsgrades r , welcher die Anzahl übertragener Ladungsäquivalente mißt, eine nützliche graphische Darstellung gefunden [9]:

$$r = \frac{R + 2H^*}{G} \quad (G = A + R + H^*). \quad (10)$$

Mit ρ bezeichnen wir den Quotienten:

$$\rho = \frac{R}{G}. \quad (11)$$

Aus den Gleichungen (9), (10) und (11) kann man folgende Beziehung herleiten:

$$r = 1 \pm \sqrt{\rho^2 \left(1 - \frac{4}{K_R}\right) - 2\rho + 1}. \quad (12)$$

Da ρ nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, liegen die Werte von r zwischen 0 und 2. Für r gleich 1 nimmt ρ seinen größten Wert ρ_{\max} an. Es ist einfach einzusehen, daß die Änderungen von r bezüglich dieses Wertes symmetrisch sind. Es folgt (vgl. Fig. 2):

$$r \begin{cases} +\Delta r \\ -\Delta r \end{cases} = 1 \left\{ \pm \sqrt{(\rho_{\max} - |\Delta\rho|)^2 \left(1 - \frac{4}{K_R}\right) - 2(\rho - |\Delta\rho|) + 1} \right. \quad (13)$$

Diese Beziehung gilt nur dann, wenn Gleichung (9) erfüllt ist, d. h. wenn das System einen „meßbaren“ Freiheitsgrad besitzt. Jede Verletzung der Gleichgewichtsbedingung (9) hat eine Verletzung der Symmetrie (13) zur Folge. Trägt man also in

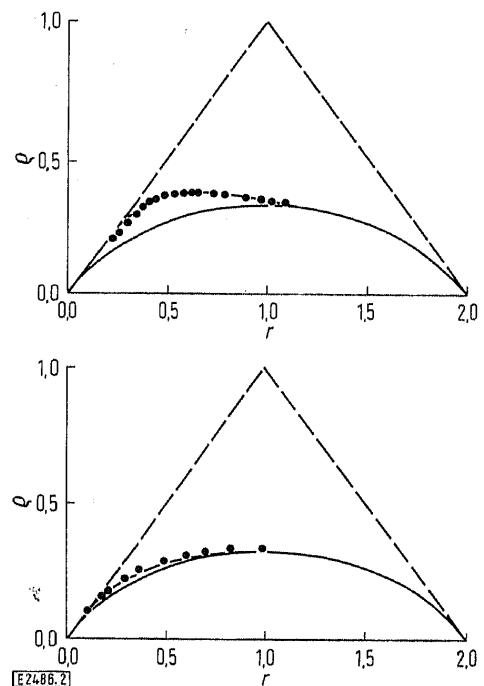


Abb. 2

Darstellung der Radikalkonzentration ρ als Funktion des Reduktionsgrades r nach Michaelis [9]

einem Diagramm, wie es in Abb. 2 abgebildet ist, die gemessene Radikalkonzentration ρ in Funktion des gemessenen Reduktionsgrades auf, so kann ohne Vorstellungen über ein Zeitgesetz festgestellt werden, ob das vorliegende System über einen oder zwei „meßbare“ Freiheitsgrade verfügt.

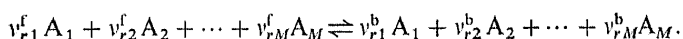
Die Punkte in Abb. 2 stellen die Meßpunkte für zwei unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Versuche dar. Die gestrichelte Linie soll die Symmetrie bezüglich des Wertes $r = 1$ verdeutlichen. Die ausgezogene bezüglich $r = 1$ symmetrische Kurve stellt die Gleichgewichtskurve für den Wert $K_R = 1$ dar. Die durch die Meßpunkte gezogenen Kurven wurden nach einer in Ref. [6] angegebenen Theorie berechnet.

Die anhand dieses Beispiels illustrierte Methode läßt sich verallgemeinern und systematisieren. Dabei werden wir das spezielle symmetrische Verhalten der Konzentrationsänderung eines Stoffes in bezug auf einen Konzentrationsparameter wie r verlassen. Es ist einfacher, im ersten Schritt nach linearen Zusammenhängen zwischen den Konzentrationsänderungen der verschiedenen Reaktionsteilnehmer zu suchen und ihre Form später auf das entsprechende Problem zuzuschneiden. Der Versuch, so gefundene Zusammenhänge experimentell zu verifizieren, macht es möglich, ohne Vorstellungen über ein Zeitgesetz die Anzahl der „meßbaren“ Freiheitsgrade zu ermitteln. Gleichzeitig erhält man Information über die Stöchiometrie, und in vielen Fällen lassen sich sogar Gleichgewichtskonstanten abschätzen. Dies ist aus Fig. 2 und dem am Schluß dieser Arbeit besprochenen Beispiel ersichtlich.

Wir bezeichnen die Stöchiometrikoeffizienten mit v_{ri} . Sie setzen sich aus den Koeffizienten für die Hin- v_{ri}^f und für die Rück-Reaktion v_{ri}^b zusammen:

$$v_{ri} = v_{ri}^b - v_{ri}^f \quad (r = 1, 2, \dots, R; \quad i = 1, 2, \dots, M). \quad (14)$$

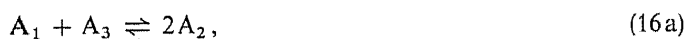
r steht für die r -te Reaktion, i für den i -ten Stoff, b für backward und f für forward. M bezeichnet die Anzahl Stoffe, die in Betracht gezogen werden, und R die Anzahl Reaktionen. Als Beispiel sei die r -te Reaktion der Stoffe A_1, A_2, \dots, A_M angeführt:



Die Stöchiometrikoeffizienten lassen sich in ein Zahlenschema zusammenfassen (vgl. z. B. [3–5, 10, 11]).

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1M} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{R1} & v_{R2} & \dots & v_{RM} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Dieses Zahlenschema wird Stöchiometriematrix genannt. Es besitzt für die theoretische Behandlung chemischer Reaktionssysteme fundamentale Bedeutung. Man kann zeigen, daß die Anzahl unabhängiger Reaktionen durch die Erhaltung der Masse und der Atomsorten beschränkt und kleiner oder gleich $M - 1$ ist. Der Rang der Stöchiometriematrix ist gleich der Anzahl Freiheitsgrade R^* des Systems [4, 5]. Zur Illustration betrachten wir die Reaktionen (2) und (3). Es ist auch hier zweckmäßig, die Reaktionsteilnehmer mit A_1, A_2 , usw. zu bezeichnen.



Die Stöchiometriematrix besitzt die Gestalt:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Ihr Rang ist in diesem Fall gleich der Zeilenzahl. Wir nennen sie deshalb die reduzierte Stöchiometriematrix \mathbf{N}^* des Ranges $R^*(= 2)$. Die reduzierte Stöchiometriematrix vereinfacht die im folgenden durchzuführenden Rechnungen wesentlich. Wir wollen deshalb den Unterschied zwischen \mathbf{N} und \mathbf{N}^* an einem Beispiel veranschaulichen:



Die Stöchiometriematrix \mathbf{N} besitzt die Gestalt:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (19a)$$

Ihr Rang ist gleich drei: $R^* = R - 1 = 3$. Das heißt, daß die Reaktionen (18a) bis (18d) voneinander abhängig sind. Das Reaktionssystem läßt sich z. B. mit Hilfe der drei Reaktionen (18a), (18b) und (18c) vollständig beschreiben. Die reduzierte Stöchiometriematrix lautet:

$$\mathbf{N}^* = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (19b)$$

Der Rang dieser Matrix ist drei. Er stimmt mit der Anzahl Zeilen überein. Wie im vorliegenden Beispiel läßt sich häufig nicht nur eine einzige reduzierte Matrix \mathbf{N}^* finden. Für unsere Betrachtungen ist es unwesentlich, welche dieser Matrizen man in solchen Fällen auswählt.

Wir wollen jetzt die Gleichung der verallgemeinerten Stöchiometriegeraden herleiten:

Mit R^* wurde die Anzahl Freiheitsgrade eines Reaktionsmodells bezeichnet; mit \mathbf{N}^* die reduzierte Stöchiometriematrix, die R^* Zeilen und M Spalten aufweist. $\Delta n_i(t)$ steht für die Änderung der Konzentration des i -ten Stoffes A_i in der Zeit von 0 bis t . Man kann zeigen, daß folgende Definition der r -ten Reaktionslaufzahl ξ_r sinnvoll ist [3, 4]:

$$\Delta n_i(t) =: \sum_{r=1}^{R^*} v_{ri} \xi_r(t), \quad \text{mit } \xi_r(0) = 0. \quad (20)$$

Diese Gleichung erhält durch Einführen der Bezeichnungen:

$$\xi(t) = \begin{pmatrix} \xi_1(t) \\ \xi_2(t) \\ \vdots \\ \xi_{R^*}(t) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Delta \mathbf{n}(t) = \begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_2(t) \\ \vdots \\ \Delta n_M(t) \end{pmatrix} \quad (21)$$

folgende Form:

$$\Delta \mathbf{n}(t) = (\mathbf{N}^*)' \cdot \xi(t). \quad (22)$$

Unter $(\mathbf{N}^*)'$ verstehen wir die Transponierte der Matrix \mathbf{N}^* . Da ihr Rang kleiner oder gleich $M - 1$ ist, ist $(\mathbf{N}^*)'$ nicht in-

vertierbar. Es ist aber immer möglich, die reduzierte Stöchiometriematrix in einen abhängigen Teil $(\mathbf{N}_a^*)^t$ und einen unabhängigen Teil $(\mathbf{N}_u^*)^t$ zu unterteilen, so daß der unabhängige Teil $(\mathbf{N}_u^*)^t$ invertierbar wird [12]. Er besitzt stets den maximalen Rang R^* . Wir können schreiben:

$$\Delta \mathbf{n}_u(t) = (\mathbf{N}_u^*)^t \xi(t), \quad (23)$$

$$\Delta \mathbf{n}_a(t) = (\mathbf{N}_a^*)^t \xi(t). \quad (24)$$

Wie die Matrizen, so nennen wir auch $\Delta \mathbf{n}_u(t)$ unabhängige und $\Delta \mathbf{n}_a(t)$ abhängige Konzentrationsänderungen. Auflösen der Gleichung (23) nach ξ und Einsetzen in (24) liefert:

$$\Delta \mathbf{n}_a(t) = (\mathbf{N}_a^*)^t \{(\mathbf{N}_u^*)^t\}^{-1} \Delta \mathbf{n}_u(t). \quad (25)$$

Gleichung (25) stellt eine lineare Beziehung $\Delta \mathbf{n}_a(t) [\Delta \mathbf{n}_u(t)]$ zwischen den Konzentrationsänderungen $\Delta \mathbf{n}_a(t)$ und den Konzentrationsänderungen $\Delta \mathbf{n}_u(t)$ dar. Sie ist die zentrale Gleichung dieser Arbeit und dient dazu, einen gangbaren experimentellen Weg zur Bestimmung der Anzahl „meßbarer“ Freiheitsgrade zu finden.

Wir nennen sie verallgemeinerte Stöchiometriegegrade. Obwohl Gleichung (25) in ihrer allgemeinen Form sehr unanschaulich wirkt, sind die Ergebnisse, die sie bei der Anwendung auf konkrete Beispiele liefert, leicht zu verstehen. Sie entsprechen denen, die der Chemiker in einfachen Fällen auf mehr intuitive Weise herleitet. Dies ist aus dem Beispiel (16a), (16b), auf das wir sie nun anwenden, ersichtlich. Vorerst sei jedoch bemerkt, daß die Inversion des unabhängigen Teils der reduzierten Stöchiometriematrix $(\mathbf{N}_u^*)^t$ infolge ihrer einfachen Gestalt in den meisten Fällen nur eine kleine Handrechnung erfordert.

Wie schon erwähnt, besitzt die Stöchiometriematrix der Reaktionen (16a), (16b) folgende Gestalt:

$$\mathbf{N}^* = \begin{pmatrix} -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (17), (26)$$

Am schnellsten führt folgende Aufteilung zum Ziel:

$$\mathbf{N}_u^* = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{N}_a^* = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$\Delta \mathbf{n}_u(t) = \begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_4(t) \end{pmatrix}, \quad \Delta \mathbf{n}_a(t) = \begin{pmatrix} \Delta n_2(t) \\ \Delta n_3(t) \end{pmatrix}.$$

Daraus ergeben sich in diesem Fall die Beziehungen:

$$\mathbf{N}_u^* = (\mathbf{N}_u^*)^t = \{(\mathbf{N}_u^*)^t\}^{-1};$$

$$(\mathbf{N}_a^*)^t = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Einsetzen in Gleichung (25) liefert:

$$\begin{pmatrix} \Delta n_2(t) \\ \Delta n_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_4(t) \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1(t) \\ \Delta n_4(t) \end{pmatrix}.$$

Und damit folgt:

$$\Delta n_2(t) = -2 \Delta n_1(t), \quad (27a)$$

$$\Delta n_3(t) = \Delta n_1(t) - \Delta n_4(t). \quad (27b)$$

Dieses Resultat, das für ein so einfaches Beispiel ebensogut auf intuitive Weise hergeleitet werden kann, enthält wichtige

Aussagen. Während die zeitliche Konzentrationsänderung der Verbindung A_2 eine lineare Funktion jener von A_1 ist, hängt die Konzentrationsänderung der Verbindung A_3 von zwei Komponenten, A_1 und A_4 , ab:

$$\Delta n_3(t) = l(\Delta n_1(t), \Delta n_4(t)). \quad (27c)$$

Den Buchstaben l verwenden wir, um anzudeuten, daß die Funktion in $\Delta n_1(t)$ und $\Delta n_4(t)$ linear ist. Man erkennt, daß eine gleichzeitige Messung der Konzentrationsänderungen von A_1 und A_2 wenig Information liefert, vor allem aber keine Antwort auf die Frage nach der Anzahl „meßbarer“ Freiheitsgrade gibt. Viel interessanter sind die Konzentrationsänderungen von z. B. A_1 und A_3 . Nehmen wir an, das System besitze nur einen Freiheitsgrad, d. h. eine Differentialgleichung erster Ordnung läßt sich durch einen quasistationären Ansatz ersetzen. In einem solchen Fall gilt:

$$\Delta n_3(t) = g(\Delta n_1(t)). \quad (28)$$

Zwischen $\Delta n_1(t)$ und $\Delta n_4(t)$ gibt es einen von der Zeit unabhängigen Zusammenhang. Dieser besteht darin, daß sich entweder $\Delta n_1(t)$ als von der Zeit unabhängige Funktion der Konzentrationsänderung $\Delta n_4(t)$ ausdrücken läßt oder daß eine der beiden Konzentrationsänderungen gegenüber der andern immer vernachlässigbar klein bleibt. Im Gegensatz zu Funktion l in Gleichung (27c) ist Funktion g (28) nur in speziellen Fällen linear. Ist etwa zwischen A_3 und A_4 dauernd die Gleichgewichtsbedingung

$$K_T = \frac{n_4(t)}{n_3(t)} \quad (29a)$$

erfüllt, so folgt aus Gleichung (27b):

$$\Delta n_3(t) = \frac{\Delta n_1(t)}{1 + K_T} - \frac{K_T}{1 + K_T} (n_3(0) - n_4(0)/K_T) \quad (29b)$$

oder anders geschrieben:

$$\Delta n_3(t) = a + b \cdot \Delta n_1(t) \quad (29c)$$

mit den entsprechenden Bedeutungen von a und b . Indem in einem Diagramm $\Delta n_3(t)$ gegen $\Delta n_1(t)$ aufgetragen wird, kann man leicht nachprüfen, ob und wie gut die Bedingung (29a) erfüllt ist. Gilt sie, so erhält man nebenbei – sozusagen gratis – den Wert für die Gleichgewichtskonstante K_T . Auf ähnliche Weise läßt sich ein quasistationärer Ansatz der Art

$$K_{A_2}^p = \frac{(n_2(t))^2}{n_1(t) \cdot n_3(t)} \quad (30)$$

behandeln. Der Zusammenhang zwischen $\Delta n_3(t)$ und $\Delta n_1(t)$ ist dann nicht mehr linear, sondern quadratisch. Wiederum erhält man jedoch als nützliche Nebeninformation den Wert der „partiellen“ Gleichgewichtskonstanten $K_{A_2}^p$. Abb. 2 zeigt, daß in derartigen Fällen eine graphische Darstellung auch dann eine Abschätzung solcher Konstanten erlaubt, wenn Beziehung (30) nicht oder nur stückweise erfüllt ist. Abschätzungen solcher Konstanten, die unabhängig von einem Zeitgesetz erfolgen, können häufig dazu beitragen, eine Hypothese zu festigen oder sie zu widerlegen.

Wir danken Herrn Prof. M. J. Goldstein, Cornell Universität, für anregende Kritik und der Ciba-Geigy Photochemie AG für ihre Unterstützung.

Literatur

- [1] Ch. Chylewski, *Angew. Chem.* 83, 214 (1971).
 [2] H. Schläfer, *Angew. Chem.* 68, 667 (1956).
 [3] R. Aris und R. Mah, *Ind. Engng. Chem. Fundamentals* 2, 90 (1963).
 [4] J. Wei, *J. chem. Physics* 56, 1578 (1962).
 [5] G. R. Gavalas, *Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems*, Springer Verlag, New York, N. Y. 1968.

- [6] G. Calzaferri, Diss. Nr. 680, Anorg. Inst. Universität Freiburg (CH) 1971.
 [7] M. Schellenberg, *Helv. chim. Acta* 53, 1151 (1970).
 [8] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin 1961; K. J. Vetter, *Z. physik. Chem.* 195 (1950).
 [9] L. Michaelis, *Chem. Reviews* 16, 243 (1935).
 [10] R. Aris, *Ind. Engng. Chem.* 60, 20 (1969).
 [11] B. Miličević, *Chimia* 17, 369 (1963).
 [12] F. J. Zeleznik und S. Gordon, *Ind. Engng. Chem. Fundamentals* 6, 27 (1968).

E 2486

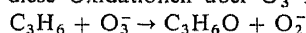
Die Propylen-Oxidation in der stillen elektrischen Entladung Emissionsspektren und Oxidations-Mechanismen

Von Roland Weisbeck

Aus der Abteilung für Angewandte Physik der Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

Das Emissionsspektrum der stillen elektrischen Entladung in O_2 - C_3H_6 -Gemischen wurde 1. unterhalb der unteren und 2. oberhalb der oberen Explosionsgrenze untersucht. Im 1. Fall entstehen modifizierte Sauerstoff-Spektren, im 2. Fall Spektren, die vorwiegend radikalische Bruchstücke des Propylens, aber keine Sauerstoff-Species enthalten. Nur im 1. Fall bilden sich Propylenoxid und Propionaldehyd mit guter Ausbeute. Aus den Spektren wird geschlossen, daß diese Oxidationen über O_3^- -Ionen erfolgen. Folgende Hypothese wird diskutiert:

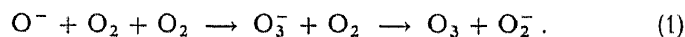


The emission spectrum of the silent electric discharge in O_2/C_3H_6 mixtures has been investigated (1) below the lower and (2) above the upper explosion limit. In case (1) modified oxygen spectra and in case (2) spectra containing predominantly radical fragments of propylene without any oxygen species are obtained. Only in case (1), propylene oxide and propionaldehyde are produced with good yield. It is concluded from the spectra that these oxidation reactions are caused by O_3^- ions. The following hypothesis is discussed: $C_3H_6 + O_3^- \rightarrow C_3H_6O + O_2^-$.

1. Die stille Entladung in Propylen-Sauerstoff-Mischungen

Die Oxidation von Propylen zu Propylenoxid wird industriell noch fast ausschließlich nach dem Chlorhydrin-Verfahren durchgeführt. Auf der Suche nach einer Möglichkeit, Propylenoxid direkt durch Oxidation des Propylens mit Sauerstoff in Gasentladungs-Plasmen zu gewinnen, zeigte sich, daß nur in stillen Entladungen Propylenoxid in nennenswerter Ausbeute entsteht [1]. In O_2/C_3H_6 -Mischungen wurden bei Normaldruck unterhalb der unteren Zündgrenze (≤ 2 Vol.-% C_3H_6) bei 100%igem Umsatz eine Propylenoxid-Ausbeute von 20% und bei 20%igem Umsatz und einer Verweilzeit von etwa 0,2 s eine Ausbeute von 30% der Theorie mit einer Energieausbeute von 100 g Propylenoxid/kWh erzielt [2]. Die Propylenoxid-Ausbeuten sind bei gleichem Gesamtdurchsatz sowohl in Prozent der Theorie als auch absolut in g/h unterhalb der unteren Zündgrenze deutlich höher als oberhalb der oberen Zündgrenze (≥ 53 Vol.-% C_3H_6). Unterhalb der unteren Zündgrenze entstehen neben Propylenoxid noch Propionaldehyd, Acetaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, organische Peroxide (vorwiegend als Flüssigkeit im Entladungsgefäß), Säuren und meist nur Spuren von Acrolein und Aceton. Die Summe der Ausbeuten von Propylenoxid und Propionaldehyd liegt zwischen 30 und maximal 57%, die Energieausbeute für beide Produkte zusammen erreicht 180 g/kWh [2]. Wird nur Sauerstoff durch die Entladung ge-

leitet und Propylen unmittelbar hinter der Entladungszone zugemischt, dann entstehen nur Spuren Propylenoxid. D. h., das neutrale, nicht angeregte Ozon-Molekül kann Propylen höchstens spurenweise zu Propylenoxid oxidieren. — Das Emissionsspektrum der stillen Entladung in Sauerstoff von Normaldruck wurde kürzlich von Weisbeck und Völkner analysiert [3]. Die Ozon-Bildung in dieser Entladung erfolgt nach [3] bevorzugt über O^- -Ionen:



Ziel dieser Arbeit ist es, die Veränderungen im Emissionsspektrum der stillen Entladung zu beobachten, die eintreten, wenn dem Sauerstoff Propylen zugemischt wird, und aus diesen Veränderungen zu Aussagen zum Mechanismus der Propylenoxidation — speziell bei der Propylenoxid- und Propionaldehyd-Bildung — zu kommen.

2. Versuchsanordnung und -durchführung

Abb. 1 zeigt das Entladungsgefäß für end-on-Beobachtung. Es besteht aus einem Quarzglas-Rohr von 6,0 mm Innendurchmesser mit einem Quarzglas-Planfenster an einem Ende. Ein Stab von 3,0 mm Durchmesser aus V2A-Stahl oder aus Aluminium ist in diesem Rohr axial angeordnet und ist einseitig gehaltert. Das Gas strömt unter Normaldruck auf das Spektrometer zu. Es wurde nachgereinigter Sauerstoff der Messer Griesheim GmbH ($> 99,99$ Vol.-% O_2) und Propylen der Philips Petroleum, Houston/Texas ($> 99\%$ C_3H_6 , polymerization grade), verwendet. Der Entladungs-