

Probleme und Ergebnisse der neueren Erforschung der freien Radikale.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Heidelberg.

(Eingeg. 14. August 1930.)

## I.

Die Theorien der organischen Chemie machen zur Zeit eine Krisis durch. Es ist heute offensichtlich, daß alle älteren, rein bildlichen theoretischen Vorstellungen bestenfalls ein beschränktes Gebiet von Erscheinungen in großen Zügen zu beschreiben gestatten, daß sie aber versagen, wenn man das mannigfaltige Bild organisch-chemischen Seins und Geschehens in seinen Tiefen zu entwirren sucht.

Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis nach einer physikalisch schärferen Formulierung und Durcharbeitung organisch-chemischer Probleme, die teilweise nur mit Hilfe sehr „artfremder“ Denk- und Arbeitsmethoden gelingt. In dieser Weise ist in den letzten Jahren, vor allem durch das Studium der elektrischen Eigenschaften der Moleküle (Dipolmoment, Kerreffekt) sowie durch die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen organischen Substanzen und Röntgen- und Elektronenstrahlen, sehr fruchtbares Neuland gewonnen worden.

Es gibt jedoch auch viele organisch-chemische Fragenkomplexe, die bisher noch nicht einmal einer exakten Bearbeitung nach „klassischen“ physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden unterworfen worden sind, obwohl eine solche grundsätzlich möglich und für die Förderung der Probleme aussichtsvoll zu sein scheint. Hierher gehören z. B. die Radikaldissoziationen. Dank der Forschungsarbeit, die eine ganze Reihe von Autoren während dreier Jahrzehnte geleistet hat, kennen wir heute ein sehr großes Material dissoziationsfähiger Substanzen und sind über alles rein Phänomenologische auf diesem Gebiet bestens unterrichtet. Über die tieferen Ursachen der Dissoziationen und das Wesen der freien organischen Radikale wissen wir aber noch recht wenig. Die bisherige experimentelle Behandlung der Radikale war auch kaum geeignet, hier sehr in die Tiefe zu dringen. Ein Fortschritt ist nur von einer anderen exakten Behandlungsart der radikalchemischen Phänomene zu erwarten. Diese nimmt ihren Ausgangspunkt zweckmäßig von den zwei inversen Reaktionen des Zerfalls der dimeren Radikale und der Rückassoziation der Radikale selbst, die sich in den Lösungen des Hexaphenyläthans und seiner Analogen fortgesetzt nebeneinander abspielen, und die in ihrem Zusammenwirken die Lage der Dissoziationsgleichgewichte (Größe der Dissoziationskonstanten) bestimmen. Aus dem Studium der Zerfallsreaktion lassen sich Rückschlüsse auf bestimmte Eigenschaften der Dimeren, in erster Linie auf die Festigkeit ihrer zentralen Bindung ziehen. Aus dem Vorgang der Rückassoziation dagegen sind gewisse Aussagen über wichtige Eigenschaften der Radikale selbst ablesbar.

## II.

Die Stärke der gegenseitigen Bindung zweier Radikale  $R\cdot$  ist bestimmt durch die Aktivierungsenergie  $E_{R-R}$ , die der Substanz  $R-R$  zugeführt

werden muß, um sie zum Zerfall zu bringen.  $E_{R-R}$  ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit des dimeren Radikals  $[R]_2$  im Sinne der Gleichung

$$-E_{R-R} = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

( $T_1$  und  $T_2$  Meßtemperaturen,  $K_2$  und  $K_1$  Zerfallskonstanten.)

Durch ein Studium der Kinetik der Zerfallsreaktionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist daher ein viel umstrittenes Problem grundsätzlich lösbar: die Frage, welchen Einfluß die Substituenten auf die Energie der Bindung zweier Atome haben. Die Chemie der Dissoziationserscheinungen wird damit zu einem Teilkapitel der Energetik der organischen Moleküle, die in ihrer Vollendung in einer Kenntnis der Energiewerte zu bestehen hat, die jede einzelne Bindung in jedem beliebigen Molekül repräsentiert.

Unser Wissen ist in dieser Richtung noch äußerst dürftig. Aus Rechnungen, die Fajans vor etwa 10 Jahren angestellt hat, wissen wir zwar Bescheid über die ungefähren Größen der Energien, die zum Lösen der einzelnen Bindungsarten in einfachen Kohlenwasserstoffen im Durchschnitt gebraucht werden:

C—H	C—C (aliph.)	C—C (arom.)	C=C	C=C
~87	~70	~105	~118	~170

Darüber, ob in komplizierten Molekülen gewisse Bindungen verstärkt, andere vielleicht dafür abgeschwächt sind, sagen diese Zahlen nichts aus, und gerade dieses Problem interessiert den Organiker brennend, sind doch viele Phänomene bekannt, die man rein gefühlsmäßig auf wechselnde Energie verschiedener Bindungen zurückführen möchte. Das sehr summarische Verfahren der Bestimmung der Verbrennungswärme gestattet nur in gewissen Fällen, über einen Energieüber- oder -unterschluß an bestimmten Stellen des Moleküls Auskunft zu geben. Es sei an die Energetik der im Sinne von A. v. Baeyer gespannten Ringsysteme sowie an die Deutung der Stabilitätsverhältnisse mancher Isomerengruppen erinnert. Im oben entwickelten weiten Sinn wissen wir über die Energetik der organischen Moleküle nichts, wenn auch nicht zu bezweifeln ist, daß sich die Verhältnisse hier durch die Einführung der neuartigen Forschungsmethoden der Bandenspektroskopie und des Studiums der Raman-Spektren in absehbarer Zeit ändern werden.

Aus der Tatsache, daß das Hexaphenyläthan und seine Analogen (hier stets im weitesten Sinne unter Einfluß von Substanzen mit N—N- und O—O-Zentrum verstanden), überhaupt bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit zerfallen, kann man bereits einen Schluß auf die Größenordnung der in Betracht kommenden Aktivierungsenergien ziehen. Alle bekannten, freiwillig verlaufenden Reaktionen haben Temperaturkoeffizienten von etwa 1,4 bis 7 für 10° Temperaturdifferenz. Dies entspricht bei 0° einem Intervall der Aktivierungsenergien von etwa 5 bis 30 cal. Da nicht anzunehmen ist, daß die spontan zerfallenden organischen Moleküle hier irgendwie eine Ausnahme-

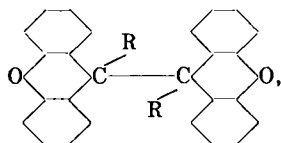
<sup>1)</sup> Nach einem zusammenfassenden Vortrag auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Karlsruhe im April 1930; vgl. diese Ztschr. 43, 673 [1930].

stellung einnehmen, so erhellt schon aus dem Vergleich dieser Zahlen mit den Fajan'schen Normalwerten die sehr starke Abschwächung ihrer zentralen Bindungen.

Das genannte Intervall ist jedoch groß genug, um über diese ganz allgemeine Feststellung hinaus konstitutive Einflüsse bequem zu erfassen, sofern die Meßgenauigkeit auch nur einigermaßen weit getrieben werden kann. Dabei ist eine Erweiterung des Intervalls nach beiden Seiten durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Meßtemperatur um ein erhebliches Stück grundsätzlich möglich.

Die experimentelle Bearbeitung dieses Problems ist erst vor kurzem in Angriff genommen worden, und die Ergebnisse sind daher noch nicht so umfangreich, wie es bei der Wichtigkeit der Sache wünschenswert wäre. Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit labiler organischer Moleküle stehen verschiedene Wege offen: Man kann eine passende Substanz, etwa das Hexaphenyläthan, lösen und das Tempo bestimmen, in dem die gelbe Farbe des Radikals intensiver wird. Diese gedanklich einfachste Methode läßt sich praktisch schwierig verwirklichen. Allen bisher tatsächlich durchgeführten Messungen liegt daher ein anderes Verfahren zugrunde. Bringt man die Lösung einer zum spontanen Zerfall fähigen Substanz mit einem Reagens zusammen, das mit der Substanz selbst nicht, mit dem Radikal dagegen praktisch momentan reagiert, so wird der Verbrauch des Reagens offenbar mit der verhältnismäßig langsamen Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion erfolgen. Aus dem Verlauf des Versuchs kann man hierbei ersehen, ob ein Reagens sich für solche Experimente eignet oder nicht. Der Zerfall des dimeren Radikals kommt nämlich nur dann wirklich ganz rein zur Messung, wenn der Gesamtverlauf der Reaktion streng dem Gesetz der monomolekularen Reaktionen folgt, und wenn die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion vom Überschuß des Reagens unabhängig ist. Greift das Reagens das Äthan selbst an, oder reagiert es zu langsam mit dem Radikal, so treten charakteristische, starke Abweichungen von diesem idealen Reaktionsverlauf auf, die leicht zu erkennen sind.

Nach diesem Prinzip haben als erste J. B. Conant und M. W. Evans<sup>2)</sup> die Zerfallsgeschwindigkeiten und die Aktivierungsenergien einer Anzahl von 9,9'-Dialkyl-dixanthylen



zunächst allerdings noch mit mäßiger Genauigkeit, gemessen. Sie stellten die Geschwindigkeit fest, mit der Lösungen dieser Substanzen Sauerstoff absorbieren. Wenig später haben Mithoff und Branch<sup>3)</sup> sowie Ziegler und Ewald<sup>4)</sup> über ähnliche Versuche am Hexaphenyläthan berichtet. Hier ist jedoch die Reaktion mit Sauerstoff nicht verwendbar, da aus dem reaktionskinetischen Beobachtungsmaterial folgt, daß der Sauerstoff teilweise auch mit dem Äthan direkt reagiert.

Dagegen konnten Ziegler und Orth<sup>5)</sup> auf der Reaktion des Hexaphenyläthans bzw. Triphenylmethyls mit Jod eine genaue Methode zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyläthans gründen, die, bei Einhaltung bestimmter Kunstgriffe, auf eine Messung der zeitlichen Veränderung der Eigenfarbe des Jods in

den Versuchslösungen hinausläuft. Dies läßt sich unter Benutzung eines Spektralphotometers leicht durchführen.

Einige der eben besprochenen Ergebnisse sind hier tabellarisch zusammengestellt:

Substanz	$E_{r-r}$ (Kg·Cal)	$K_0$	Halbwertszeit (min)
9,9'-Dimethyl-dixanthyl (in Brombenzol)	~ 32—36	~ 0,00009*	~ 76000* (= 50 Tage)
9,9'-Dibutyl-dixanthyl (in Brombenzol)	~ 24—28	~ 0,00020*	~ 3450* (= 2½ Tage)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C—C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (in Chloroform)	~ 13—16	0,25	2,75 ± 0,1

\*) Diese Zahlen sind mittels der Aktivierungswärmen aus Messungen bei höheren Temperaturen auf 0° C umgerechnet. Sie sind wegen der Unsicherheit in den  $E_{r-r}$ -Werten nur der Größenordnung nach richtig, was aber für Vergleichszwecke ausreicht.

Es ergibt sich hieraus gut, wie stark die Aktivierungsenergien des Spontanzerfalls von der Konstitution abhängig sind, und wie sehr die Zerfallsgeschwindigkeit von Fall zu Fall wechselt. Die Tatsache, daß Aktivierungsenergie und Zerfallskonstanten umgekehrt proportional sind, kann jedoch bei dem geringen Versuchsmaterial einstweilen nur als eine rohe Parallelität gedeutet werden. Die exakte Bearbeitung dieser Beziehungen auf Grund wesentlich genauer Messungen ist eine der vornehmsten Aufgaben, mit denen sich die Kinetik der Zerfallsreaktionen in der nächsten Zeit zu beschäftigen haben wird. Auch die Abhängigkeit der besprochenen Größen vom Lösungsmittel ist besonderer Aufmerksamkeit wert, wenn auch heute schon gesagt werden kann, daß wenigstens bei Äthanderivaten im engeren Sinne diese Abhängigkeit gegenüber den individuellen Unterschieden der einzelnen Substanzen nicht besonders groß zu sein scheint.

Mit der hier durch energetische Messungen näher belegten starken Abschwächung der zentralen Bindungen in den zum Spontanzerfall neigenden Molekülen stehen wichtige Beobachtungen in gutem Einklang, die Löwenbein und Schmidt<sup>6a)</sup> vor einiger Zeit machen konnten. Sie beobachteten, daß man festes, farbloses Hexaphenyläthan und andere seiner farblosen Analogen durch sehr hohen Druck zur Dissoziation bringen kann. Dies würde bedeuten, daß zwei einzelne Radikalmoleküle eine geringere Raumerfüllung besäßen, als ein Molekül des Dimeren. Dies läßt sich vielleicht so deuten, daß die zwei Radikale entsprechend der geringen Festigkeit ihrer gegenseitigen Bindung auch einen größeren Abstand voneinander haben, als er normalerweise zwischen den Atomen eines Moleküls besteht. Es sind dann Molekülgitter der freien Radikale denkbar, die engräumiger sind als Gitter aus den Molekülen der dimeren Radikale.

Die besprochenen reaktionskinetischen Arbeiten bedeuten erst den Anfang einer Entwicklung. Sie dienen noch zu sehr der Ausbildung der Methodik, als daß sie schon die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Bindungsenergie auch nur in bescheidenem Maße zu entwirren vermöchten. Dagegen gestatten sie bereits, vom Standpunkt der Energetik eine Parallele zu ziehen zur neuesten, überraschenden Entwicklung, die die Chemie der einfachsten organischen Radikale durch ausgezeichnete Experimentalarbeiten von Paneth genommen hat.

Ziegler und Orth haben bei ihren reaktionskinetischen Versuchen u. a. auch die Einwirkung von

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1925 [1929].

<sup>3)</sup> Ebenda 52, 255 [1930].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 479, 277 [1930]. <sup>5)</sup> Ebenda 479, 292 [1930].

<sup>6a)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1855 [1927].

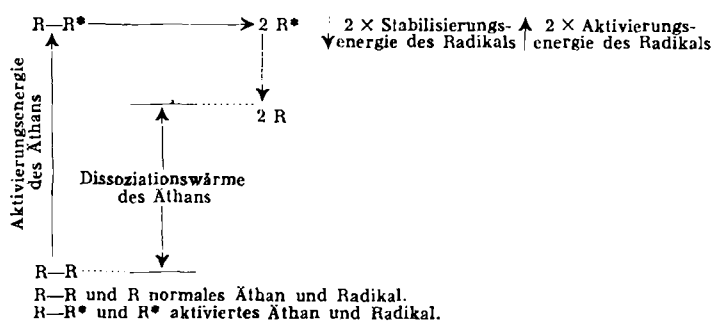
Brom auf Lösungen des Hexaphenyläthans untersucht. Das Brom verschwindet mit einer mindestens einige hundertmal größeren Geschwindigkeit als das Äthan freiwillig zerfällt. Daraus ist zu schließen, daß das reaktionsfähige Brom die sehr schwache Bindung des Äthans direkt aufspaltet, ohne daß das freie Radikal als Reaktionsvermittler zwischendurch auftritt.

Wir kennen nun noch andere Bindungen, die mit großer Leichtigkeit durch elementares Brom aufgespalten werden. Es sind die Bindungen zwischen Alkylen und Metallen, wie sie z. B. in den Blei-, Zinn-, Zink-, Quecksilberalkylen u. a. vorliegen. Wenn bei den Umsetzungen dieser Substanzen mit Halogenen vermutlich auch rein elektrochemische Momente wesentlich mitspielen, so ist doch vielleicht aus der Analogie der Reaktionen ein gewisser Schluß auf die Größenordnungsmäßige Ähnlichkeit der Bindungsenergien zulässig. Es ist daher vermutlich keineswegs ein Zufall, daß der thermische Zerfall der Bleialkyle (P a n e t h<sup>6)</sup>) die lange gesuchten, einfachsten organischen Radikale Methyl und Äthyl geliefert hat. Der thermische Zerfall des Äthans in zwei Methyle würde nach F a j a n s eine Aktivierungsenergie von schätzungsweise 70 Cal erfordern. Die Reaktionen  $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$  und  $\text{CH}_3\text{.CH}_3 = 2\text{C fest} + 3\text{H}_2$  benötigen eine Gesamtenergiezufuhr von 41 bzw. 21 Cal. Und wenn auch zum Eintritt der Reaktionen die unbekannten, höheren Aktivierungsschwellen überwunden werden müssen, so ist doch gut zu verstehen, daß die Erhitzung des Äthans selbst nur zu Zersetzungen von der Art der hier angeführten Reaktionen, nicht aber zu einer Dissoziation in Methyle führt.

### III.

Unsere bisherigen Betrachtungen befaßten sich im wesentlichen mit den Dimeren der Radikale und ihrem Zerfall. Will man sich näher über die freien Radikale selbst orientieren, so wählt man zum Ausgangspunkt zweckmäßig die inverse Reaktion der Radikalassoziation.

Dies führt sofort auf ein wichtiges Grundproblem der Chemie der freien organischen Radikale. Sind die gefärbten Substanzen, die wir gewöhnlich Radikale nennen, wirklich die ersten Zerfallsprodukte ihrer Dimeren, sind es wirkliche „freie“ Radikale, oder sind es Produkte einer nachträglichen Stabilisierung dieser? Es ist gut vorstellbar, daß nach erfolgtem Zerfall im Radikal eine gewisse Umgruppierung der Elektronen zu einer stabileren Konfiguration sich vollziehen kann (innere Stabilisierung), oder daß etwa durch Wechselwirkungen zwischen „freier“ Valenz und Molekülen des Lösungsmittels sich ein Zustand höherer Sättigung einstellt (äußere Stabilisierung). Eine solche Stabilisierung würde auf jeden Fall eine Energieabgabe, ein Absinken des Energieniveaus vom Gipfelpunkt im Augenblick des Zerfalls bedeuten, im Sinn des leicht verständlichen Energieschemas:



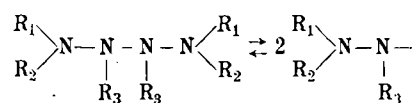
<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1335 [1929]. Naturwiss. 18, 307 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, I, 3662.

Diese Stabilisierungsenergie erscheint beim umgekehrten Vorgang der Assoziation der Radikale als Aktivierungsenergie. Besitzt dieser Vorgang eine merkliche Aktivierungsschwelle, so ist eine Stabilisierung eingetreten, ist die Aktivierungsenergie der Assoziation null, so ist das Radikal wirklich „frei“.

Das Problem ist ein Analogon zu der heute in der Kinetik der Gasreaktion diskutierten Frage, ob der Vereinigung zweier freier Atome, etwa zweier Wasserstoffatome, eine Aktivierung vorausgeht oder nicht. Da man nun heute mehr zu der Ansicht neigt, daß sogar diese rein zwischenatomare Reaktion einer gewissen, wenn auch geringen Aktivierung bedarf, so ist es vielleicht empfehlenswert, das angeschnittene Grundproblem nicht so sehr in der angegebenen Weise als scharfe Alternative zu formulieren. Man wird besser tun, nach dem Grad der Annäherung an den idealen Zustand des wirklich „freien“ Radikals in jedem einzelnen Fall zu fragen.

Eine rein qualitative Behandlungsweise gewisser Beobachtungen beim raschen Abkühlen von Radikallösungen gestattet hier bereits, einige Aussagen zu machen. Der Temperaturkoeffizient einer Reaktion ist um so kleiner, je niedriger die Aktivierungsenergie ist: Im Grenzfall des Verschwindens der Aktivierungsschwelle ist der Koeffizient = 1, die Reaktion verläuft bei allen Temperaturen mit derselben Geschwindigkeit. Bringt man Radikallösungen rasch auf tiefe Temperaturen, so wird sich bei genügend hohem Aktivierungsberg der Radikale die der hohen Temperatur entsprechende Lage des Gleichgewichts einfrieren lassen. Andernfalls wird mit relativ großer Geschwindigkeit die Einstellung der Lösung auf den der tiefen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand erfolgen.

Beobachtungen, die in dieser Richtung bisher gesammelt wurden, besagen einwandfrei, daß in vielen Fällen tatsächlich ein derartiges „Einfrieren“ der Gleichgewichte möglich ist. Wie St. Goldschmidt kürzlich feststellte<sup>7)</sup>, ist dies z. B. bei den Gleichgewichten zwischen Tetrazanen und Hydrazylen



der Fall. Die dreifach substituierten Hydrazyle sind daher relativ weit vom oben näher definierten Idealzustand eines freien Radikals entfernt.

Sieht man von einer einzigen, bisher bekannt gewordenen Ausnahme ab, so scheinen sich die Triaryl-methyle dem Grenzzustand mehr zu nähern, da bei ihnen Versuche zum Einfrieren der Gleichgewichte bisher ergebnislos verliefen. Hier sind also Temperaturkoeffizienten der Assoziationskonstanten bzw. Aktivierungs- (Stabilisierungs-) Energien der Radikale zum mindesten klein.

Die exakte Behandlung der Frage kann durch Messung der Assoziationsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Dies ist in gewissen Fällen, so vermutlich bei den Hydrazylen Goldschmidts, sicherlich prinzipiell möglich, aber bisher noch nicht durchgeführt. Bei der Mehrzahl der Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff dagegen sind die Assoziationsgeschwindigkeiten so groß, daß ihre direkte Messung unmöglich wird. Eine solche ist nun aber auch keineswegs unbedingt nötig.

<sup>7)</sup> LIEBIGS Ann. 473, 279 [1929].

Man kann sie, bei Kenntnis der Zerfallskonstanten, durch eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten ( $K$ ) ersetzen, da die Beziehung (Massenwirkungsgesetz) gilt:

$$\frac{[R]^2}{[R-R]} = K = \frac{K_{\text{diss.}}}{K_{\text{ass.}}}$$

( $K_{\text{diss.}}$  = Zerfallskonstante des  $R-R$ ,  $K_{\text{ass.}}$  = Konstante der Assoziationsgeschwindigkeit), woraus  $K_{\text{ass.}} = \frac{K_{\text{diss.}}}{K}$  berechenbar wird.

Weiter kann man aus dem gegebenen Energieschema ablesen, daß die totale Energiedifferenz zwischen dimerem und monomerem Radikal der Differenz der Aktivierungsenergien der beiden inversen Reaktionen gleich ist. Diese Energiedifferenz ist die Dissoziationswärme ( $D$ ) des Dimeren:

$$D = E_{r-r} - 2E_r$$

Die Dissoziationswärme ist aber berechenbar aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten nach der Formel:

$$-D = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

( $K_1$  und  $K_2$  sind Gleichgewichtskonstanten).

Für ein ideales „freies“ Radikal sollen  $D$  und  $E_{r-r}$  gleich ( $E_r = 0$ ), Zerfallskonstanten und Gleichgewichtskonstanten in gleicher Weise von der Temperatur abhängig sein. Die tatsächlich etwa aufzufindende Differenz wäre die doppelte „Stabilisierungsenergie“ des Radikals.

Hieraus ist ersichtlich: Führt die Frage nach der Energie der zentralen Bindungen der Dimeren zum Studium der Kinetik der Zerfallsreaktionen, so macht die Erforschung der Radikale selbst die experimentelle Untersuchung der Dissoziationsgleichgewichte nötig.

Man verfügt heute im wesentlichen über zwei Verfahren (mit verschiedenen Anwendungsgebieten), nach denen man Dissoziationskonstanten messen kann. Es ist kennzeichnend für die traditionelle Art der organisch-chemischen Forschung, daß diese Verfahren erst in den letzten Jahren ausgearbeitet sind, während die exakte Bearbeitung der elektrolytischen Dissoziationen schon seit Jahrzehnten Allgemeingut der Chemiker geworden ist. Beide Methoden laufen auf die Bestimmung des Dissoziationsgrades ( $\alpha$ ) hinaus, der mit der Dissoziations- (Gleichgewichts-) Konstanten durch die Gleichung

$$K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot v}$$

( $v$  = Volum in l, in dem 1 Mol Dim. gelöst ist)

verknüpft ist.

Die erste, rein chemische, ist von St. Goldschmidt an Tetrazan  $\rightleftharpoons$  Hydraxyl<sup>8)</sup>- sowie Peroxyd  $\rightleftharpoons$  Aroxyl<sup>9)</sup>-Gleichgewicht entwickelt worden. Sie ist besonders in den Fällen brauchbar, in denen sich die Gleichgewichte einfrieren lassen, und besteht in der titrimetrischen Ermittlung des Radikalanteils mittels eines passenden Reagenses. Das tiefgefärbte Radikal ist selbst der Indikator. Die Bestimmung der Hydrazyle ist durch Hydrochinon oder Hydrazobenzol möglich.

Die zweite Methode ist ein optisches Verfahren. Es ist besonders von Ziegler und Ewald an Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff ausgebildet worden. Es

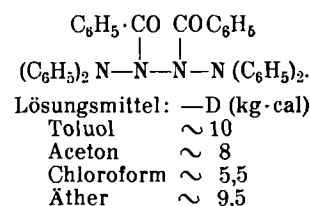
besteht einfach darin, daß man die Farbstärke (Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ ) einer Radikallösung mit steigender Verdünnung mißt. Mit der Verdünnung wächst die Dissoziation, und damit auch der Extinktionskoeffizient, bis, bei unendlicher Verdünnung, völliger Zerfall und damit ein Grenzwert der Extinktion erreicht wird. Für eine bestimmte Verdünnung gilt dann:

$$\alpha_v = \frac{\epsilon_v}{\epsilon_\infty}$$

eine Beziehung, wie sie ganz entsprechend auch bei der elektrolytischen Dissoziation hinsichtlich der Leitfähigkeit auftritt. Die Schwierigkeit der Methode liegt lediglich in der Notwendigkeit des völligen Ausschusses der atmosphärischen Luft begründet, doch läßt sie sich ohne allzu unförmliche Apparaturen in verhältnismäßig einfacher Weise meistern.

Mit Hilfe dieser Methoden sind die Gleichgewichtskonstanten und Dissoziationswärmen vieler Substanzen bestimmt worden. Für das Hexaphenyläthan ergaben sich die Dissoziationswärmen in neun verschiedenen Lösungsmitteln zu  $11,5 \pm 1$  Cal, der Einfluß des lösenden Mediums scheint daher hier gering zu sein. Da die Aktivierungsenergie (vorläufig) sich zu 13–16 Cal ergeben hatte, scheint die geringe Differenz von 2–5 cal auf das Vorhandensein einer Stabilisierung im Molekül des Triphenylmethyls hinzudeuten (pro Molekül Triphenylmethyl etwa 1–2,5 Cal). Die völlig scharfe Behandlung der Frage erfordert große Meßgenauigkeit und wird erst später möglich sein.

Für die Tetrazane hat Goldschmidt gefunden, daß die Dissoziationswärmen stark vom Lösungsmittel abhängig sind:



Der Unterschied rührt wahrscheinlich daher, daß die (äußeren) Stabilisierungsenergien hier wesentlich größer sind als beim Triphenylmethyl. Eine Abhängigkeit dieser Energiebeträge vom Lösungsmittel muß sich dann bei den Tetrazanen in den Dissoziationswärmen auch am stärksten auswirken. Diese Überlegung steht im Einklang mit dem schon erwähnten experimentellen Befund, daß sich die Dissoziationsgleichgewichte der Tetrazane bequem einfrieren lassen.

Im übrigen wechseln die Dissoziationswärmen der Tetrazane natürlich auch mit der Konstitution. St. Goldschmidt hatte Werte zwischen etwa 5 bis 7 und 18 Cal festgestellt. Macht man die theoretisch mit einiger Wahrscheinlichkeit zu begründende Annahme, daß die Stabilisierungsenergien verschiedener Radikale in selben Lösungsmittel ungefähr gleich sind, so werden aus solchen Messungen auch die Aktivierungsenergien der Zerfallreaktionen wenigstens ihrem Gang nach schätzbar, und es werden sich dann auch Zusammenhänge zwischen Dissoziationswärmen und Konstitution herausstellen können. In der Tat haben die Goldschmidtschen Messungen Anhaltspunkte hierfür geliefert. Bei der Unsicherheit der Voraussetzungen wird man aber auch hier gut tun, auf die Aktivierungsenergien selbst zurückzugehen.

Befanden wir uns bei der Diskussion der Aktivierungsverhältnisse der freien Radikale selbst noch auf dem Boden der ersten — wenn auch vorläufigen —

<sup>8)</sup> LIEBIGS ANN. 437, 199 [1924]; 473, 140 [1929].

<sup>9)</sup> Ebenda 445, 127 [1925].

„Ergebnisse“, so mußte die Besprechung eines weiteren wichtigen Umstandes völlig in den Bereich der Probleme verwiesen werden. Dies gilt für die Frage, wie weit etwa sterische Verhältnisse die Assoziationsgeschwindigkeit beeinflussen können. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie ( $E$ ) und Reaktionsgeschwindigkeit (Konstante  $K$ ) ist von der Form:

$$K = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

eine Gleichung, die in den letzten Jahren im Zusammenhang mit reaktionskinetischen Problemen von verschiedenen Autoren benutzt worden ist, und an der Hückel<sup>10)</sup> eine schärfere Analyse der Erscheinungen entwickelt hat, die wir gemeinhin unter dem Namen der „sterischen Hinderung“ kennen. Eine „sterische Behinderung“ der Assoziation, d. h. eine Verkleinerung oder Abschirmung der reaktionsfähigen Zentren der Radikale kommt in der Größe der Konstanten vor der  $e$ -Funktion (Aktionskonstante nach Hückel) zum Ausdruck. Ihre genaue Kenntnis kann nur durch äußerst präzise Messungen von der Art der oben beschriebenen vermittelt werden, so daß bei dem augenblicklichen Stand der Experimente sich über dieses Problem noch keine genaueren Aussagen machen lassen.

#### IV.

Die vorstehenden Ausführungen geben ein Bild von der Mannigfaltigkeit der Einflüsse, die dafür bestimmend

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1517 [1928].

sind, ob irgendeine Substanz stark oder schwach dissoziiert erscheint. Es kann hiernach nicht wundernehmen, daß die ältere, primitive Behandlungsart der radikalchemischen Phänomene nicht zur Aufdeckung irgendwelcher klarer Beziehungen geführt hat. Es sind ja mindestens drei Variable, Aktivierungsenergien der Äthane und Radikale und sterischer Faktor (Aktionskonstante) der Assoziation<sup>11)</sup>, die zu berücksichtigen und deren jeweilige Abhängigkeit von der Konstitution zu ergründen sein wird. Die Probleme sind erkannt, die notwendigen neuen Arbeitsmethoden sind entwickelt, sie haben bereits in einigen typischen Fällen zu den ersten Ergebnissen geführt. Es ist anzunehmen, daß eine Fortsetzung des eingeschlagenen Wegs uns neue, wesentliche und tiefgreifende Einblicke in ein Gebiet eröffnen wird, das seit der klassischen Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg durch 30 Jahre hindurch die Aufmerksamkeit der Forscher immer wieder gefesselt hat. [A. 120.]

<sup>11)</sup> Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß natürlich auch für die monomolekulare Zerfallsreaktion der

Äthane ein Gesetz:  $K = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$  gilt, und daß die „Aktionskonstante“ hier keine so anschauliche Deutung finden kann wie im Falle der bimolekularen Reaktionen. Man könnte vermuten, daß für die spontan zerfallenden organischen Moleküle diese Konstanten vielleicht gleich wären. Dies ist jedoch allem Anschein nach nicht der Fall.

## Die analytische Bedeutung von Alterungserscheinungen.

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Laboratorium der Siemenswerke.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M.

am 13. Juni 1930.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

Bekanntlich können manche Niederschläge in verschiedenen Formen entstehen, die sich nicht bloß morphologisch, sondern auch in physikalischer und chemischer Hinsicht erheblich voneinander unterscheiden. Man kann z. B. manche Oxydhydrate als schleimige, gelatinöse Fällungen, andererseits aber auch als dichte, kristalline Abscheidungen erhalten. Die kolloiden Formen wandeln sich im Laufe der Zeit, z. B. beim Liegenlassen an Luft, unter Wasser, rascher in der Wärme in die stabileren kristallinen Formen um. Diese allmähliche Umwandlung pflegt man als „Alterung“ zu bezeichnen.

Röntgenspektrogramme zeigen, daß die frischgefällten Gele keine oder nur ganz schwache Interferenzlinien aufweisen; je weiter die Alterung fortschreitet, um so intensiver werden die Linien.

Daraus kann man zunächst schließen, daß der Alterungsvorgang in einem Übergang von feindispersen in grobdisperse Formen, also in einer Kornvergrößerung besteht. Außerdem deutet die Tatsache, daß die Interferenzlinien bei nur wenig gealterten Formen nicht bloß schwach, sondern auch sehr verwaschen sind, darauf hin, daß das Krystallgitter in diesem Alterungszustand noch recht mangelhaft ausgebildet ist.

Diese Deutung hat zuerst Haber<sup>1)</sup> klar formuliert, indem er sagte, daß die Molekeln bei den jungen Gelen völlig regellos angehäuft sind. Erst im Laufe der Alterung beginnen sie sich mehr und mehr zu ordnen und sich schließlich zu einem praktisch vollkommenen Krystallgitter zusammenzufügen. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Alterungserscheinungen ist

demnach der Übergang von Systemen geringster zu solchen größter Ordnung.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich Alterungs- und Rekristallisationserscheinungen. Die Rekristallisation besteht gleichfalls in einer Kornvergrößerung, jedoch von Stoffen mit von vornherein gutausgebildetem Gitter, also von Systemen mit gleichbleibender, hoher Ordnung. Die Alterung bedeutet hingegen eine Kornvergrößerung von Stoffen mit einem sich allmählich erst ausgebildeten Gitter, also von Systemen mit anfangs niedriger, allmählich wachsender Ordnung. Der Alterungsvorgang hat mit der völligen Ausbildung eines Gitters sein Ende erreicht. Anschließend beginnt dann erst der Rekristallisationsprozeß der neugebildeten Krystalle. Praktisch wird sich eine scharfe Grenze zwischen Alterung und Rekristallisation schwer feststellen lassen. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auch streng genommen nicht bloß auf die Alterung, sondern können unter Umständen die Rekristallisation miteinschließen, deren Wirkungen auf die Eigenschaften der Stoffe sich in manchen Fällen nur quantitativ von denen der Alterung unterscheiden.

Alterungsfähige Stoffe ändern infolge der durchgreifenden Wandlung ihres inneren Aufbaus im Verlaufe der Alterung naturgemäß ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz erheblich. Vom analytischen Standpunkt aus gesehen, bringen die auf diese Weise entstehenden Eigenschaftsänderungen manche Vorteile mit sich.

Frisch gefällte Gele sind schleimig, gequollen, gelatinös; sie setzen sich schlecht ab und lassen sich oft kaum