

zweifelloos das Schellackreinharz, denn Filme daraus besitzen etwa denselben Alkoholgehalt wie Filme aus Schellackrohharz.

Natürlich kann dieser Alkoholgehalt langsam vermindert werden, entweder durch langes Liegenlassen oder erhöhte Temperatur. So zeigten Schellackfilme, die 10 Jahre lang gelagert hatten, nur noch einen Alkoholgehalt von 0,5% und andererseits Schellackfilme, die 2 Tage auf 50 bis 60° erwärmt worden waren, noch etwa 1,5% Alkohol, jedoch geht offenbar die Abgabe so langsam und schwer vor sich, daß man in der Technik, die ja mit dickeren und daher schwer diffundierbaren Filmen arbeiten muß (wir verwendeten durchschnittlich Filme von 0,05—0,1 mm Stärke), häufig mit noch alkoholfuchten Filmen rechnen muß.

Ferner ist dieses Verhalten des Schellacks bei der Charakterisierung seiner Eigenschaften wohl zu berücksichtigen.

Dieses hartnäckige Festhalten des Alkohols legt den Gedanken nahe, daß hier keine adsorptive, sondern eine chemische Bindung vorliegt. Der Gedanke, daß der Sauerstoff im Schellackreinharz vierwertig reagieren könnte, wurde ja bereits von *Bhattacharya*³⁾ ausgesprochen, der so die Löslichkeit von Schellack in verdünnter schwefliger Säure und wäßrigen Sulfidlösungen erklären will. Auch hier dürfte es sich um etwas ähnliches handeln, zumal sich eine gewisse grobe Übereinstimmung mit der früher⁴⁾ veröffentlichten Formel für Schellackreinharz findet. Auf das dieser Formel zugrunde liegende Molekulargewicht von 1831 würden sich bei Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol 4,6% OC_2H_5 berechnen, gefunden wurden in Schellackreinharz bei mehreren Versuchen nach 30stündigem Trocknen bei 45—47° 3,2%. [A. 46.]

³⁾ London Shellac Research Bureau, Techn. Paper Nr. 6. S. 8.

⁴⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. XI, Heft 2. S. 104.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

41. Hauptversammlung in Düsseldorf, 21. bis 24. Mai 1936.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

„Verbrennungsvorgänge und Explosionen in der Gasphase.“

M. Bodenstein, Berlin: „Die reaktionskinetischen Grundlagen der Verbrennungsvorgänge.“

Vortr. dankt für die Verleihung der Bunsen-Denkünze. Er gibt zugleich mit seinem Vortrage einen Überblick über sein Arbeitsgebiet, d. h. über die Probleme der chemischen Kinetik. Die kinetische Gastheorie ist die einfache und klare Grundlage der chemischen Kinetik. Sie lehrt die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen der Reaktionspartner kennen. Aber nur ein kleiner Bruchteil dieser Stöße führt tatsächlich zur Umsetzung; denn nicht die Häufigkeit der bei gegebener Temperatur und Konzentration wohl definierten Zusammenstöße ist für die Einleitung des Reaktionsaktes entscheidend, sondern vielmehr die Überschreitung eines kritischen Energiewertes durch einen Bruchteil der reagierenden Moleküle. Die Zahl dieser aktivierten Moleküle läßt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Für die Aktivierung und Desaktivierung kommen hauptsächlich die Stöße der Moleküle untereinander und mit der Gefäßwand in Frage. Vom kinetischen Gesichtspunkte aus ist die Katalyse zunächst nichts anderes als die Bereitstellung der nötigen Aktivierungsenergie durch Stöße mit der Wand.

Diese Grundvorstellungen der Gastheorie lassen sich nun unter Berücksichtigung kleinerer Modifikationen („Sterische Faktoren“, Verteilung der Energie auf bestimmte Schwingungszustände, Möglichkeit des Eintretens von Dreierstößen) auf die Fülle chemischer Umsetzungen anwenden. Dabei stellt sich heraus, daß nur die wenigsten Reaktionen einfachen kinetischen Gesetzmäßigkeiten gehorchen. So findet man z. B., daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration eines Reaktionspartners ist, oder daß gewisse Gase — Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte — einen geschwindigkeitshemmenden Einfluß haben. Besondere Schwierigkeiten bietet die häufig beobachtete Störung des normalen Ablaufes durch Spuren von Verunreinigungen¹⁾. Bei Lichtreaktionen ist das photochemische Äquivalentgesetz meist nicht erfüllt, oft werden für ein absorbiertes Lichtquant viele Tausende von Molekülen umgesetzt.

Alle diese Unstimmigkeiten lassen sich nun so verstehen, daß man sie als Kettenreaktionen deutet. Über die Art des Kettenablaufes lassen sich aus der Geschwindigkeit der Gesamtreaktion manche Schlüsse ziehen, die zwar für sich allein häufig nicht eindeutig sind, aber bei Heranziehung von z. B. optischen und spektroskopischen Daten mitunter voll-

kommene Klarheit über die Teilvorgänge liefern. Die Berechtigung des dabei benutzten Rechenverfahrens ist von Votr.^{1a)} kürzlich aufgezeigt worden.

Für Verbrennungsreaktionen konnte gezeigt werden, daß sie sämtlich über Ketten verlaufen. Besonders für explosive Reaktionen haben sich die in den letzten Jahren hauptsächlich von *Semenoff*²⁾ und *Hinshelwood*³⁾ entwickelten Vorstellungen über Verzweigung von Reaktionsketten als fruchtbar erwiesen. Eine an sich langsame Umsetzung wird dann einen turbulenten, explosiven Verlauf nehmen, wenn bei einem oder mehreren der Zwischenvorgänge gleichzeitig zwei oder gar mehrere instabile Zwischenkörper häufiger entstehen, als sie infolge irgendeines Kettenabbruches deaktiviert werden können.

C. N. Hinshelwood, Oxford: „Explosiv verlaufende Reaktionen.“

Man hat früher gelegentlich versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit als Quotienten aus chemischer Affinität und chemischem Widerstand zu bestimmen. Es gibt indessen keinerlei Beziehung zwischen Affinität und Geschwindigkeit des Umsatzes, denn die Affinität ist eine thermodynamische Größe, die allein vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängt, wohingegen der chemische Widerstand und mit ihm die Reaktionsgeschwindigkeit von einem energetisch ausgezeichneten intermediären Zustand gewisser Moleküle abhängen und darum nicht thermodynamisch, sondern statistisch zu deuten sind.

Das Abklingen dieses anormalen Zustandes weniger besonders bevorzugter Moleküle wird stets von Einfluß auf den Ablauf der Reaktion sein. So kommt man zwangsläufig zu der Annahme von Reaktionsketten, die verschieden lang sein und sich möglicherweise verzweigen können.

Während der Nachweis längerer Ketten heute keine übermäßigen Schwierigkeiten mehr bietet, ist die experimentelle Erfassung kurzer Ketten sehr kompliziert. Man kann eine Methode zum Nachweis sehr kurzer Ketten auf den Zusatz minimaler Mengen von Stickoxyd zum Reaktionsgemisch gründen. Spuren von NO hemmen nämlich den Umsatz. So

^{1a)} Trabajos del IX. Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Tomo II. Química — Física; s. a. diese Ztschr. 47, 361 [1934].

²⁾ Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935.

³⁾ Kinetics of chemical Change in gaseous systems. Oxford 1933.

¹⁾ Z. physik. Chem., Abt. B, 20, 451 [1933].

sinkt z. B. die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Diäthyläther⁴⁾ bei einem Partialdruck des zugesetzten Stickoxyds von nur 0,5 mm auf die Hälfte und erreicht bei etwa 2 mm Partialdruck einen bestimmten minimalen Grenzwert. Der Effekt erklärt sich aus einem Kettenabbruch durch die NO-Molekeln. Bei maximal gehemmter Reaktion findet völliger Kettenabbruch statt. Die Größe der Hemmung im Verhältnis zur ungehemmten Reaktion gestattet den Rückschluß auf die Länge der Ketten.

Mit dieser Methode läßt sich nun zeigen, daß der Zerfall von Propionaldehyd und einigen Äthern über Ketten von 1,5—3,5 Gliedern verläuft. Für Dimethyläther findet man eine Kettenlänge von 15—20 Gliedern. Andererseits treten beim Zerfall von Aceton und Methylalkohol keine Ketten auf, so daß die Hypothese, daß organische Zerfallsreaktionen allgemein über Ketten verlaufen, nicht aufrecht erhalten werden kann.

Man muß annehmen, daß es mehrere Arten aktivierter Molekeln gibt. Diese unterscheiden sich dadurch, daß sie auf verschiedene Weise befähigt sind, Ketten zu liefern. Die durchschnittliche Kettenlänge ist um so größer, je höher die Aktivierungswärmen sind.

Der Übergang von einer kettenlosen zu einer über Ketten verlaufenden Reaktion läßt sich beim Acetaldehyd⁵⁾ nachweisen. Die thermische Zersetzung verläuft ohne Ketten; für den photochemischen Zerfall bei etwa 300° ergibt sich aus der Quantenausbeute (>100) ein kettenmäßiger Verlauf. Die kleinen Wärmetönungen vieler organischer Reaktionen legen die Annahme kurzer Ketten nahe; bei stärker exothermen Reaktionen, wie es die Oxydationsreaktionen sind, treten längere Ketten auf, die ihren komplizierten Ablauf bedingen. Als charakteristische Kennzeichen für Kettenreaktionen darf man einen starken Einfluß der Gefäßdimensionen, eine Beschleunigung der Reaktion durch Fremdgaszusatz, eine Hemmung durch Spuren gewisser Fremdstoffe und einen bemerkenswerten Einfluß der Konzentration der Reaktionsteilnehmer erwarten.

Die explosiv verlaufenden Reaktionen zeigen nun diese Merkmale am auffallendsten. Sie werden ausführlich erläutert an dem Beispiel des Chlorknallgases. Bei dem Übergang von langsamer Reaktion zur Explosion kann man zwischen thermischer Entflammung und Entflammung durch Kettenverzweigung unterscheiden⁶⁾. Die freiwerdende Wärme ist nicht die Ursache der Explosion, wie einst *van t'Hoff*⁷⁾ annahm, sondern vielmehr ihre Folge; bei der rein thermischen Entflammung ist die Wärme sowohl die Ursache wie auch die Folge der Explosion.

Die merkwürdige Erscheinung der oberen und unteren Explosionsgrenzen ist nur durch die Annahme von Ketten zu deuten, die bald an der Wand (bei kleinen Drucken), bald in Gasraum (bei höheren Drucken) abgebrochen werden. Die theoretische Deutung dieser Erscheinungen geht auf *Semenoff*⁸⁾ zurück. Entartete Explosionen, die mit einem sehr unvollständigen Umsatz verbunden sind, lassen sich aus einer starken Beeinflussung der Kettenverzweigung durch die entstehenden Reaktionsprodukte erklären. Als Beispiele dienen die Oxydation von Kohlenmonoxyd, die von *Semenoff* und Mitarb.⁹⁾, und die Verbrennung von Wasserstoff in Gegenwart von NO₂, die von *Hinshelwood* und Mitarb.¹⁰⁾ aufgeklärt werden konnten.

Noch verwickelter liegen die Verhältnisse im Falle der Metastabilität des Systems. Wenn nämlich die allerersten Kettenträger an der Wand gebildet werden¹¹⁾, so wird das System auch innerhalb der Explosionsgrenzen dann als stabil

erscheinen, wenn die Gefäßwände völlig vergiftet sind. Zur Einleitung der Explosion bedarf es also hier nicht der Überschreitung der Grenzen, sondern der Aufhebung einer Hemmung. Daß die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen an Explosionsgrenzen in dem hier erläuterten Sinne gebunden ist, ist noch nicht erwiesen.

Die Frage nach den Kettenträgern selbst ist im einzelnen Falle recht schwierig zu beantworten. Reaktionskinetische Daten liefern oft keine eindeutige Antwort. Darum darf es nicht wundernehmen, wenn trotz recht befriedigender Kenntnisse über den Verbrennungsvorgang selbst der kettenmäßige Ablauf des Reaktionsmechanismus noch weitgehender Klärung bedarf.

K. F. Bonhoeffer, Leipzig: „*Optische Untersuchungen an Flammen.*“

Ein beträchtlicher Teil der Wärme von Flammen wird als Strahlung abgegeben. Die Temperaturstrahlung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flamme wie ein glühender Körper leuchtet. Jeder glühende Körper ist ein Temperaturstrahler. Die bisherigen Untersuchungen über Flammentemperaturen beruhen sämtlich auf der Annahme, daß auch bei der Flammenstrahlung — und zwar sowohl bei stationär brennenden Flammen, wie auch bei Explosionen — eine reine Temperaturstrahlung vorliege. Es erhebt sich die Frage, inwieweit das richtig ist; denn bei einer Flamme handelt es sich nicht um ein thermodynamisches Gleichgewicht, sondern um den kinetischen Ablauf einer chemischen Reaktion.

Flammentemperaturen kann man nach der Methode von *Kurylbaum*¹²⁾ messen; man beobachtet die Flamme gegen einen glühenden Körper als Hintergrund, dessen Temperatur man solange verändert, bis die Flamme die Helligkeit weder vermehrt noch vermindert. Weitere Bestimmungen ergeben sich aus der Messung des Quotienten aus Absorption und Emission, aus der Intensität passend gefärbter Flammen, aus der Temperatur einer Drahtsonde, die von den brennenden Flammengasen umspült wird, und aus der Berechnung auf Grund spezifischer Daten. Die Übereinstimmung aller dieser Methoden ist i. allg. gut.

Obwohl es also den Anschein hat, als ob die Flammen Temperaturstrahler seien, so bleibt die Möglichkeit bestehen, daß wenigstens ein Teil der Strahlung durch Chemilumineszenz hervorgerufen werde. Eine Reihe von Erfahrungstatsachen, wie z. B. die Strahlung der Bunsenflamme¹³⁾, die bekannte Lumineszenz bei der Oxydation des Phosphors, Beobachtungen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und die Lichtemission bei der Verbrennung von CS₂ mit Stickoxyden¹⁴⁾, scheint diese Annahme zu stützen. Auch die Arbeiten *W. E. Garner*¹⁵⁾ machen das Auftreten einer typischen Reaktionsstrahlung wahrscheinlich.

Dazu kommen theoretische Gründe. Als Träger des Spektrums der Bunsenflamme im Ultrarot kommen die Reaktionsprodukte Kohlendioxyd und Wasser in Betracht. Dabei sind Knickschwingungen und Valenzschwingungen angeregt. Aus der Lebensdauer der angeregten Zustände im Vergleich mit der Dauer einer Explosion folgt, daß eine dem thermischen Gleichgewicht entsprechende Energieverteilung noch nicht vorliegen kann, weil die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung zwischen der Energie der inneren Freiheitsgrade und denen der Translation nicht ausreicht. Die Zahl der zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Translations- und Schwingungsenergie nötigen Stöße ergibt sich aus neueren Arbeiten von *Kneser*¹⁶⁾ und *Eucken*¹⁷⁾.

¹²⁾ Physik. Z. **3**, 332 [1902]; Verh. dtsh. phys. Ges. **5**, 428 [1903], **8**, 239 [1906].

¹³⁾ *Haber*, diese Ztschr. **42**, 745 [1929].

¹⁴⁾ *van Liempt*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 160, 549, 862 [1933]; **53**, 760 [1934].

¹⁵⁾ J. chem. Ind. (russ. Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti) **54**, 341 [1935]; J. chem. Soc. London **1928**, 280; **1935**, 144; Ind. Engng. Chem. **20**, 1008 [1928]. Vgl. *Wohl* u. *Magat*, Z. physik. Chem., Abt. B, **19**, 117 [1932].

¹⁶⁾ S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **69**, 189 [1935] und Z. techn. Physik **16**, 213 [1935]. Physik. Z. **32**, 179 [1931].

¹⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. B, **27**, 235 [1934]. Naturwiss. **20**, 85 [1932].

⁴⁾ *Staveley* u. *Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc., London **154**, 344 [1936].

⁵⁾ Vgl. Nature **135**, 67 [1935]. Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **111**, 380 [1926].

⁶⁾ *Semenoff*, Z. physik. Chem., Abt. B, **2**, 161 [1929]. *Sagulin*, ebenda **1**, 287 [1929].

⁷⁾ Etudes de dynamique chimique, 1884.

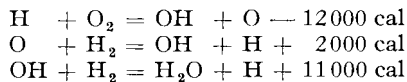
⁸⁾ Z. Physik **285**, 571 [1928]. *Semenoff*, Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935. Z. physik. Chem., Abt. B, **2**, 161 [1929].

⁹⁾ Z. physik. Chem., Abt. B, **6**, 307 [1930].

¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc., London, **119**, 591 [1928]; **122**, 610 [1929].

¹¹⁾ *Haber* u. *Alyea*, Naturwiss. **18**, 441 [1930]. Z. physik. Chem., Abt. B, **10**, 193 [1930].

Die hauptsächlichsten Träger der sichtbaren und ultravioletten Emission sind die freien Radikale OH, CH und C₂. Wenn nun z. B. bei der Wasserstoffverbrennung die OH-Bande auftritt, so wird man versuchen, einen Kettenmechanismus aufzustellen, der über OH verläuft. Wie beim Knallgas ist auch hier das einfache alte Schema am plausibelsten:



Man hat früher gegen die stark endotherme erste Gleichung Bedenken geäußert; doch läßt sich sagen, daß dieser Mechanismus zur Explosion führen muß, da er unter Kettenverzweigung verläuft.

Es wird auf die Chemilumineszenz bei kalten Flammen¹⁸⁾, bei der Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit atomarem Wasserstoff¹⁹⁾, beim Vorwärmen eines explosiblen Gemisches unterhalb der Zündtemperatur²⁰⁾ und auf die Chemilumineszenzerscheinungen nach der Explosion („Nachbrennen“)²¹⁾ hingewiesen. Alle durch das Spektrum angezeigten Stoffe sind Zwischenprodukte bei der Verbrennung und spielen deshalb im Verbrennungsmechanismus eine Rolle. Damit soll aber nicht gesagt werden, daß nicht noch andere Zwischenprodukte oder Radikale auftreten können, die sich nicht durch das Spektrum nachweisen lassen. Man muß sich also vor der Aufstellung eines zu engen Reaktionsschemas hüten.

R. Becker, Berlin: „Über Detonation.“

Vortr. behandelt die chemische Umsetzung eines explosiblen Gasgemisches, das sich in einem langen Rohre befindet. Je nach der Geschwindigkeit ihres Ablaufes kann die Reaktion verschiedenen Charakter tragen. Für den Fall einer durch das Rohr hindurchlaufenden Reaktion ergeben sich zwei grundsätzlich verschiedene Umsetzungstypen. Im ersten Falle findet in der Reaktionszone eine geringe Druckänderung statt. Die Schwadengeschwindigkeit ist negativ, d. h. die Verbrennungsprodukte strömen nach rückwärts ab. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion beträgt höchstens einige Meter pro Sekunde, d. h. sie ist gering; die Reaktion hat den Charakter einer Verbrennung. Im zweiten Falle erfolgt in der Reaktionszone eine starke Verdichtung. Die Schwadengeschwindigkeit ist positiv. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Umsatzes erreicht einige Kilometer in der Sekunde. Man bezeichnet diese Möglichkeit als Detonation.

Sieht man die beiden Erscheinungsformen des Umsatzes makroskopisch an, so bietet gerade die Erforschung des Verbrennungsvorganges auch heute noch beträchtliche Schwierigkeiten, weil die Verbrennung in komplizierter Weise von chemisch-kinetischen Größen abhängt. Anders die Detonation: sie ist in dem hier vorliegenden Falle der eindimensionalen Gasbewegung exakt berechenbar unter der Voraussetzung, daß innerhalb der Wellenfront die Sätze von der Erhaltung der Masse, der Energie und des Impulses ihre Gültigkeit behalten²²⁾.

Die Entstehung einer Knallwelle wird durch ein gedankliches Experiment erläutert. Man denke sich ein einseitig durch einen Stempel verschlossenes Rohr, das gleichmäßig mit ruhender Luft erfüllt sei. Erteilt man dem Kolben eine gewisse Geschwindigkeit, so läuft eine Verdichtungswelle mit Schallgeschwindigkeit vor dem Stempel her. Bei Vergrößerung der Kolbengeschwindigkeit entsteht eine zweite Verdichtungswelle, die nach einiger Zeit die erste Welle einholen wird, da einmal die Temperatur infolge adiabatischer Kompression — und daher auch die Schallgeschwindigkeit — höher, dann aber auch die Strömungsgeschwindigkeit des Gases größer geworden ist. Das Bestreben der Partien größerer Dichte, diejenigen von geringerer Dichte einzuholen, führt zur Versteifung der Wellenfront, bis durch Kompensation infolge von Wärmeleitung und Reibung ein quasi-stationärer Zustand in der

gleichförmig fortschreitenden Knallwelle erreicht ist. Man findet diese Vorstellungen gelegentlich bei Grubenexplosionen bestätigt, wo die Zerstörungen — weit entfernt vom Explosionsherd — erst dann eintreten, wenn sich die Druckwelle zur Knallwelle versteift hat. Es läßt sich berechnen, daß die mit der Knallwelle verbundene Erhitzung des explosiblen Gasgemisches viel intensiver ist, als die adiabatische Erwärmung bei einer Kompression auf den gleichen Druck.

Auf Grund dieser Vorstellungen wird der Übergang von einer Verbrennung zu einer Detonation verständlich. Die neueren Untersuchungen von Bone²³⁾, Fraser²⁴⁾ und Wheeler²⁵⁾ haben dies möglich gemacht. Bei wachsender Verbrennungsgeschwindigkeit läuft schließlich eine Druckwelle mit dem Tempo einer hydrodynamischen Welle vor der Verbrennungsfront her, die sich, wie oben erläutert, zur Knallwelle versteifen muß. In dieser Knallwelle startet dann, vor der Verbrennungsfront und in räumlicher Trennung von ihr, die eigentliche Detonationswelle. Das sprunghafte Vorausrücken der Detonationswelle und ihr späteres Zusammenfließen mit der langsamer nachfolgenden Verbrennungsfront und die spiralförmige Bewegung der Flammenfront einer Detonationswelle²⁶⁾ wird erläutert durch ganz hervorragende photographische Aufnahmen, die mit Hilfe eines rotierenden Spiegels gelungen sind.

W. Jost, Hannover: „Probleme der Zündung und Flammenfortpflanzung“²⁷⁾.

Im vorhergehenden Vortrage wurde ausgeführt, daß die Detonation unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Im Gegensatz hierzu ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer gewöhnlichen Flamme bedingt durch den kinetischen Ablauf des Umsatzes und die Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Dementsprechend verhält sich die Flamme je nach den äußeren Bedingungen verschieden. Die Verbrennung wird anders verlaufen, wenn sie ein geschlossenes, als wenn sie ein offenes Rohr durchläuft. Sie ist davon abhängig, ob am oberen oder am unteren Rohrende gezündet wird. Daneben ist eine größere Anzahl zufälliger Faktoren mitbestimmend für die Charakterisierung der Flamme.

Die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Flammen läßt sich statisch oder dynamisch durchführen. Die statische Methode geht auf Mallard und Le Chatelier²⁸⁾ zurück; bei ihr registriert man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung photographisch. Die dynamische Methode nach Gouy und Michelson²⁹⁾ kompensiert das Fortschreiten der Flamme durch den Gegenstrom des explosiblen Gasgemisches.

Von der Vorstellung ausgehend, daß das Fortschreiten der Flamme durch die Erhitzung des unverbrannten Gasgemisches auf Zündtemperatur bedingt sei, haben Nusselt, Jouguet und Daniell³⁰⁾ Berechnungen der Verbrennungsgeschwindigkeit durchgeführt; namentlich die Nusseltsche Formel gibt in vielen Fällen die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Gemischzusammensetzung richtig wieder.

Die durch Leitung von der Brennzone auf die benachbarten Volumenelemente übertragene Wärme kann indessen nicht als allein maßgebend für den Mechanismus der Flammengeschwindigkeit angesehen werden. Aus den voraufgehenden Vorträgen ist bereits bekannt, daß in der Flammenzone angeregte Moleküle, freie Radikale und Atome angenommen

¹⁸⁾ Polanyi u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B, **1**, Heft 1 [1929].

¹⁹⁾ Bonhoeffer u. Haber, Z. physik. Chem., Abt. A, **137** 263 [1928]; v. Wartenberg u. Mitarb., ebenda, Abt. B, **2**, 1 [1929].

²⁰⁾ Gill u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. **24**, 574 [1928].

²¹⁾ Ellis u. Wheeler, J. chem. Soc. London **1931**, 2467.

²²⁾ R. Becker, Z. Physik **8**, 321 [1922].

²³⁾ Bone u. Townend: Flame and Combustion in Gases, London 1927. Ferner: Inst. Int. Chim. Solvay, Conseil Chim. **5**, 119 [1935].

²⁴⁾ Photographic J. **74** (N. S. 58), 388 [1934]. Bone u. Fraser, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Abt. A, **230**, 363 [1932]; s. a. **228**, 223 [1929].

²⁵⁾ Fuel Sci. Pract. **14**, 147 [1935]; J. chem. Soc. London **1923**, 1251; **1934**, 1895.

²⁶⁾ Bone, Nature **133**, 348 [1933]. Ferner: z. B. Shtsholkin, Physik. Z. Sowjetunion **6**, 175 [1934].

²⁷⁾ Vgl. dazu Sammelreferat Jost, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 183 [1935].

²⁸⁾ Ann. Mines (8) **4**, 274 [1883].

²⁹⁾ Ann. chim. Phys. V **18**, 5 [1879]; Wiedemanns Ann. **37**, 1 [1889].

³⁰⁾ Nusselt, Z. Ver. dtsh. Ing. **59**, 872 [1915]; Jouguet, Compt. rend. **179**, 454 [1924]; Daniell, Proc. Roy. Soc. London, Abt. A, **126**, 393 [1930].

werden müssen. Die Übertragung der zur Flammenfortpflanzung nötigen Energie kann durch Diffusion derartiger aktiver Zentren auf die Nachbarschichten ebenso gut erfolgen wie durch Wärmeleitung. Diese Annahme ist von *Lewis* und *Elbe*³¹⁾ in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung auf die Explosion von Ozon angewandt worden. Da indessen der spezielle Reaktionsmechanismus des Ozonzerfalls in die Rechnung eingeht, ist zunächst die Erweiterung dieser Vorstellungen auf andere Explosionsvorgänge nicht möglich. Eine allgemeine Theorie der Flammenfortpflanzung gibt es also bis heute nicht; es müßten hierfür die Einzelreaktionen des Flammenvorganges und ihre Kinetik bekannt sein.

Noch schwieriger als die Erklärung der Flammenfortpflanzung ist die Deutung des Zündvorganges. Von den möglichen Arten der Zündung wird besonders die durch Funken besprochen. Obwohl bei nicht ausreichender Zündenergie die Reaktion ausbleiben kann, ist doch für die Zündung nicht der Absolutbetrag der zugeführten Funkenenergie entscheidend, sondern die Bedingungen, unter denen die Energie zugeführt wird. Namentlich die Größe des primär gezündeten Gasvolumens ist für die allgemeine Entzündung entscheidend³²⁾. Die reine Wärmetheorie der Funkenzündung genügt zur Deutung des Zündvorganges nicht³³⁾. Neben der Zündung durch Wärme muß Zündung durch aktive Zentren — ganz ähnlich wie bei der Flammenfortpflanzung — angenommen werden.

Daß die lange bekannte Ionisierung der Gase in Flammen nicht als Träger der Verbrennungsreaktion in Frage kommt, ist durch *Habers* Untersuchungen³⁴⁾ sichergestellt. Bekannt ist auch, daß sich Flammenvorgänge durch elektrische Felder beeinflussen lassen. Inwieweit indessen elektrisch geladene Spaltstücke bei der Zündung eine Rolle spielen, ist zurzeit noch unbekannt.

A. R. Ubbelohde, London: „*Mechanismus der Kohlenwasserstoff-Verbrennung*.“

Schon aus der Bruttogleichung für die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes, z. B. $C_5H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2O$ ist zu ersehen, daß die Reaktion nicht in einem Akt unter Beteiligung von 9 Molekeln vor sich gehen kann, sondern daß sie stufenweise abläuft. Verfolgt man die Oxydation quantitativ, so zeigt sich, daß die eigentliche Umsetzung meist erst nach Ablauf einer Induktionsperiode einsetzt, dann aber durch die gebildeten Produkte stark katalysiert (Autokatalyse) wird. Für die Oxydation des Äthans bei 316° ergibt sich z. B. eine Induktionsperiode von 30 min. Sie wird durch Spuren von Verunreinigungen, z. B. durch Formaldehyd- oder Jodzusatze stark katalysiert.

Während man den Verlauf der Oxydation bei einfachen Molekülen leicht durch Messung der Druckänderung oder der Sauerstoffabnahme verfolgen kann, kommen für höhere Kohlenwasserstoffe nur kompliziertere Untersuchungsmethoden in Betracht. Man wird z. B. versuchen, die Zwischenprodukte der Oxydation zu erfassen und zu analysieren, wie dies namentlich von der *Boneschen* Schule getan worden ist³⁵⁾. Das Wesen der *Boneschen* Hydroxylierungstheorie und einige der gegen sie erhobenen Einwände³⁶⁾ werden besprochen.

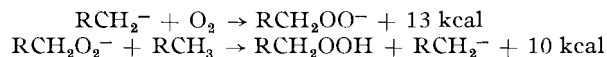
Während die *Bonesche* Untersuchungsmethode nur stabile Zwischenprodukte zu erfassen gestattet, kann man aus dem Absorptionsspektrum wichtige Rückschlüsse auf instabile Zwischenprodukte ziehen. Als Beispiel dient der Nachweis von Formaldehyd, dessen UV-Absorption so charakteristisch ist, daß man die Verbrennung photographisch verfolgen kann.

Auch die bei der Verbrennung auftretenden Lumineszenzercheinungen wird man zur Analyse heranziehen. Lumineszenz und Zündungstemperatur sind symbat, d. h. die Temperaturen, bei denen Lumineszenz oder Zündung eintritt, fallen mit steigender Molekülgröße. Isomerisation erhöht die Ver-

brennungstemperatur³⁷⁾, ebenso wie das Auftreten von Doppelbindungen, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen. Methoxyl- und Aldehydgruppen setzen die Reaktionstemperatur herab.

Besonders interessant ist das Gebiet der Tieftemperatur-Verbrennung (250/320°), u. a. weil hier rein pyrolytische Reaktionen noch ganz in den Hintergrund treten. Die Reaktion bei tiefer Temperatur ist charakterisiert durch typische Lumineszenzen, scharfe Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Zusammensetzung des Gases und seinem Druck, Klopfempfindlichkeit bei Zusatz von positiven oder negativen Katalysatoren und durch die Bildung größerer Peroxydmengen.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Verbrennung bei den verschiedensten organischen Molekülen ganz ähnlich verläuft. Man kann aus dem umfangreichen Versuchsmaterial schließen, daß die Kettenträger bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen die gleichen sind wie bei der Oxydation von Aldehyden, Äthern usw. Gerade die Aldehydoxydation ist viel leichter zu untersuchen als die Oxydation von Paraffinen, denn man kann die Umsetzung sowohl photochemisch wie thermisch verfolgen, die Zwischenprodukte lassen sich leicht isolieren, und die Wärmereaktion setzt schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ein. Das über ein Formaldehyd- und Peressigsäure-Radikal verlaufende Reaktionsschema der Aldehydoxydation nach *Bäckström*³⁸⁾ wird ausführlich besprochen und auf die Paraffinverbrennung angewandt. Für letztere muß man als einleitenden Vorgang eine Dehydrierung annehmen. Danach verläuft die normale Reaktionskette nach dem Schema



Die Reaktionsmöglichkeiten des Radikals erklären die Eigentümlichkeiten der Oxydationsreaktionen. Da alles, was die Verbrennung im Tieftemperatur-Gebiet begünstigt, auch das Klopfen begünstigt, so wird zum Schluß die Theorie des Klopfens besprochen³⁹⁾. Winzige Spuren (z. B. von Anilinitrit) haben oft einen ungeheuren Einfluß. Obwohl sich manche allgemeinen Gesichtspunkte haben entwickeln lassen, so muß man doch zugeben, daß die Erscheinung des Klopfens von individuellen Struktureigenschaften der Kohlenwasserstoffe abhängig ist, die meist noch ungeklärt sind.

A. von Philippovich, Berlin-Adlershof: „*Der Verbrennungsvorgang im Explosionsmotor*.“

Es wird gezeigt, wie die Verbrennung im Motor vor sich geht, und wie sich äußere Einflüsse auf den Verbrennungsvorgang auswirken.

Zweck des Motors ist die Umwandlung chemischer Energie in mechanische. Da die in der Gewichtseinheit enthaltene Energie für Kohlenwasserstoffe höher ist als für jede andere Brennstoffklasse, einschließlich der Explosivstoffe, so werden sich die Kohlenwasserstoffe kaum jemals durch andere Kraftstoffe völlig ersetzen lassen. Die Arbeitsweisen des gewöhnlichen Automotors und Dieselmotors werden einander gegenübergestellt. Der Wirkungsgrad ist theoretisch berechenbar. Die Faktoren, die die Leistung beeinflussen, werden besprochen: Verdichtungsverhältnis, Drehzahl, Füllungsgrad, Zusammensetzung des Explosionsgemisches, Dauer des Auspuffhubes.

Das Auftreten des Klopfens steht im engsten Zusammenhang mit diesen Faktoren. Klopfen tritt stets dann ein, wenn die Verbrennung mit erheblich gesteigerter Geschwindigkeit (300—500 m/sec gegenüber 10—25 m/sec bei normaler Verbrennung) vor sich geht⁴⁰⁾. Es steht in naher Beziehung zur chemischen Konstitution der Kohlenwasserstoffe: ihre Reaktionsfähigkeit und ihre Klopfeneigenschaften nehmen mit wachsender Kettenlänge zu. Iso-Paraffine sind reaktionsträger und

³¹⁾ J. chem. Physics **2**, 537 [1934].

³²⁾ Taylor-Jones u. Mitarb., Philos. Mag. J. Sci. **43**, 359 [1922].

³³⁾ Semenoff, Z. physik. Chem., Abt. B, **28**, 44 [1935].

³⁴⁾ S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1929**, 162.

³⁵⁾ Bone, Newitt u. Townend, Gaseous Combustion at High Pressures, London 1929; Proc. Roy. Soc., London **137**, 243 [1932]; u. a. m.

³⁶⁾ Vgl. Jost, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 240 [1935].

³⁷⁾ Pettre, Ann. Office nat. Combustibles liquides **6**, 7, 269, 533 [1931]; **7**, 699 [1932]; Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 1132 [1932].

³⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1460 [1927]. Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nr. 13 [1927]. Vgl. Bodenstein, Z. physik. Chem., Abt. B, **12**, 151 [1931].

³⁹⁾ Ubbelohde, Nature **135**, 67 [1935].

⁴⁰⁾ Withrow, Ind. Engng. Chem. **24**, 528 [1932]; **25**, 923, 1359 [1933].

auch klopfester als normale Paraffine⁴¹⁾. Auf diese Tatsache gründet sich die Festlegung des Standards der Klopfestigkeit, die man in „Oktanzen“ mißt. Die Bedeutung der Peroxyde für den Klopfvorgang wird auf Grund der Versuche von Egerton, Ubbelohde und Smith dargelegt⁴²⁾. Inwieweit Strahlungsvorgänge auf das Klopfen Einfluß haben, ist noch nicht geklärt.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Klopfestigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit besteht nicht; im Gegenteil: Verstärkte Wirbelung, die die Verbrennung beschleunigt, vermindert das Klopfen⁴³⁾. Ebenso wirken: große Oberfläche, kleiner Hubraum und hohe Drehzahlen; gegenteiligen Einfluß haben: vergrößerte Vorzündung, Füllung, Verdichtung, erhöhte Kühl- und Ansaugtemperaturen. Die Prüfverfahren für die Klopfestigkeit und für die motorische Eignung von Benzin und Dieselmotoren werden besprochen. Zum Schluß wird eine Reihe von Fragen erörtert, die der Klärung harren⁴⁴⁾.

K. Rummel, Düsseldorf: „Die Verbrennung in technischen Gasfeuerungen als Problem der Mischung von Gas und Luft.“

Die Fragen nach dem Verbrennungsverlauf, die den Feuerungstechniker beschäftigen, werden einleitend besprochen. Der Praktiker fragt weniger nach den bei der Verbrennung stattfindenden Teilreaktionen, als nach dem Endprodukt der Verbrennung; die Verbrennung soll vollständig sein, Unverbranntes soll aus der Feuerung nicht entweichen. Ferner interessieren die räumliche Veränderung der Temperatur, die Art der Wärmeübertragung, die Reifmachung des Brennstoffes für die Verbrennung; die Zündgeschwindigkeit ist wichtig für das Rückschlagen oder Ausblasen der Flamme.

Aber selbst wenn diese Fragen geklärt sind, bleibt das Problem des Zeit- und Raumbedarfs der Verbrennung noch ungelöst. Die früheren Versuche wurden sämtlich an klein dimensionierten Brennstrecken durchgeführt. Dabei spielt die gegenseitige Diffusion von Gas und Luft eine entscheidende Rolle. In der Feuerungspraxis ist demgegenüber die mechanische Mischung ausschlaggebend; Gas und Luft werden durch Wirbelung gemischt, und nur ein Rest dünner laminarer Strahlen mischt sich durch Diffusion.

Die eigenen Großversuche des Vortr. wurden in einem Verbrennungsraum von 6 m Länge und 0,63 m Dmr. durchgeführt. Zur quantitativen Erforschung des Verbrennungsvorganges diente der Luftfaktor λ , der für jeden Ort der Brennstrecke den Quotienten aus wirklich (d. h. vor der Verbrennung) vorhandener Luftmenge und der theoretisch zur völligen Verbrennung notwendigen Luftmenge angibt. Neben dem Luftfaktor wird das räumliche Fortschreiten der Mischung von Gas und Luft durch den Gasabbrandfaktor α definiert, der seinerseits als Quotient aus wirklich verbrannter Gasmenge und der vor der Verbrennung an dieser Stelle vorhandenen Gasmenge definiert wird. Wenn alles verbrennt, was sich mischt, ist $\lambda = \alpha$.

An zahlreichen Bildern zeigt Votr., wie sich das Fortschreiten der Mischung und des Abbrandes durch die λ - und α -Hüllflächen darstellen läßt. Die Versuche erlauben eine Reihe technisch wichtiger Schlüsse: so muß z. B. der Verbrennungsraum um so größer sein, je höher die Temperatur ist; lediglich die Geschwindigkeit der mechanischen Mischung bestimmt die Geschwindigkeit der Verbrennung.

Weitere wichtige Feststellungen werden durch weniger zeitraubende Modellversuche möglich. Bei diesen wird einerseits Luft, andererseits ein Gemisch von Luft mit $1/2\%$ Wasserstoff vermischt und der Mischungsgrad durch Messung der Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Der Einfluß der Raumgröße, der Stellung der Brenner, der Zweitluft und des Mischungsverhältnisses wird so festgelegt. Für die Verbrennung ergibt sich die Möglichkeit, die Flamme nach Belieben kurz oder lang, reduzierend oder oxydierend einzustellen.

Kurt Neumann, Hannover: „Kinetische Analyse des Verbrennungsvorganges in der Dieselmachine.“

Die zahlenmäßige Erfassung des Verbrennungsvorganges in der Maschine ist schon darum schwierig, weil die Drucke zwischen 1 und 100 at und die Temperaturen zwischen 100 und 2000° liegen; auch die Veränderlichkeit der Größe des Verbrennungsraumes, die Erhöhung der Drehzahl u. a. m. beeinflussen die tatsächliche Verbrennungsgeschwindigkeit. Letztere ist entscheidend für die Maschinenleistung. Da in den modernen Dieselmotoren nur Verbrennungszeiten von wenigen Tausendstel sec zur Verfügung stehen, so müssen hohe Verbrennungsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Es wird über eine Reihe von spektralanalytischen Untersuchungen an frei brennenden Gasöflammen und an laufenden Dieselmotoren berichtet. Das Spektrum setzt im Sichtbaren ein und geht ins Ultraviolett. Neben der OH-Bande ist die C_2 -Bande (schwach) nachweisbar. Die Verhältnisse in der Maschine sind noch komplizierter als bei der offenen Flamme. Wenn die motorische Verbrennung relativ langsam verläuft, so erklärt sich dies durch die Diffusionsvorgänge in der flüssigen und festen Phase.

Ausgehend von der plausiblen Gleichung für die Verbrennungsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot [O_2] \cdot [\text{Brennstoff}]$$

kommt man unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Konzentrationen von Volumen und Einspritzzeit zu einer kinetischen Gleichung der üblichen Form $k = S \cdot e^{-Q/RT}$ für die Verbrennungsgeschwindigkeit k . Aus der Bestimmung der Aktionskonstanten S und der Aktivierungswärme Q ergeben sich Rückschlüsse auf den eigentlichen Verbrennungsverlauf, so daß sich der tatsächliche Wirkungsgrad der Maschine unter verschiedenen Bedingungen berechnen läßt.

W. Jost, v. Müffling und W. Rohrmann, Hannover: „Beitrag zum Oxydationsmechanismus der Kohlenwasserstoffe.“

Die Kompliziertheit der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Wandeneinflüsse⁴⁵⁾ gehemmt oder beschleunigt werden; sie ist von der Konzentration des Kohlenwasserstoffs stark, von der des Sauerstoffs wenig abhängig⁴⁶⁾; sie kann mit der Temperatur steigen oder fallen⁴⁷⁾. Der merkwürdige Temperaturverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich an Heptan-Luft-Gemischen zeigen, die bei bestimmter Zusammensetzung zwischen 250 und 270° explodieren, dann aber bis 470° ruhig abbrennen.

Die Beziehungen zwischen Oxydierbarkeit und Klopfestigkeit einerseits und chemischer Konstitution und Reaktionsfähigkeit⁴⁸⁾ andererseits werden besprochen. Das kritische Kompressionsverhältnis, bei dem Klopfen gerade einsetzt, erhöht sich um so mehr bei Zusatz von Antiklopfmitteln, je höher die Klopfestigkeit des Kohlenwasserstoffes von vornherein schon war. Wie sich an Versuchen von Lovell, Campbell und Boyd⁴⁹⁾ zeigen läßt, gilt diese Gesetzmäßigkeit um so zuverlässiger, je gesättigter der untersuchte Kohlenwasserstoff ist.

Zu einem Verständnis der Verbrennungserscheinungen kommt man auf Grund der von Semenov⁵⁰⁾ entwickelten Vorstellungen. Für den merkwürdigen Verlauf des Temperaturkoeffizienten, wie er oben z. B. an einem Heptan-Luft-Gemisch beobachtet wurde, wird eine modifizierte Peroxydtheorie aufgestellt. Nach dieser entsteht ein für den explosiven Verlauf wichtiges Kettenglied (Peroxyd) bei höherer Temperatur darum in sinkenden Konzentrationen, weil das seiner Bildung vorausgehende Zwischenglied in einer schnelleren Zwischenreaktion abgefangen wird.

⁴⁵⁾ Pease, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1839 [1929].

⁴⁶⁾ Bodenstein, Z. physik. Chem., Abt. B, **12**, 151 [1931]; S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1931**, 73.

⁴⁷⁾ Pease, loc. cit.; Edgar, Ind. Engng. Chem. **19**, 145 [1927].

⁴⁸⁾ Vgl. Bericht über den Vortrag Philippovich. S. 373.

⁴⁹⁾ Ind. Engng. Chem. **23**, 26 [1931].

⁵⁰⁾ Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935.

⁴¹⁾ Prettre, Ann. Office nat. Combustibles liquides **6**, 7, 269, 533 [1931]; **7**, 699 [1932].

⁴²⁾ J. Chem. Soc. London **1932**, 661, 676; Nature **134**, 848 [1934].

⁴³⁾ Maxwell u. Wheeler, Ind. Engng. Chem. **20**, 1041 [1928].

⁴⁴⁾ Vgl. Philippovich, World Petrol. Congress, London 1933, Vol. II; s. a. diese Ztschr. **47**, 568 [1934].

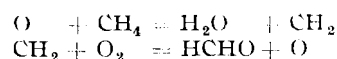
H. Sachsse, Mannheim: „Induktionszeit und Zündtemperatur von Methan-Sauerstoff-Gemischen.“

Ein Gemisch von 2 Teilen Methan und 1 Teil Sauerstoff, das bei Strömung durch ein Quarzrohr auf 850–950° erhitzt wird, entflammt nicht an der heißesten Rohrstelle, sondern erst nach einer gewissen Induktionszeit, die sich aus der Strömungsgeschwindigkeit und den Rohrdimensionen zu 10^{-1} bis 10^{-2} sec berechnet. Derartige Induktionsperioden sind bei Oxydationsreaktionen bereits länger bekannt.

Um das Wesen der Induktionszeit zu klären, wurde ein Methan-Sauerstoff-Gemisch statisch bei Atmosphärendruck untersucht. Bei der oben genannten Zusammensetzung tritt die Entflammung bei 651° ein. Die Umsetzung erfolgt bei dieser Temperatur heterogen, wobei an der Wand die zum Ablauf nötigen Radikalketten gestartet werden. Bei höheren Temperaturen tritt der Wandeinfluß mehr und mehr zurück, wie dies auch von Pease⁵¹⁾ bei anderen Kohlenwasserstoffen gefunden wurde.

⁵¹⁾ Pease, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1839 [1929].

Mit Hilfe der O-Atomkette von Norrish⁵²⁾:



gelingt es, einen Kettenmechanismus aufzustellen, über dessen kinetischen Ablauf genauere Aussagen auf Grund der Ergebnisse einer Arbeit von Hardeck und Kopsch⁵³⁾ gemacht werden können. Auf diesem Wege läßt sich die Größe und Temperaturabhängigkeit des homogenen Induktionsprozesses in guter Übereinstimmung mit den Versuchen berechnen. Die Zündung erfolgt durch O-Atome, für die Gleichgewichtseinstellung mit molekularem O₂ angenommen wird. Die Konzentration der Sauerstoffatome ist groß genug, um Zündung hervorzurufen, aber nur bei höheren Temperaturen. Auch ein primärer Zerfall von Methan könnte angenommen werden, aber die Gleichgewichtskonzentration der O-Atome reicht zur Deutung der Reaktion aus.

⁵²⁾ Norrish, Proc. Roy. Soc., London, Abt. A, **150**, 36 [1935].

⁵³⁾ Hardeck u. Kopsch, Z. physik. Chem., Abt. B, **12**, 327 [1931].

Einzelvorträge:

K. Clusius, München, und H. Gutschmidt, Nürnberg: „Flammen von leichtem und schwerem Wasserstoff⁵⁴⁾.“ (Vorgetragen von K. Clusius).

In einem senkrecht stehenden Rohr von 1 m Länge und 50 mm lichter Weite wurden die von den Wänden nicht beeinflussten Ausbreitungsverhältnisse von Flammen in Gemischen von leichtem und schwerem Wasserstoff mit reinem Sauerstoff oder Mischungen von O₂ mit N₂ (Luft) bzw. He, Ne, Ar untersucht, und zwar wurden mittels des elektrischen Funkens die Gemische in den Konzentrationsgebieten der unteren Entzündungsgrenze sowohl von oben als auch von unten gezündet. Die Cowardsche Beobachtung an H₂-Luft-Gemischen, wonach zur Ausbildung einer kontinuierlich fortschreitenden Flamme bei Zündung von unten weniger H₂ (4,1%) nötig ist als bei Zündung von oben (etwa 9%), wird bestätigt und die hierfür von Hardeck gegebene Erklärung, daß im Falle der aufsteigenden Flamme durch die Konvektion der heißen Verbrennungsgase die Diffusion des leicht beweglichen H₂ in die Flammenfront gefördert wird, als richtig erkannt. Die vom Vortr. gefundenen H₂- bzw. D₂-Mengen liegen in den Gemischen mit O₂ bei 3,85% H₂ bzw. 5,67% D₂, wenn von unten, und bei 9,5% H₂ bzw. 11,1% D₂, wenn von oben gezündet wird. Praktisch die gleichen Werte ergeben sich für Gemische mit Luft, was bei der großen Ähnlichkeit der spezifischen Wärmen und der Diffusionsgeschwindigkeiten von O₂ und N₂ verständlich ist. Eine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse tritt jedoch ein, wenn dem Wasserstoff (H₂ bzw. D₂) Gemische von 20% O₂ und 80% Edelgas zugesetzt werden: die Konvektion nimmt von He bis Ar stark zu, entsprechend sinken die Prozentzahlen bei der Zündung von unten (5,76% H₂, 7,41% D₂ bis 2,73% H₂ und 3,75% D₂), während bei Zündung von oben die Werte mit nur geringen Unterschieden für die einzelnen Edelgase bei rund 7,5% H₂ und 7,8% D₂ liegen.

Da die Flamme in der Wandnähe nur wenig sichtbar ist, eine Verbrennung in dieser Zone somit nur unvollständig erfolgt, ergibt sich die Möglichkeit, aus einem Gemisch der beiden Isotopen den schweren Wasserstoff anzureichern. Mit einer gerade noch existenzfähigen Flamme, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 cm/sec im Rohr hochsteigt, werden etwa 70% des ursprünglich zugesetzten Wasserstoffs verbrannt, wobei aus der Wandzone H₂ wegen seiner größeren Molekülgeschwindigkeit eher in die Flammenfront hineindiffundiert als das schwerere Isotop. Vielleicht läßt sich durch dieses gemischt physikalisch-chemische Verfahren auch eine Anreicherung der schwereren Isotopen von C, O, N und Cl erzielen.

A. Weißweiler, Ludwigshafen a. Rh.: „Versuche zur Bestimmung der Explosionsgrenzen von Chlor-Wasserstoff-Gemischen.“

Die Versuche wurden veranlaßt aus Gründen der Betriebssicherheit in Chlorfabriken, wo der Wasserstoffgehalt in den

Chlorbehältern verschiedentlich schwere Unfälle verursachte. Als Explosionsgefäß diente zunächst eine Kugel aus braunem oder schwarz lackiertem Glas von etwa 14 cm³ Inhalt. Die Zündung der H₂-Cl₂-Gemische erfolgte mittels elektrischer Funken. Wie bei Äthan-Sauerstoff-Gemischen gibt es einen Bereich, der außerhalb des Explosionsgebietes liegt und in dem der Funke, ohne das Gasgemisch zu entzünden, heftige Druckstöße ausübt. In trockenen Gemischen erfolgt bei 3 bis 17 Volum-% Cl₂ ein Stoß ohne Flamme, bei 17 bis 23% ein scharfer Knall ohne Flamme, bei 23 bis 82,2% ein scharfer Knall mit Flamme, bei 82,5 bis 93% ein Stoß mit Flamme und bei 93 bis 96,5% ein Stoß ohne Flamme. Für die weiteren Versuche wurde eine eiserne Bombe von 1 l Fassungsvermögen benutzt. Die Zündung erfolgte in der Bombennitte mittels Zündkerze und konnte durch ein Fenster an der tiefsten Stelle der Bombe beobachtet werden. Der Explosionsvorgang selbst wurde als Zeit-Druck-Kurve photographisch aufgezeichnet; der Anfangsdruck der Gemische betrug zwischen 1 und 7 kg/cm². Das für trockene Gemische gefundene Explosionsgebiet mit unter Flammenerscheinung ablaufender Reaktion lag zwischen etwa 15,5 und 94 Vol.-% Cl₂, ohne nennenswerte Abhängigkeit von Anfangsdruck. Während die Versuche mit H₂-Überschuß keine neuen Ergebnisse liefern, zeigt sich, daß bei einem H₂-Gehalt von 7 bis 10 Vol.-%, und zwar sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Gemischen, den gewöhnlichen Druckkurven außerordentlich heftige Stöße überlagert sind, die in etwa $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ sec verlaufen. Diese Erscheinung ist in industrieller Hinsicht von großer Bedeutung, da diese Stöße mitunter das Auseinanderreißen der Behälter zur Folge haben. Ihre Aufklärung ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

U. Hofmann und D. Wilu, Münster und Berlin: „Über den Kristallbau der feinkristallinen Kohlenstoffe⁵⁵⁾.“ (Vorgetragen von U. Hofmann.)

Im Röntgenbild der feinkristallinen Kohlenstoffe, z. B. der Aktivkohlen, treten nur noch Interferenzen der Netzebenen auf, die parallel und senkrecht zu den Sechseckschichtebenen des Graphits verlaufen, dagegen fehlen charakteristische Interferenzen des Graphits, wie die sehr intensiven (201) und (022). Eine Deutung dieses Phänomens läßt sich auf Grund der Arnfeldtschen Annahme einer besonderen Gitterstörung machen in dem Sinne, daß in den feinkristallinen Kohlenstoffen die einzelnen Schichtebenen nur noch parallel und in etwa gleichem Abstand übereinander liegen, eine Orientierung in a- und b-Richtung zueinander aber nicht mehr besteht. Zwischen den feinkristallinen Kohlenstoffen und dem grobkristallinen Graphit besteht eine ununterbrochene Reihe von Zwischengliedern, bei denen die Gitterstörung mit abnehmender Kristallgröße zunimmt. — Die Ausbildung der Sechseckebenen und ihre parallele Übereinanderlagerung zu einer graphitähnlichen Anordnung setzt bei der Kohlenstoffbildung aus organischem Material, wie aus Unter-

⁵⁴⁾ Vgl. a. diese Ztschr. **49**, 366 [1936].

⁵⁵⁾ Vgl. a. diese Ztschr. **45**, 658 [1932], **46**, 392 [1933].

suchungen hervorgeht, schon ein, bevor die Endstufe des elementaren Kohlenstoffs erreicht ist. Schungit ist durch weitest fortgeschrittene Inkohlung als Endglied der Reihe natürlicher Kohlen entstanden. — Wie Graphitierungsversuche an Retortengraphit zeigen, beginnt das Kristallwachstum erst über 1400°, und zwar rasch senkrecht zu den Schichtebenen durch Aufeinanderkitten der Kristalle mit den Basisflächen, dagegen nur langsam in Richtung der Schichtebenen. — Beim Abbrand, der röntgenographisch an feinkristallinen Kohlenstoffen und mikroskopisch an Graphit-Einkristallen verfolgt wurde, ändern sich die Kristalle nach allen Richtungen nahezu gleichmäßig unter bevorzugter Aufzehrung von Unebenheiten. Die Aktivierung der Kohlen beruht auf der Auflockerung der kristallinen Aggregate, weniger auf der Veränderung der Einzelkristalle. — Für die Gitterkonstanten von Ceylengraphit, Achesongraphit und Graphiteinkristallen ergeben Bestimmungen die identischen Achsenwerte $a = 4,252 \pm 0,003$, $b = 2,455 \pm 0,02$ und $c = 6,69 \pm 0,01$ Å. Hieraus abgeleitete Dichte: 2,26.

H. J. Schumacher, Frankfurt a. M.: „Über einige unter dem Einfluß des Lichtes verlaufende Oxydationsreaktionen⁵⁶⁾.“

Man kann hinsichtlich der Absorption des Lichtes folgende Einteilung vornehmen: 1. das Licht wird vom Sauerstoff absorbiert, 2. das zu oxydierende Molekül nimmt das Licht auf oder 3. die Reaktion verläuft sensibilisiert, indem ein fremdes, an der eigentlichen Oxydationsreaktion unbeteiligtes Molekül die Lichtenergie absorbiert. Eine nach 1 verlaufende Reaktion bedeutet einen Ausnahmefall, denn der Sauerstoff absorbiert in einem Spektralbereich, der im Sonnenlicht praktisch nicht und in den üblichen künstlichen Lichtquellen, von Sonderkonstruktionen abgesehen, nur in untergeordnetem Maße vorhanden ist. Die Reaktionen nach 2 oder 3 sind somit die vorherrschenden. Eine nicht über eine Kette verlaufende Reaktion der Klasse 2 ist die Oxydation des Rubrens $C_{42}H_{28}$, das als einzige organische Verbindung neben dem Hämoglobin den Sauerstoff als Molekül reversibel aufnimmt. Die Reaktion verläuft über eine angeregte Rubrenmolekel; der Reaktionsmechanismus ist jedoch kompliziert. Zur gleichen Reaktionsgruppe zählt auch die als Kettenreaktion verlaufende Aldehydoxydation, deren Mechanismus durch die Untersuchungen von Bäckström weitgehend geklärt ist. Von den Reaktionen der 3. Klasse behandelte Vortr. die durch Halogen sensibilisierte Oxydation einfacher Kohlenstoffverbindungen. Auf photochemischem Wege entstehen hiernach quantitativ bei Zimmertemperatur CO_2 aus CO , Cl_2 und O_2 ; $COCl_2$ aus $CHCl_3$, Cl_2 und O_2 ; CO_2 und $COCl_2$ aus CH_4 , Cl_2 und O_2 . Charakteristisch ist für diese Reaktionen, die sämtlich Kettenreaktionen mit großer Kettenlänge sind, daß als Zwischenprodukte Peroxyde auftreten, die äußerst reaktionsfähig sind. In die Geschwindigkeitsgleichungen geht die Sauerstoffkonzentration nicht ein.

L. Küchler, Wien, und F. Patat, Göttingen: „Beitrag zum Primärprozeß der Lichtumlagerung von o-Nitro-benzaldehyd.“ (Vorgetragen von L. Küchler.)

o-Nitro-benzaldehyd wandelt sich im Licht zu o-Nitrosobenzoessäure um mit einer Quantenausbeute von 0,5. Dieser Wert, vor allem das einfache Verhältnis 1:2, gab zu verschiedenen Deutungen Anlaß. So nahm Wegscheider⁵⁷⁾ an, daß die Hälfte der absorbierten Lichtenergie durch Stöße 2. Art verloren geht. Dagegen ließen Versuche von Zimmer⁵⁸⁾ auf die primäre Abspaltung eines O-Atoms schließen, das sich dann erst in sekundärer Reaktion mit dem Restmolekül wieder verbindet. Schließlich vermuteten Lucy und Leighton⁵⁹⁾ innermolekulare Vorgänge als Ursache der Inaktivierung. Experimentelle Untersuchungen der Reaktion in der Gasphase zeigten nun, daß bei intensiver Bestrahlung des durch ein Quarzrohr destillierenden o-Nitro-benzaldehyds mit der Quarzquecksilberlampe kein Sauerstoff frei wird, die Zimmersche Ansicht somit widerlegt ist. Die Quantenausbeute in der Gasphase bei einem Druck von 4 mm Hg ist um 20% größer als in acetonischer Lösung, was eine Aussage über eine mögliche

zwischenmolekulare Abwertung der Primärenergie zuläßt. Vermutlich tritt die Umlagerung dann ein, wenn die der Aldehydgruppe benachbarte N-O-Bindung aktiviert wird.

J. Heyes, Düsseldorf: „Die direkte photoelektrometrische Bestimmung von Mangan und Chrom in der Flamme.“

Durch einen Zerstäuber besonderer Bauart läßt sich die Intensität der Hauptlinien von Mn und Cr in der Preßluft-Acetylen-Flamme derart steigern, daß eine direkte photoelektrische Auswertung möglich ist. Die Methode ist sehr empfindlich und übertrifft die photographische noch an Genauigkeit; darüber hinaus hat sie den Vorteil, daß infolge des Wegfalls der photographischen Platte die Analyse in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Die prozentualen Fehler sind gering.

W. Groth, Hamburg: „Photochemische Untersuchungen im extremen Ultraviolett.“

Es gelang, die Hartecksche Xenonlampe hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Monochromasie zu verbessern, so daß die Xenon-Resonanzlinien bei 1295 und 1469 Å nunmehr rein und frei von störenden, durch kleinste Verunreinigungen verursachten Linien emittiert werden. Dabei ließ sich die Intensität mittels eines Magnetfeldes von 4000–5000 Ørsted erhöhen. Am zweckmäßigsten erwies sich die Belastung der Lampe bis zu einer Ausbeute von $4 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec. Messungen der Quantenausbeuten in diesem Wellenbereich ergaben für den Zerfall des CO_2 die Quantenausbeute 1, für den des NH_3 $0,17 \pm 0,02$ und für den des O_2 (Ozonbildung) $1,94 \pm 0,05$. Gemische von CO mit H_2 bzw. CH_4 reagierten bei Bestrahlung unter Bildung von Formaldehyd, wobei das Molekül CO als Sensibilisator einer photochemischen Reaktion in der Gasphase wirkt.

P. Harteck, Hamburg: „Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm Hg.“ (Nach Versuchen mit E. Roeder.)

Der Spannungsgradient in Wasserstoff von einigen Zehnteln mm Hg-Druck wird nur unbedeutend erhöht, wenn man der Entladung bis zu 20 mm Neon zusetzt. Hieraus ergab sich die Möglichkeit, die Spaltung von H_2 , O_2 und N_2 in ihre Atome, die in der Glimentladung bisher nur bei Drucken bis zu 1 mm Hg und etwas darüber möglich war, auch bei höheren Drucken in der Glimentladung durchzuführen. Dies ist von großer praktischer Bedeutung, da nunmehr auch Atomreaktionen mit Flüssigkeiten und Lösungen ausgeführt werden können, deren Sättigungsdrucke kleiner sind als der Druck im Entladungsrohr. Während der Entladung durch das Gemisch aus reinem Edelgas von etwa 15 und dem zu aktivierenden Gas von einigen Zehnteln mm Hg-Partialdruck leitet man den Gasstrom zwecks Vermeidung von Edelgasverlusten im Kreislauf durch die Apparatur, und zwar in einem 1. Kreislauf mit den H-, O- oder N-Atomen durch die vorgelegte Versuchslösung und in einem 2. Kreislauf zur Reinigung über Adsorptionskohle. Um Rekombination der Atome an den Wänden zu verhindern, werden diese bis zum Reaktionsgefäß durch Ausspülen mit verdünnter Phosphorsäure vergiftet. Die Strömungsgeschwindigkeit war so groß, daß die Atome nach weniger als $1/100$ sec zur Reaktion gelangten. Für die Reaktionen selbst bestehen 3 Möglichkeiten: 1. die Atome machen ein ebenfalls gasförmiges Produkt frei, 2. sie werden ohne Gasentwicklung verbraucht, 3. sie reagieren mit der Flüssigkeit oder Lösung überhaupt nicht. Die einzelnen chemischen Reaktionen wurden jedoch vorläufig noch nicht genau untersucht, da es sich zunächst darum handelte, die Methode auszuarbeiten und einen Überblick über ihre Anwendungsmöglichkeit zu gewinnen. Die Einwirkung auf reine organische Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, Äthylalkohol, konnte leider nicht verfolgt werden, da diese einen merklichen Dampfdruck besitzen und H- und O-Atome mit gasförmigen organischen Verbindungen meist sehr rasch reagieren. Dagegen traten solche Schwierigkeiten nicht auf mit wäßrigen Lösungen anorganischer und organischer Stoffe. So scheidet H aus $AgNO_3$ -Lösung Ag ab, aus $HgCl_2$ -Lösung HgCl neben HCl-Bildung; O oxydiert Fe^{++} ($FeSO_4$ -Lösung) zu Fe^{+++} , KJ zu J,

⁵⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 48, 417 [1935].

⁵⁷⁾ Mh. Chem. 52, 68 [1929].

⁵⁸⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 23, 239 [1933].

⁵⁹⁾ J. chem. Physics 2, 756, 760 [1934].

NH_4Cl zu NH_4ClO_3 und macht aus Na-oxalat CO_2 frei. Ölsäure wird durch H gehärtet. Vielleicht lassen sich mit dieser Methode auch neue Aufschlüsse über wenig bekannte Radikale wie OH und NH erzielen.

V. Sihvonen, Helsinki (Finnland): „Über die Einwirkung des an einer Platinelektrode adsorbierten Kohlenoxyds auf die Strompotentialverhältnisse der elektrischen Entladungen in Sauerstoff⁶⁰⁾.“

Beim Durchgang elektrischer Entladungen durch hochverdünnten Sauerstoff zwischen einer Graphit- und einer Platinelektrode zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten in den Strompotentialverhältnissen, je nachdem, wie die Elektroden gewählt werden. Das an der Graphitelektrode sich bildende CO wird von Platin als Anode fest adsorbiert, was bei konstanter Spannung zum Abbruch des Stromdurchgangs führt. Bespülen mit strömendem Sauerstoff reinigt die Platinoberfläche; die Entladung setzt sprunghaft wieder ein. Dagegen tritt bei Platin als Kathode diese Erscheinung nicht auf. In diesem Fall wird das CO durch den an der „polarisierten“ Platin Kathode adsorbierten Sauerstoff verbrannt.

A. von Antropoff, Bonn: „Die Adsorption von Stickstoff und Argon von kleinsten bis zu höchsten Drucken durch aktive Kohle.“ (Nach Versuchen mit F. Steinberg, F. Kalthof, L. Schmitz und R. Schaeben).

Bezieht man die Adsorption, die für N_2 und Ar an aktiver Kohle bei Temperaturen von -160° bis $+200^\circ$ im Druckbereich von 0,005 bis 200 at gemessen wurde, auf diejenige Gasmenge, die bei Gegenwart des adsorbierenden Körpers im Gasraum mehr vorhanden ist, als im gleichen Raum in Gegenwart eines nichtadsorbierenden Körpers vom gleichen Volumen wie der adsorbierende, so zeigt sich, daß bei kleinen Drucken die Adsorption mit dem Druck zunächst linear ansteigt und einem Maximum zustrebt, bei weiterem Steigern des Druckes aber absinkt und sich dem Wert Null nähert. Hiernach besteht offenbar ein Widerspruch mit der Langmuirschen Theorie, die die Einstellung eines Sättigungswertes fordert. Er ist jedoch nur scheinbar, denn die Langmuirsche Theorie bezieht sich auf den „Adsorptionsraum“. Der Zusammenhang zwischen der Langmuirschen „theoretischen Adsorption“ und der obigen „praktischen Adsorption“ ist leicht zu ersehen, wenn man in einem Diagramm die Adsorption als Funktion der Dichte des Gases in der Gasphase darstellt. Sättigungswert und Größe des Adsorptionsraumes lassen sich dann leicht entnehmen. Die Langmuirsche Isothermenformel $A = ap/(1 + bp)$, worin A die adsorbierte Menge, p den Druck, a und b Konstanten bedeuten, wird dahingehend abgeändert, daß p durch den die Dichte des Gases enthaltenden Ausdruck $d/(d_\infty - d)$ ersetzt und außerdem noch ein Glied $-c \cdot d$ hinzugefügt wird. Bei den bisherigen Adsorptionsmessungen war die Temperaturabhängigkeit des Sättigungswertes unverständlich geblieben, tatsächlich bedeutete jedoch die asymptotische Annäherung an eine Horizontale nicht die Annäherung an den Sättigungswert, sondern an das Maximum, dessen Temperaturabhängigkeit (niedrigere Werte mit steigender Temperatur) nunmehr selbstverständlich erscheint.

M. v. Stackelberg und F. Quatram, Bonn: „Untersuchungen über die Flüchtigkeit und die Entwässerung der Borsäure.“ (Vorgetragen von M. v. Stackelberg).

Die Sublimation von fester Borsäure im Wasserdampfstrom wurde im Temperaturbereich von 110° bis 170° bei Wasserdampfdrucken von 100 bis 760 mm Hg untersucht. Die Flüchtigkeit von HBO_3 verdoppelt sich bei Temperatursteigerungen von etwa je 10° , bis HBO_2 als neuer Bodenkörper auftritt, was bei 110 mm Hg bei 100° und bei 760 mm Hg bei 141° der Fall ist. Die verflüchtigte H_3BO_3 -Menge ist bei gegebener Temperatur nur vom Volumen des mit ihm gesättigten Gases abhängig. H_3BO_3 ist deshalb, entgegen der bisherigen Ansicht, als solches flüchtig, und der Wasserdampf ist nur insofern notwendig, als er eine Umwandlung in die praktisch nicht flüchtige Metaborsäure verhindert.

Wo diese jedoch als Bodenkörper vorliegt, verflüchtigt sie sich ebenfalls, und zwar proportional dem Wasserdampfdruck gemäß $\text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$. Der Unterschied in der Flüchtigkeit von Ortho- und Metaborsäure liegt in der verschiedenen Absättigung der Valenzen begründet: $\text{B}(\text{OH})_3$ ist koordinativ abgesättigt, dagegen neigt die $\text{B}(\text{OH})\text{O}$ -Molekel zur Polymerisation und bildet im festen Zustand endlose $-\text{B}(\text{OH})\text{O}-\text{B}(\text{OH})\text{O}-$ Ketten. — Auch die bisherigen Angaben über die Flüchtigkeit der Borsäure aus Lösungen sind nicht zutreffend. Bei der Destillation gesättigter wäßriger Lösungen ist die Gleichgewichtskonzentration der Borsäure im Dampf gleich derjenigen über der festen Borsäure; bei ungesättigten Lösungen ist sie proportional der Konzentration.

M. v. Stackelberg, Bonn: „Mischkristalle von Methan und Krypton.“

In Analogie zu der gegenseitigen isomorphen Vertretbarkeit des NH_4^+ -Ions und der edelgasähnlichen Ionen K^+ und Rb^+ konnte vermutet werden, daß Isomorphie zwischen dem Pseudoedelgasatom CH_4 und den Edelgasen besteht. Die Bedingungen zur Mischkristallbildung sind am besten im System CH_4-Kr erfüllt. Tatsächlich folgt aus der thermischen Analyse und auch aus Dampfdruckbeobachtungen, daß CH_4 und Kr sich lückenlos mischen. Aufgenommen wurden außer den Kristallisations- und Schmelzpunkten auch die Kondensations- und Siedepunkte. Die Solidus- und Liquiduskurve steigen vom Schmelzpunkt des Methans zu dem des Kryptons stetig an.

Aussprache: A. Eucken, Göttingen: Dieser Befund steht nicht im Widerspruch zu Beobachtungen auf dem Gebiet der spezifischen Wärmen. Er ist auch plausibel wegen der großen Ähnlichkeit des Molekülradius von CH_4 mit dem Atomradius von Kr. CH_4 und Ar dagegen mischen sich nicht lückenlos.

W. Oelsen, Düsseldorf: „Der Einfluß des Grundmetalls auf die Gleichgewichte metallurgischer Reaktionen⁶¹⁾.“

Vortr. untersuchte den Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Metallschicht auf die Gleichgewichte der Metall-Schlacken-Reaktionen. Infolge des Vorhandenseins eines großen Metallüberschusses genügt meist eine formale Anwendung des idealen Massenwirkungsgesetzes. Zunächst wurden die Gleichgewichte (bei 1600°) zwischen Eisenschmelzen und Eisen-Mangan-Silicaten untersucht. Von den Umsetzungen zwischen den beiden Schichten wird nur die Reaktion zwischen Mn und Si herausgegriffen, an der sowohl das Fe als auch die weiterhin untersuchten „Grundmetalle“ Co, Ni, Cu unmittelbar nur wenig beteiligt sind. Die Kurven, die die Zuordnung der Si- und Mn-Gehalte für jedes dieser 4 Metalle nach der Reaktion ihrer Mn-haltigen Schmelzen mit einer Mn-Silicatschlacke und dem festen SiO_2 aus den Tiegelwandungen wiedergeben, sind einander ähnlich, in 1. Annäherung Parabeln (der Si-Gehalt steigt mit dem Quadrat des Mn-Gehaltes, was sich schon unmittelbar aus der Gleichung $\text{Si} + 2\text{MnO} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$ ableiten läßt). Die Parameter sind jedoch sehr verschieden (z. B. in den Eisenschmelzen $[\text{Si}] = 0,56 [\text{Mn}]^2$, in den Kupferschmelzen $[\text{Si}] = 0,009 [\text{Mn}]^2$), was nur auf den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Mn und Si und den Grundmetallen beruhen kann, da die Schlacken ihre Zusammensetzung beim Übergang vom einen zum anderen Grundmetall nur sehr wenig ändern. Der Schluß bezüglich eines Zusammenhangs der Lage der Isothermen mit der Stabilität der entsprechenden Metallsilicide in den einzelnen Metallen erwies sich als nicht haltbar. Hinsichtlich der technischen Verwertung der Ergebnisse lassen sich bestimmte Rückschlüsse aus den Gleichgewichten einer Metall-Schlacken-Reaktion, die für ein bestimmtes Metall ermittelt wurde, auf die Gleichgewichte derselben Reaktion bei anderen Metallen nur mit Vorsicht ziehen. Unmittelbar kann man aus den Isothermen erkennen, wie weit Mn-haltige Schmelzen der untersuchten Metalle auf das SiO_2 des Herd- oder Tiegelmaterials einwirken, weiter kann

⁶¹⁾ S. diese Ztschr. 48, 468 [1935]. Vgl. a. Sauerwald, Unsere physikalisch-chemische Kenntnis schmelzflüssiger metallurgischer Prozesse, ebenda 49, 314 [1936].

⁶⁰⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 47, 504 [1934].

man aus ihnen ersehen, bis zu welchen Si-Gehalten bei 1600° gutflüssige Mn-silicate bei der Desoxydation mit Mn und Si auftreten werden. Das ist nur solange der Fall, als bei einem gegebenen Mn-Gehalt der Si-Gehalt unterhalb der betreffenden Kurve liegt, weil sonst Ausscheidung von festem SiO₂ erfolgen würde. Bei den Fe-Schmelzen können z. B. 60mal höhere Si-Gehalte auftreten als bei den Cu-Schmelzen, ohne daß festes SiO₂ als Desoxydationsprodukt gebildet wird. Schließlich wird noch an Hand von Kurven gezeigt, wie sich das Gleichgewicht der Reaktion $\text{Si} + 2 \text{MnO} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2 \text{Mn}$ verschiebt, wenn man allmählich vom einen zum anderen Grundmetall übergeht.

Aussprache: F. Körber, Düsseldorf, weist auf die Wichtigkeit hin, Grundlagen der metallurgischen Vorgänge bei der Stahlerzeugung zu schaffen. — A. Eucken, Göttingen: Die Thermodynamiker sollten sich dieses Gebietes annehmen, um auch ihrerseits einen Beitrag zur Lösung der hierbei auftauchenden technischen Probleme zu liefern.

E. Doehlemaun, Darmstadt: „*Entkohlungs- und Kohlgeschwindigkeiten von Eisen, Nickel und Kobalt in CO-CO₂-Gemischen.*“

Die Kohlungs- und Entkohlungsreaktionen von Fe mit kohlenenden Gasgemischen, die in der Technik als Zementation bzw. Tempering bezeichnet werden, lassen sich in 3 Teilreaktionen zerlegen: 1. Adsorption der Gase an der Oberfläche, 2. Reaktion an der Oberfläche, 3. Diffusion ins Metall. Bei 925–970° ist bei dünnen Metallfolien (Dicke etwa 0,01 mm) die Reaktion an der Oberfläche die geschwindigkeitsbestimmende. Aus den Messungen ergibt sich für die Geschwindigkeit des Entkohlungsvorgangs $\text{CO}_2 + \text{C}$ (gelöst in Fe, Ni, Co) $\rightarrow 2\text{CO}$: 1. Unabhängigkeit vom C-Gehalt, 2. lineares Ansteigen mit dem Gesamtdruck bei konstantem $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ -Verhältnis. Unter Berücksichtigung der Rückreaktion lautet die Geschwindigkeitsgleichung $-dc/dt = (k_1 \cdot p_{\text{CO}_2} + k_2 \cdot p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})(1 - c_e/c)$, wobei c die Kohlenstoffkonzentration zur Zeit t , c_e die Endkonzentration nach Einstellung des Gleichgewichts bedeutet. Am plausibelsten wird die CO₂-Abhängigkeit, wenn man die folgenden Schritte annimmt: 1. $\text{CO}_2(\text{Gas}) \rightarrow \text{CO}(\text{Gas}) + \text{O}(\text{adsorb.})$... geschwindigkeitsbestimmend, 2. $\text{C}(\text{gelöst in Fe}) + \text{O}(\text{adsorb.}) \rightleftharpoons \text{CO}$... sich rasch einstellendes Gleichgewicht.

R. Schenck, N. G. Schmahl und O. Ruetz, Marburg und Münster i. W.: „*Untersuchungen über das System Mangan-Kohlenstoff und die Kohlung von Mangan-Legierungen*“.⁶²⁾ (Vorgetragen von N. G. Schmahl.)

Reines Mangan wurde mit CH₄ bei 700, 800 und 900° gekohlt, wobei sich Abweichungen von den Befunden von Stadeler und von Kido ergaben. Mn₃C löst bei 800 und 900° 0,5% C. Höhere Mangancarbide konnten nicht nachgewiesen werden, wenn auch sichere Anzeichen für deren Existenz vorliegen. Bei der Zementation von Legierungen aus 50% Mn und 50% Fe bei 800 und 900° tritt eine Stabilisierung einer äquivalenten Fe₃C-Menge durch Mn₃C ein, so daß dieses Fe₃C durch Tempern nicht zersetzt werden kann. Die Fe-Mn-Legierung zeigt bei 900° eine über (Fe, Mn)₃C hinausgehende Löslichkeit für C. Die Frage, inwieweit ein Metall, das bei diesen Temperaturen selbst nicht mit C reagiert, auf ein zementierbares Metall einwirkt, läßt sich, wenn als nicht reagierendes Metall Cu und als zementierbares Mn gewählt wird, dahingehend beantworten, daß durch den Cu-Zusatz zum Mn die Kohlung vollständig unterdrückt werden kann.

W. Seith, Stuttgart: „*Diffusion in festen Metallen und deren Beziehung zu anderen Eigenschaften*“.⁶³⁾

Die früher⁶⁴⁾ beim Pb gefundenen Gesetzmäßigkeiten wurden an der nunmehr gemessenen Diffusionsgeschwindigkeit von Cu, Cd, In, Sn und Sb in Ag nachgeprüft.

⁶²⁾ Vgl. a. diese Ztschr. **47**, 504 [1934].

⁶³⁾ Vgl. ebenda **49**, 329 [1936].

⁶⁴⁾ Vgl. hierzu Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 322, 829 [1934], **41**, 122, 872 [1935]; Z. Metallkunde **24**, 193 [1932], **25**, 104 [1933], **26**, 68 [1934]; Z. physik. Chem. Abt. B **22**, 350 [1933].

H. Schmid, Wien: „*Thermodynamik der Zwischenreaktionen.*“

Eine wichtige Aufgabe der chemischen Kinetik ist die Auflösung der stöchiometrischen Gleichung eines chemischen Vorgangs in die stöchiometrischen Gleichungen der Elementar- oder Urreaktionen. Analog gilt es, für die Urreaktionen die Änderung der inneren Energie bzw. des Wärmeinhaltes durch Anwendung des 1. Hauptsatzes und die Änderung der freien Energie bzw. des thermodynamischen Potentials durch Anwendung des 2. Hauptsatzes aus den entsprechenden Beträgen der Bruttoreaktionen zu ermitteln. Die erforderlichen „Normalwerte der freien Bildungsenergie“ chemischer Zwischenstoffe können aus Messungen chemischer Gleichgewichte, an denen die Zwischenstoffe beteiligt sind, abgeleitet werden, und zwar erfaßt die rein thermodynamische Methode die Gleichgewichte der Zwischenstufe mit den Ausgangs- und Endprodukten, die thermodynamisch-kinetische Methode die Gleichgewichte mit den Ausgangsprodukten, d. h. die vorgelagerten Gleichgewichte. Nach dem einfachsten Reaktionsschema $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{Z} \rightarrow \text{E}$ ist die Zwischensubstanz Z, die zum Endprodukt E führt, im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen A und B gemäß $[\text{Z}]/[\text{A}] \cdot [\text{B}] = K$ und die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration von E nach $d(\text{E})/dt = K[\text{Z}]$. Die runde Klammer bedeutet die analytische, die eckige Klammer die wirkliche Konzentration. Zu diesem Reaktionstypus gehört der Diazotierungsprozeß in saurer Lösung, wobei sich das vorgelagerte Gleichgewicht $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2$ einstellt und die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nach $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ verläuft. Die Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit dem aufgestellten Reaktionsmechanismus. Die für den Fall eines großen H⁺-Überschusses abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung $v = k \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) (\text{HNO}_2)^2 / [\text{H}^+]$ ließ sich innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches angenähert verwirklichen. Hierbei geht in k die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure und die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts ein. Da diese Geschwindigkeitsgleichung auch für den NH₄NO₂-Zerfall gilt, kann dieser als anorganischer Diazotierungsprozeß angesehen werden.

Votr. berichtete ferner über Leitfähigkeitsmessungen an strömenden Flüssigkeiten. Unter der Annahme, daß die Leitfähigkeit der Lösung sich additiv aus den Einzeleitfähigkeiten der Elektrolyte zusammensetzt, läßt sich aus einer derartigen Messung an verdünnten Lösungen von salpetriger Säure für deren Dissoziationskonstante bei 25° der Wert $5,0 \cdot 10^{-4}$ ableiten, in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Diese Methode soll als indirektes Verfahren, Aufschluß über die Thermodynamik von Zwischenreaktionen zu erhalten, weitere Anwendung finden.

O. Reitz, Leipzig: „*Über die Loslösung von Protonen und Deuteronen aus organischen Molekülen bei allgemeiner Basenkatalyse, untersucht an Hand der Bromierung des Nitromethans.*“

Die allgemeine basenkatalytische Beeinflussbarkeit der Nitromethanbromierung besagt, daß nicht nur OH⁻-Ionen, sondern alle Protonen-Acceptoren, wie z. B. Acetat-Ionen, Chloracetat-Ionen sowie Wassermoleküle selbst, katalytisch wirksam sind. Bei der Bromierung, die nur an der aci-Form erfolgen kann, wird als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang die Protolyse gemessen, d. h. der 1. Schritt in dem Mechanismus $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2^-\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{NO}_2^- \rightarrow \text{CH}_2=\text{NOOH}$ bei intermediärem Übergang des Protons an den betreffenden Katalysator. Ersetzt man im Nitromethan die Protonen durch Deuteronen (das schwere Nitromethan CD₃NO₂ entsteht aus dem gewöhnlichen durch Reaktion mit D₂O, zweckmäßig bei 70°, in Gegenwart von CH₃COO⁻ als Katalysator, wobei der Austausch über die aci-Form erfolgt), so ergibt sich unter sonst gleichen Bedingungen eine 5–7 mal langsamere Bromierungsgeschwindigkeit bzw. Deuterolyse. Werden gewöhnliches und auch schweres Nitromethan sowohl in leichtem als auch in schwerem Wasser bromiert, also nur unter Änderung des Lösungsmittels, so zeigt sich ein Lösungsmittelleffekt, der in einer etwa 20%igen Geschwindigkeitsminderung der Protolyse und Deuterolyse in D₂O besteht. Bei D-haltigem Nitromethan, das durch Austausch mit Gemischen von D₂O und H₂O hergestellt wurde und mit diesen im Gleichgewicht steht,

ändert sich die Bromierungsgeschwindigkeit nicht linear mit dem D-Gehalt des Austauschwassers, sondern nimmt bei kleinen D-Gehalten wesentlich rascher ab.

E. Bartholomé und A. Eucken, Göttingen: „Die direkte kalorimetrische Bestimmung von C_v der Wasserstoffisotope im festen Zustand“⁶⁵⁾. (Vorgetragen von E. Bartholomé.)

Während die direkte Bestimmung der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen von festen Stoffen auf große experimentelle Schwierigkeiten stößt und bisher nur im Falle des festen He durchgeführt werden konnte, gelang es nun auch durch ein Calorimeter besonderer Bauart und durch entsprechendes Einfüllen und Verfestigen der beiden Isotopen des Wasserstoffs C_v von H_2 und D_2 im festen Zustand auf direktem Weg zu ermitteln. Der Verlauf von C_v mit der Temperatur läßt sich durch Debye-Funktionen mit den charakteristischen Temperaturen $\Theta = 105$ für H_2 und $\Theta = 97$ für D_2 wiedergeben, d. h. die spezifische Wärme von D_2 ist größer als die von H_2 bei konstantem Volumen. Dieses Ergebnis liegt ganz im erwarteten Sinn, denn die Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C_p ergaben, wie bereits bekannt, für die beiden Isotopen im festen Zustand gleiche Werte und die aus Messungen der Kompressibilität und des Ausdehnungskoeffizienten abgeschätzte Differenz $C_p - C_v$ ist für D_2 kleiner als für H_2 . Das Verhältnis $\Theta_{H_2} : \Theta_{D_2} = \sqrt{2} : 1$, wie es sich nach den üblichen Vorstellungen über den Aufbau der festen Stoffe einstellen sollte, wird jedoch nicht erreicht, was darauf schließen läßt, daß man noch mit einer stark anharmonischen Potentialkurve zu rechnen hat.

⁶⁵⁾ Vgl. hierzu Urey, „Einige thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium“, diese Ztschr. 48, 315 [1935].

NEUE BÜCHER

Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Von Josef Lindner. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1935. Preis geh. RM. 20,—.

Der Schöpfung Fritz Pregls, der quantitativen organischen Mikroanalyse, ist es zu verdanken, daß die Erfolge der Erforschung vieler, nur in kleiner Menge gewinnbarer Naturstoffe überhaupt möglich wurden. Die Preglschen Methoden sind mit Rücksicht auf die Fehlermöglichkeiten so gut durchdacht und arbeiten mit einem so großen Sicherheitsfaktor, daß sie allen „Abänderungen“ und „Verbesserungen“ zum Trotz in der Hand des Chemikers mit feinem analytischen Gefühl alle Anforderungen erfüllen. Allerdings lauern, besonders hinter der CH-Bestimmung, verschiedene Tücken, die mancherorts zu dauernden Fehlschlägen führten. Diese sind häufig z. T. in der Ungunst der Räumlichkeiten, häufiger aber auch in der Unzulänglichkeit des Ausführenden bedingt und können der Methodik selbst nicht zum Vorwurf gemacht werden. Es ist nun das große Verdienst Lindners, in mehr als 10jähriger Beschäftigung mit bewundernswerter Geduld und größter Kritik allen Fehlermöglichkeiten nachgegangen zu sein. Was der mit analytischem Gefühl Begabte vielleicht meist instinktmäßig richtig macht, kann jeder beim Studium der sehr umfassenden Ausführungen Lindners erkennen.

Es ergab sich, daß die Hauptfehlerquelle die Wägung der Absorptionsapparate ist, und dies veranlaßte Lindner, die Absorptionsapparate überhaupt zu vermeiden und die im vorliegenden Buch beschriebene maßanalytische CH-Bestimmung zu entwickeln. Die Titration bietet bezüglich der Genauigkeit gegenüber der Wägung verhältnismäßig großer Massen und kleiner Gewichtszunahme zweifellos wesentlich größere Aussichten.

Im 1. Teil des Buches werden die Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse allgemein erörtert. Dieser Teil ist für jeden von Interesse, der sich mit der Ausführung von Elementaranalysen befaßt. Die Eigenschaften der verschiedenen Hilfsmittel werden eingehend besprochen, wie z. B. der Waagen, des Kautschuks, Korkes, Glases, der Dichtungsmittel, Rohrfüllungen, Trocken- und Absorptionsmittel.

Im 2. Teil werden die Grundlagen für die maßanalytische Bestimmung von CO_2 und H_2O erörtert. Die dort au-

gestellten Betrachtungen über Meßgefäße u. a. sind übrigens für die Maßanalyse von allgemeiner Bedeutung. Die Bestimmung des Wassers erfolgt durch Überführung in Salzsäure mit Naphthylchlorphosphin und Titration der Säure, die der Kohlensäure durch Absorption in Barytlauge.

Im 3. Teil bringt der Verfasser die genaue Arbeitsvorschrift und Beschreibung der Apparatur für die Ausführung der Analyse.

Die Ausführungen Lindners sind stellenweise, besonders was die historischen Erörterungen über die Entwicklung der Analysemethoden anbelangt, zweifellos in guter Absicht oft etwas weitschweifig gehalten. Das Buch Lindners kann dem Analytiker allgemein, ganz besonders aber jedem, der sich mit Mikroelementaranalysen befaßt, zum Studium sehr empfohlen werden. Die Methode scheint nach den Angaben des Verfassers gegenüber der gebräuchlichen gravimetrischen den Vorteil größerer Genauigkeit, besonders des Wasserstoffwertes, zu bieten. Diesem als Nachteil gegenüber steht ein größerer Zeitaufwand für die analytische Bestimmung, was wohl für den Praktiker im allgemeinen, weniger aber für die Analyse sehr wertvoller Substanzen ins Gewicht fällt.

A. Rieche. [BB. 87.]

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. O. Poppenberg, Ordinarius der Chemie der Schieß- und Sprengstoffe in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule Berlin, feierte am 6. Juni seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Doz. Dr. habil. A. Küntzel, kommissarischer Leiter des Instituts für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt, zum planmäßigen a. o. Prof. dortselbst und Direktor des Instituts für Gerbereichemie.

Dr. E. Ferber, a. o. Prof. für anorganisch-chemische Technologie, München, wurde zum Ordinarius an der Technischen Hochschule und Universität Breslau befördert, wo er bereits im Vorjahr Vertretungen übernommen hatte.

Ausland.

Prof. Dr. H. v. Euler-Chelpin, Stockholm, und Prof. Dr. W. N. Haworth, Birmingham, sind von der Wiener Akademie der Wissenschaften zu korrespondierenden Mitgliedern gewählt worden.

Gestorben: A. Langlet, emerit. Prof. der Chemie an Chalmers Tekniska Institut, Göteborg, im Alter von 67 Jahren.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Bezirksverein Oberrhein. Sitzung vom 8. Mai 1936 im I. G.-Gesellschaftshaus, Ludwigshafen. Vorsitzender: Dr. H. Wolf. Teilnehmerzahl: 72.

Dr. Hanns Dyckerhoff, München, Pathol. Institut der Universität: „Über die Gerinnung des Blutes.“

Vortr. spricht über eine neue Auffassung des Blutgerinnungsprozesses. Wesentlich ist die Feststellung, daß Thrombin in seinem Molekül eine kleine Menge Calcium als notwendigen Bestandteil fest verankert enthält, zu seiner Wirksamkeit nicht unbedingt der Thrombokinas bedarf und aller Wahrscheinlichkeit nach in fertiger, aber gehemmter Form in der Blutbahn vorkommt.

Vortr. zeigt die stark hemmende Wirkung einiger anorganischer Ionen, besonders die des Neodyms. Die Ergebnisse der Neodymhemmung der Blutgerinnung legen den Gedanken nahe, durch Neodymeinspritzung das Blut schwerer gerinnbar zu machen, um die bei fast allen Operationen bestehende Thrombosegefahr zu vermindern.

Um diese Frage eindeutig zu klären, braucht man eine Bestimmungsmethode, die es erlaubt, die Neodymwirkung in der Blutbahn zu messen. Alle direkten Meßmethoden sind hierzu ungeeignet, weil eine Unzahl unkontrollierbarer Einflüsse die Gerinnungszeit des Frischblutes verändert. Das Blut wurde in Oxalatlösung aufgefangen und die beim Recalcifizieren gemessene Zeit, die von Zusätzen (auch von Thrombokinas) unabhängig ist, in Beziehung zur Gerinnungsgeschwindigkeit des Frischblutes gebracht. Die Versuche lassen erhoffen, daß die Gerinnungszeit des Frischblutes und die des daraus gewonnenen Oxalatplasmas in einem konstanten