

Über die Rolle der freien Radikale bei Gasreaktionen*)

Von Dr. habil. HANS SACHSSE,

Ammoniaklaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen a. Rh.

Eingeg. 23. Juli 1937

Freie Radikale treten fast bei allen Gasreaktionen auf. Es wird daher nicht möglich sein, im folgenden einen vollständigen Überblick über die Arbeiten auf diesem Gebiet zu geben; es soll vielmehr an wenigen, möglichst typischen Beispielen einiges über das Verhalten der Radikale berichtet werden. Diese Beschränkung ist um so nötiger, da die umfangreiche Forschung auf diesem Gebiet bislang keineswegs zu wenigen, einfachen Grundregeln gelangt ist, sondern im Gegenteil auf eine unübersehbare Mannigfaltigkeit gestoßen ist, die um so umfangreicher wird, je schärfer man nur zusieht.

Als Einleitung zunächst etwas über Entdeckung, Nachweis und Darstellungsmethoden der freien Radikale. Der Begriff „Radikal“ ist schon alt; er stammt von Lavoisier, der darunter einen Molekülteil verstand, insbes. den Teil, der mit Sauerstoff Salz, Säure oder Base bildet. Der Begriff des „Molekülteils“ war späterhin für die organische Chemie sehr fruchtbar, indem man sich auch kompliziertere Moleküle aus kleineren Einheiten und Anteilen, eben den Radikalen, zusammengesetzt denken konnte. Diese Radikale hatten als Molekülbruchstücke naturgemäß immer eine freie Valenz. Obwohl es nie an Versuchen gefehlt hat, ist es doch erst spät gelungen, diese Radikale, die bislang lediglich ein formales Dasein geführt hatten, als selbständige Substanzen darzustellen und nachzuweisen. Über den historischen Gang der Entwicklung gibt Tab. 1 Auskunft. Gomberg war der erste, der im Tri-

phenylmethyl eine Substanz mit einer freien Kohlenstoffvalenz nachweisen konnte. Schlenk, Wieland und andere haben späterhin noch eine Reihe ähnlicher Substanzen dargestellt. Diese Stoffe sind nun aber noch nicht die freien Radikale, die uns im Zusammenhang mit Gasreaktionen interessieren. Zwar ist eine Kohlenstoffvalenz frei, aber die drei anderen sind derart stark abgesättigt, daß der Körper nur noch ein Minimum der großen Reaktionsfähig-

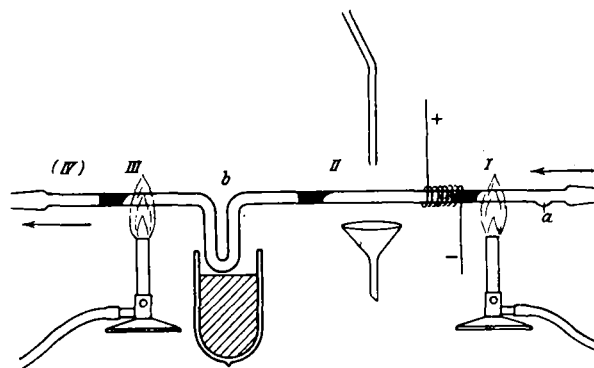


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung von Radikalen von Paneth u. Hofeditz.

keit besitzt, das den freien Radikalen auf Grund ihrer freien Valenz eigentümlich ist. So ist das Triphenylmethyl im Gleichgewicht neben dem undissoziierten Hexaphenyläthan beständig. Dies wird völlig anders, wenn man zu den einfachen freien Radikalen der organischen Chemie übergeht, so zum freien Methyl. Das CH_3 -Radikal wurde von Paneth und Hofeditz entdeckt. Abb. 1 enthält die experimentelle Anordnung. Die Autoren beluden ein Trärgas, Stickstoff oder Wasserstoff, mit Bleitetramethyldampf. In einer kurzen heißen Zone des Reaktionsrohres zerfällt das Bleitetramethyl unter Abspaltung freier Methylgruppen. Unmittelbar hinter dieser Zersetzungsstelle tritt ein Bleispiegel auf. An kälteren Stellen des Reaktionsrohres bildet das Methyl mit einem dort angebrachten Bleispiegel wieder flüchtige Bleimethylverbindungen und kann durch diese Metallspiegelmethode nachgewiesen werden. Man kann das Methyl sogar, wie auf der Abb. 1 ersichtlich, durch ein mit Wasser gekühltes Rohrstück leiten. Paneth und Lautsch stellten auf dem gleichen Wege einige Jahre später das freie Äthyl her. Die Methode wurde namentlich dann von F. O. Rice und Mitarb.¹⁾ weiter verwendet, und es gelang ihnen, beim Zerfall folgender Substanzen CH_3 -Radikale nachzuweisen (Tab. 2).

Tab. 1.
Historische Übersicht.
Chemisch identifizierte Radikale.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	Gomberg, J. Amer. chem. Soc. 22 , 757 [1900].
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}$	Schlenk, Liebigs Ann. Chem. 394 , 195 [1912].
$\text{H} \dots \dots \dots$	Wood, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 97 , 455 [1920].
$\text{O} \dots \dots \dots$	Bay u. Steiner, Z. physik. Chem. Abt. B 3 , 149 [1929]; Hardeck u. Kopsch, ebenda Abt. B 12 , 327 [1931].
$\text{CH}_3 \dots \dots \dots$	Paneth u. Hofeditz, Ber. dtsch. chem. Ges. 62 , 1335 [1929].
$\text{C}_2\text{H}_5 \dots \dots \dots$	Paneth u. Lautsch, ebenda 64 , 2702 [1931].
$\text{C}_3\text{H}_7 \dots \dots \dots$	Pearson u. Purcell, Nature, London 86 , 221 [1935].
$\text{CH}_3 \dots \dots \dots$	Belchetz, Trans. Faraday Soc. 30 , 170 [1934].

Spektroskopisch nachgewiesene Radikale.

$\text{CN} \dots \dots \dots$	A. Fowler u. H. Shaw, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 86 , 118 [1912].
$\text{NH} \dots \dots \dots$	Hulthen u. G. Nakamura, Nature, London 119 , 235 [1927].
$\text{C}_2 \dots \dots \dots$	R. C. Johnson, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 22 b , 157 [1927].
$\text{CH} \dots \dots \dots$	R. S. Mullikan, Physic. Rev. 30 , 785 [1927].
$\text{OH} \dots \dots \dots$	Bonhoeffer u. Reichardt, Z. physik. Chem. Abt. A 139 , 75 [1928]; A. Kratzer, Z. Physik 23 , 298 [1924].

*) Vorgetragen im Fachgebiet für Physikalische Chemie (Deutsche Bunsen-Gesellschaft) auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 8. Juli 1937.

Tab. 2.

C_2H_6	CH_3COCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
C_3H_8	CH_3CHO	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$(\text{CH}_3)_3\text{O}$	

¹⁾ Z. B. F. O. Rice, W. R. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **56**, 214 [1934].

Infolge der sehr schnell verlaufenden Rekombination der CH_3 -Radikale zum Äthan ist die Radikalkonzentration bei diesen Versuchen sehr gering. Sie liegt größenordnungsmäßig unter 10^{-12} mm Hg, und die Lebensdauer ist dementsprechend sehr kurz (die Verweilzeiten bei diesen Versuchen betrugen etwa $\frac{1}{1000}$ s). Von der Idee ausgehend, daß man den Nachweis der Radikale in möglichster Nähe ihres Entstehungsortes durchführen müßte, entwickelte

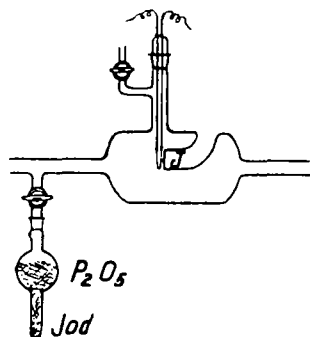
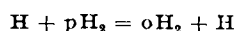
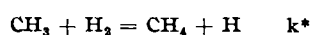


Abb. 2. Apparatur zum Nachweis von Radikalen von Belchetz.

Belchetz die in Abb. 2 wiedergegebene Anordnung. An einem elektrisch geheizten Kohlefaden werden die zu untersuchenden Verbindungen zersetzt. Unmittelbar gegenüber befindet sich ein von außen gekühlter Jodspiegel, der bei den angewendeten Drucken von dem Kohlefaden aus in einer freien Weglänge erreicht werden konnte. Es gelang Belchetz mit dieser Anordnung, das freie Methylen beim Zerfall von Methan nachzuweisen.

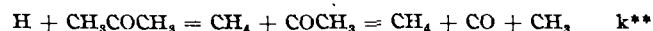


Parawasserstoff in Orthowasserstoff um. Aus der Geschwindigkeit, mit der diese Umwandlung vonstatten geht, kann man unmittelbar die stationäre Wasserstoffatomkonzentration berechnen. Patat u. Sachse³⁾ verwendeten diese Methode, um die Radikalkonzentration beim thermischen Zerfall einfacher organischer Moleküle zu bestimmen. Abb. 3 zeigt die Versuchsanordnung. Die zu untersuchende Substanz wird gemeinsam mit Parawasserstoff in dem Reaktionssofen O zersetzt. Von Zeit zu Zeit werden Gasproben entnommen; in der Ausfrierfalle A werden mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff alle übrigen Reaktionsprodukte bis auf den Wasserstoff selber ausgefroren, in dem Gefäß W wird die Wärmeleitfähigkeit des so gereinigten Wasserstoffs bestimmt, und daraus ergibt sich, wieviel von dem Parawasserstoff sich umgewandelt hat. Diese Methode ist zunächst nur für den Nachweis von H-Atomen anwendbar. Auf indirektem Wege gelingt es jedoch, mit ihr auch CH_3 -Radikale nachzuweisen. Diese reagieren nämlich mit dem stets vorhandenen Wasserstoff nach der Gleichung



Das H-Atom reagiert umgekehrt wieder mit der organischen Substanz, z. B. mit

Aceton, wobei im Endeffekt wieder ein CH_3 -Radikal in Freiheit gesetzt wird.



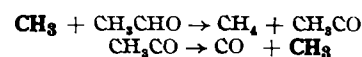
Durch diese Hin- und Herreaktion stellt sich ein gewisses Gleichgewicht zwischen H-Atomen und CH_3 -Radikalen ein, das durch die folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{(\text{CH}_3)}{(\text{H})} = \frac{k^{**} (\text{org. Substanz})}{k^* (\text{H})}$$

Man kann daher aus der gemessenen H-Atomkonzentration die Konzentration der CH_3 -Radikale größenmäßig roh abschätzen.

Als letzte Nachweismethode für freie Radikale ist die spektroskopische zu nennen, und es gibt eine Reihe von Radikalen, die sich nur auf diesem Wege sicher identifizieren ließen. Auch diese Methode hat den Vorteil, daß sie das chemische Geschehen nicht beeinflusst. Haber u. Bonhoeffer⁴⁾ untersuchten die Bunsenflamme spektroskopisch, und es konnten späterhin auf diesem Wege bei fast allen Hochtemperaturreaktionen Radikale festgestellt werden. Leider ist auch dieser Nachweis nur qualitativ, so daß bei Schlüssen auf den Reaktionsmechanismus Vorsicht am Platze ist. Eine weitere Beschränkung erfährt die Methode dadurch, daß nur solche Radikale durch sie festgestellt werden konnten, deren Bandenspektren sich theoretisch berechnen lassen oder sonstwie bekannt sind, und das ist fast ausschließlich nur bei zweiatomigen Radikalen der Fall.

Nachdem nun die bekannteren Radikale sowie ihre Darstellungs- und Nachweismethoden beschrieben sind, erhebt sich die Frage, wieso die Reaktionskinetik ein besonderes Interesse an den Radikalen hat. Von dem allgemeinen Auftreten von Radikalen bei Gasreaktionen war schon die Rede. Infolge der freien Valenz sind nun die Radikale mit sehr hohem Reaktionsvermögen ausgestattet. Eine Reaktion zwischen einem Radikal und einem Molekül verläuft 10^6 - bis 10^8 mal so schnell wie eine Reaktion zwischen zwei Molekülen. Es führt ferner eine Reaktion zwischen einem Radikal und einem Molekül in der Regel wieder zu einem Radikal, und dieses Radikal kann wieder auf ein weiteres Molekül einwirken und so fort. So entsteht die sog. Reaktionskette, z. B.



⁴⁾ S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1, III [1928]; Z. physik. Chem. Abt. A 137, 263 [1928].

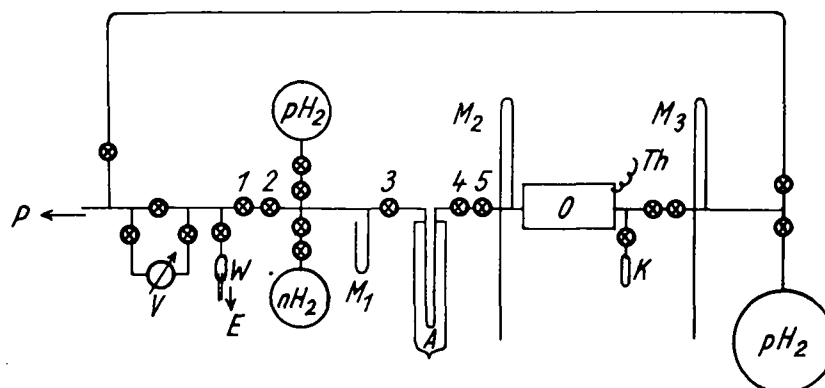


Abb. 3. Apparatur zur Bestimmung der Radikalkonzentration von Patat u. Sachse.

P zur Pumpe und Analyse.
V Ventil zur Druckregulierung im Wärmeleitgefäß W.
W Wärmeleitgefäß.
E zur elektrischen Meßanordnung.
 M_1, M_2, M_3 Manometer.

A Ausfriergefäß, mit flüssigem Wasserstoff gekühlt.
O Ofen.
Th Thermoelement.
K Kölbchen für Formaldehyd bzw. Ameisensäure.

¹⁾ Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 849 [1931].

²⁾ Ebenda Abt. B 31, 105 [1935]; Nachr. Ges. Wiss. Göttingen [N. F.] 1, 5, 41 [1934]; H. Sachse, Z. physik. Chem. Abt. B 31, 79 [1935]; F. Patat, ebenda Abt. B 32, 274 [1936].

Diese Kette läuft so lange weiter, bis das Radikal verschwindet, sei es, daß es sich mit einem anderen Radikal zu einem Molekül vereinigt, sei es, daß es zur Wand diffundiert und dort festgehalten wird. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehyds hängt bei diesem Beispiel von der Konzentration der CH_3 -Radikale ab. Man kann somit die Reaktion dadurch induzieren, daß man künstlich Radikale erzeugt, z. B. durch photochemische Zersetzung. Man kann die Reaktionen auch abbremsen, z. B. durch Vergrößerung der Wandfläche und Herausfangen der Radikale auf diesem Wege. Die Möglichkeit der Induzierung und Reaktionslenkung, auch die besondere Empfindlichkeit gegen oft kleinste Spuren von Verunreinigungen, die ein Radikal unwirksam machen, ist typisch für Kettenreaktionen.

Eine zweite wichtige Eigenschaft, namentlich für die Fortpflanzungserscheinungen bei exothermen Reaktionen, besitzen die Radikale, indem sie imstande sind, Energie durch Diffusion zu transportieren, so daß dieser Energietransport mit dem durch Wärmeleitung konkurriert. Von diesen Dingen wird weiter unten noch ausführlicher die Rede sein.

Nach diesem kurzen Überblick soll die Rolle der Radikale bei chemischen Reaktionen an Beispielen erläutert werden. Wir teilen zu diesem Zweck die Reaktionen in zwei große Gruppen, die endothermen und die exothermen Reaktionen.

Endotherme Reaktionen.

Die Klasse der endothermen Reaktionen umfaßt alle Hitzezersetzungen und damit auch die Reaktionen, die technisch bei der Spaltung interessieren. Die Erkenntnis, daß hier überhaupt Radikale auftreten, ist noch relativ jung, und in erster Linie wohl den Arbeiten von *F. O. Rice* zu verdanken, wenn auch die speziellen Mechanismen, die dieser Autor für einzelne Zerfallsreaktionen angegeben hat, nicht aufrechtzuerhalten waren. Tab. 3 gibt zunächst eine

Tab. 3.
Zerfallsgeschwindigkeiten organischer Moleküle.

Substanz	log k in sec ⁻¹	Temperatur, bei der die Halbwertszeit des Zerfalls 5 min beträgt.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NNC}_2\text{H}_5$	13,75—40900/2,3 RT	280°
$\text{CH}_3\text{NNC}_2\text{H}_5$	15,45—47480/2,3 RT	305°
CH_3NNCH_3	16,5 —52400/2,3 RT	330°
CH_3CHO	—	410°
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	12,3 —47000/2,3 RT	420°
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_7$	12,9 —49000/2,3 RT	430°
CH_3OCH_3	14,6 —58500/2,3 RT	530°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	12,1 —54000/2,3 RT	540°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	11,4 —53000/2,3 RT	565°
CH_3COCH_3	14,92—60000/2,3 RT	580°
C_2H_5	14,5 —69800/2,3 RT	630°
N_2O	9,62—53000/2,3 RT	690°
CH_4	12 —79385/2,3 RT	925°

Übersicht über die Zerfallsgeschwindigkeit einer Reihe einfacherer organischer Verbindungen und zeigt, daß die komplizierteren Moleküle allgemein bei tieferen Temperaturen zerfallen; insbes. zeigt sich die große Beständigkeit des Methans, die dieses Gas zum End- und Abfallsprodukt eigentlich aller organischen Vorgänge macht, in gleicher

Weise bei der Kohlebildung im Erdinnern wie bei der Spaltung und Hydrierung.

Wenn wir nunmehr nach den Einzelheiten des Zerfalls fragen, nach den Reaktionswegen und den Geschwindigkeiten der einzelnen Stufen, so erhebt sich gleich eine große Schwierigkeit bei den Zersetzungen, bei denen ein Gemisch verschiedener Endprodukte entsteht. Leider sind dies gerade die technisch interessanten Fälle. Als Beispiel mag hierfür der Butanzerfall dienen; das Molekül ist so groß, daß es verschiedene Möglichkeiten der Zersetzung zuläßt, und immerhin doch noch so einfach, daß es einer systematischen Untersuchung zugänglich ist. In Tab. 4 sind die wichtigsten Arbeiten über die Butanzerersetzung aufgezählt.

Tab. 4. Arbeiten über den thermischen Butanzerfall.

<i>Dunstan, Hague, Wheeler</i> , Ind. Engng. Chem. 26 , 307 [1934]; <i>Frey</i> , ebenda, S. 198.	Folgende Reaktionen laufen nebeneinander ab: $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$ $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$
<i>G. R. Schultze u. K. L. Müller</i> , Öl u. Kohle 12 , 922 [1936].	Autoren finden kein C_2H_4 bei den Endprodukten und formulieren die Primärreaktion folgendermaßen: $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$ $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$ $\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
<i>F. O. Rice</i> , J. Amer. chem. Soc. 53 , 1967 [1931].	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{CH}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$ usf.
<i>Rice u. Glasebrook</i> , J. Amer. chem. Soc. 56 , 2472 [1934].	Weisen CH_3 mit Tellurspiegel nach der Methode von <i>Paneth u. Hofeditz</i> beim Butanzerfall nach.
<i>L. Belchetz u. E. K. Rideal</i> , J. Amer. chem. Soc. 57 , 2466 [1935].	Zersetzung an elektrisch geheizten Kohlefäden bei 1750°: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2$
<i>Echols u. Pease</i> , J. Amer. chem. Soc. 59 , 766 [1937].	Bei 500° wird der Butanzerfall durch 20 mm NO gehemmt. Die Geschwindigkeit sinkt auf den 20. Teil. Damit ist das Auftreten von Ketten erwiesen.

Dunstan, Hague u. Wheeler stellten fest, daß drei Zerfallsreaktionen, entsprechend den drei möglichen Bruchstellen des Moleküls, nebeneinander herlaufen. *G. R. Schultze* und *K. L. Müller* finden trotz sorgfältiger Analyse im Gegensatz zu den früheren Bearbeitern kein Äthan in den Endprodukten. Diese Untersuchung wurde, um den Wandeinfluß möglichst auszuschalten, bei geringen Butanpartialdrücken in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ursache für die Diskrepanz der Versuche ist noch nicht klar. Entweder es liegt in der Tat an der Ausschaltung der Wand durch die Stickstoffatmosphäre, oder es kann auch sein, daß das Butanmolekül durch die Stöße mit dem Stickstoff anders aktiviert wird als durch Stöße untereinander. Jedenfalls scheint der Stickstoff den Zerfall irgendwie zu beeinflussen. Einen Kettenmechanismus für den Zerfall hat *F. O. Rice* aufgestellt und späterhin auch in der Tat CH_3 -Radikale nach der *Paneth-Hofeditz*-Methode nachgewiesen. *Belchetz u. Rideal* untersuchten die Radikalbildung bei äußerst kurzen Aufenthaltszeiten durch Zersetzung am glühenden Kohlefaden, sie konnten Methylen nachweisen, das aber durch eine Sekundärreaktion des primär gebildeten Butylens entstanden ist. Den Beweis, daß tatsächlich Ketten beim Butanzerfall auftreten, brachten kürzlich *Pease u. Echols*; sie konnten die Reaktion durch Zusatz von NO auf den 20. Teil abbremsen.

Es erscheint verfrüht, nach diesen Ergebnissen irgendeinen speziellen Zerfallsmechanismus zu diskutieren oder einen besonderen Kettenträger anzugeben oder gar die verschiedenen Festigkeiten der Bindungen im Butan miteinander zu vergleichen und daraus Wahrscheinlichkeiten für einen Bruch an einer bestimmten Stelle abzuleiten. Es muß vorläufig die etwas summarische Feststellung genügen, daß Radikale auftreten, daß daher ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte kein Wunder ist, denn wenn schon einmal Radikale da sind, so ist natürlich auch die Zahl der Reaktionswege sehr groß.

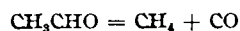
Daß ein so großes Molekül wie das Butan auf einem komplizierten Wege zerfällt, ist eine schon lange bekannte Tatsache. Es gibt jedoch eine große Anzahl von Zerfalls-

Tab. 5. Arbeiten über den thermischen Zerfall von Acetaldehyd.

<i>Hinshelwood u. Hutchison</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 111 , 380 [1926].	Zerfällt bis zu 98% nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$. ⁷ Untersucher Druckbereich 60—480 mm. Die Reaktion ist bimolekular in diesem Bereich, wird durch verzwanzigfache Oberfläche um 30% beschleunigt.
<i>Kassel</i> , J. chem. Physics 34 , 1176 [1930].	Untersucher Druckbereich 1—1000 mm. Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck, wahrscheinlich komplizierter Mechanismus.
<i>Hinshelwood u. Clusius</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 128 , 88 [1930].	Jodspuren beschleunigen die Zersetzung: $\frac{d\text{CH}_3\text{CHO}}{dt} = k(\text{CH}_3\text{CHO})(\text{J}_2)$, Aktivierungswärme 32500 cal.
<i>Fletcher u. Hinshelwood</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 141 , 41 [1933].	Untersucher Druckbereich 0,2—1200 mm. Druckabfall der Reaktionsgeschwindigkeit geht in einzelnen Segmenten vonstatten.
<i>Rice u. Herzfeld</i> , J. Amer. chem. Soc. 56 , 284 [1934].	Aldehyd wird kettenmäßig zersetzt. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$; $\text{CH}_3\text{CO} = \text{CO} + \text{CH}_3$.
<i>Leermakers</i> , J. Amer. chem. Soc. 56 , 1537 [1934].	Durch den photochemischen Prozeß $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu = \text{CH}_3 + \text{CHO}$ können Ketten wie oben induziert werden.
<i>Allen u. Sickman</i> , J. Amer. chem. Soc. 56 , 1251 [1934].	Der Azomethanzerfall $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3 + \text{N}_2$ induziert ebenfalls Ketten.
<i>Travers</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 146 , 284 [1934].	Die Wände des Reaktionsgefäßes und ihre Vorbehandlung sind von besonderem Einfluß auf die Reaktion.
<i>Travers</i> , Nature, London 134 , 569 [1934].	
<i>Letort</i> , C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199 , 1617 [1934].	Reaktion wird durch Reaktionsprodukte gehemmt.
<i>Fromherz</i> , Z. physik. Chem. Abt. B 25 , 301 [1934].	Katalyse von H_2S , HCl , Br_2 , J_2 auf den Aldehydzerfall wird untersucht.
<i>Patat u. Sachsse</i> , Z. physik. Chem. Abt. B 31 , 105 [1935].	Die freie Radikalkonzentration wird mit der Parawasserstoff-Methode bestimmt. Es sind wesentlich weniger Radikale vorhanden, als der Mechanismus von <i>Rice</i> und <i>Herzfeld</i> erfordert.
<i>Winkler u. Hinshelwood</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 149 , 355 [1935].	Sorgfältige Untersuchungen zeigen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit nicht von Oberflächen beeinflußt wird.
<i>Travers u. Seddon</i> , Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 156 , 234 [1936].	$2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} \begin{cases} 2\text{CH}_4 + 2\text{CO} \text{ im Gasraum} \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{cases} \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$
<i>Travers u. Seddon</i> , Nature, London 7 , 906 [1936].	
<i>W. Brenschede u. H. J. Schumacher</i> , Ber. dtsch. chem. Ges. 70 , 452 [1937].	Bromkatalyse des Aldehydzerfalls: Brom wird verbraucht nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr} + \text{Ca}$, und Methylbromid und Bromwasserstoff katalysieren weiterhin den Aldehydzerfall.

reaktionen, die nur eine Sorte von Reaktionsprodukten liefern und ohne Sekundär- und Nebenreaktionen ablaufen. Daß auch diese Reaktionen, so einfach auch die summarische Zerfallsgleichung sein möge, komplizierterer Natur sind, daß auch hier die Radikale eine Rolle spielen, gehört zu den neueren Erkenntnissen auf diesem Gebiet. Als Beispiel sei eine von diesen „einfacheren“ Reaktionen etwas genauer geschildert, da sich hier, wie es scheint, ein für den Gang der Forschung typisches Bild ergibt. Tab. 5 zeigt einen Überblick über die Arbeiten, die sich mit dem thermischen Zerfall des Acetaldehyds befassen.

Hinshelwood u. Hutchison untersuchten als erste die Reaktion und konnten ihre Befunde sehr einfach deuten. Bis zu 98% ging der Zerfall nach der Gleichung



vonstatten. Die Wand war ohne wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, in einem Druckbereich von 60 bis 480 mm Hg ging die Reaktion zweiter Ordnung vonstatten, d. h., die Geschwindigkeit steigt proportional mit dem Druck. Alle monomolekularen Reaktionen verlaufen bei tiefen Drucken zweiter Ordnung; denn damit die Moleküle zerfallen können, müssen sie zunächst durch Stöße aktiviert werden, und diese aktivierenden Stöße sind bei tiefen Drucken so selten, daß sie die Geschwindigkeit bestimmen. Bei hohen Drucken ist jedoch immer ein Vorrat an aktiven Molekülen vorhanden, so daß der Zerfall selber die Geschwindigkeit bestimmt, und die Reaktion damit druckabhängig, d. h. erster Ordnung wird.

Zwischen diesen beiden Druckgebieten gibt es für alle monomolekularen Reaktionen ein Übergangsgebiet. Von diesen Vorstellungen ausgehend, untersuchte als nächster *L. Kassel* die Reaktion in dem weiteren Druckgebiet zwischen 1 und 1000 mm Hg. Er konnte im ganzen die Befunde *Hinshelwoods* bestätigen. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich am besten durch die

1,5-Ordnung darstellen. Das konnte dem besagten Übergangsgebiet entsprechen. *Kassel* vermutete jedoch einen komplizierteren Mechanismus, ohne allerdings nähere Angaben zu machen. *Fletcher u. Hinshelwood* führten nun eine sorgfältige Untersuchung in einem noch größeren Druckintervall von 0,2 bis 1200 mm Hg durch. Sie stellen fest, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck ein komplizierteres Verhalten aufweist, die Kurve läßt sich in eine Reihe von Segmenten auflösen, die *Fletcher u. Hinshelwood* verschiedenen Arten von aktiven Zuständen zuschreiben. Kurze Zeit darauf gaben *F. O. Rice u. K. F. Herzfeld* eine vom Bisherigen völlig abweichende Theorie des Aldehydzerfalls (Tab. 6). In einem thermischen Primärprozeß dissoziiert der

Tab. 6.

	Thermisch.	log k
1.	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{CHO}$	14—70 000/2,3 RT
2.	$\text{CHO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	
3.	$\text{H} + \text{CH}_3\text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	
4.	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$	9—15 000/2,3 RT
5.	$\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	14—10 000/2,3 RT
		9—8 000/2,3 RT

$$\begin{aligned}
 6. \quad & 2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \\
 & (\text{CH}_3 = \sqrt{k_1/k_6} \cdot \sqrt{(\text{CH}_3\text{CHO})}) \\
 & -\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = k_6(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CHO}) \\
 & = \sqrt{k_1 k_3^2/k_6} (\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}
 \end{aligned}$$

Photochemisch.
 $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu = \text{CH}_3 + \text{CHO}$
 Induzierung
 durch Azomethanzerfall.
 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$ usw.

Aldehyd in CH_3 und CHO . Infolge dieser Reaktion steigt die CH_3 -Konzentration so lange an, bis die CH_3 verzehrende Reaktion, die Rekombination zu Äthan, der Bildung die Waage hält. Das ist nach einer kurzen Induktionszeit der Fall, nunmehr bleibt die CH_3 -Konzentration zeitlich konstant und zersetzt in der oben beschriebenen Weise den Aldehyd.

Die CH_3 -Konzentration läßt sich auf Grund der Annahme berechnen, daß im stationären Zustand pro Sekunde genau soviel CH_3 -Radikale entstehen wie verschwinden. Der Gesamtumsatz ist proportional dieser CH_3 -Konzentration, und es ergibt sich die 1,5-Ordnung (Tab. 6). Die Absolutwerte für die Geschwindigkeit kommen ebenfalls plausibel heraus. Die Kettenlänge errechnet sich zu einigen 100 Gliedern. Noch im gleichen Jahre gelang es, den exakten Beweis zu erbringen, daß solche Ketten ablaufen können. *Leermakers* bestimmte die Quantenausbeute der photochemischen Aldehydzersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Hier wird also im Primärprozeß photochemisch durch ein Lichtquant ein CH_3 -Radikal erzeugt, und die Quantenausbeute besagt unmittelbar, wieviel weitere Aldehydmoleküle dieses CH_3 -Radikal in Form einer Kette zersetzen. Im Temperaturintervall von 20–300° stieg die Quantenausbeute von 0,03 bis auf 300 an. Zur gleichen Zeit konnten *Allen* u. *Sickmann* den Aldehydzerfall durch das bei sehr viel tieferer Temperatur sich zersetzende Azomethan induzieren. Schließlich stellte *Travers* fest, daß die Wände des Reaktionsgefäßes und namentlich ihre Vorbehandlung von einem gewissen Einfluß auf die Reaktion waren. Dies alles schien sehr stark für den Kettenmechanismus zu sprechen. Eine Bestimmung der Radikalkonzentration beim Zerfall mit der oben erwähnten Parawasserstoffmethode von *Patal* u. *Sachse* zeigte jedoch, daß beim Zerfall viel weniger Radikale auftreten, als der *Rice-Herzfeldsche* Mechanismus erforderte. Die gefundene Radikalkonzentration war zwar etwas größer, als sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht errechnet, blieb aber weit unter den von *Rice* u. *Herzfeld* geforderten Werten. Das führte zu dem Schluß, daß zwar einige wenige Moleküle kettenmäßig zersetzt werden, daß die überwiegende Mehrzahl aber in der von *Hinschelwood* angegebenen Weise zerfällt. Gleichzeitig stellten *Winkler* u. *Hinschelwood* fest, daß auch durch eine wesentliche Vergrößerung der Wandoberfläche die Zersetzungsgeschwindigkeit des Aldehyds nicht merkbar beeinflußt wird, so daß im großen und ganzen der Mechanismus von *Hinschelwood* wieder gesichert erschien.

Nun sind kürzlich von *Travers* u. *Seddon* einige Arbeiten über den Aldehydzerfall erschienen, die die *Hinschelwoodsche* Auffassung doch wieder in Frage stellen. Die Autoren fanden, daß die Geschwindigkeit, mit der der Aldehyd zerfällt, von der Oberfläche nicht beeinflußt wird; aber es gibt zwei Möglichkeiten, wie er zerfallen kann — die eine ist die bekannte in Methan und Kohlenoxyd, sie geht im Gasraum vonstatten — bei der zweiten entsteht zunächst Wasser und Crotonaldehyd, und letzterer zerfällt dann weiter in Propylen und Kohlenoxyd. Diese Reaktion wird durch Oberflächen katalysiert, und da die Autoren in Übereinstimmung mit *Hinschelwood* gefunden hatten, daß die Gesamtzerfallsgeschwindigkeit durch Oberflächen nicht beeinflußt wird, muß also die erste Reaktion im gleichen Ausmaß durch die Wand abgebremst werden, wie die zweite gefördert wird, und da die Gasreaktion abgebremst wird, muß es also doch eine Kettenreaktion sein. Diese Annahme erscheint zunächst sehr gezwungen. Immerhin konnten *Travers* u. *Seddon* durch Analyse der Reaktionsprodukte nachweisen, daß unter geeigneten Bedingungen über die Hälfte des Aldehyds nach Gleichung 2 zerfällt. Daß die Geschwindigkeit des Gesamtzerfalls unabhängig davon ist, welchen Weg die Reaktion nimmt, versuchen sie dadurch zu erklären, daß sie einen gemeinsamen, die Geschwindigkeit bestimmenden Vorgang für beide Reaktionen annehmen, nämlich die Bildung eines aktivierten Moleküls, das entweder im Gas oder an der Wand weiterreagiert. *Travers* hat ähnliche Zerfallsmechanismen für andere Stoffe ebenfalls angegeben, wie z. B. Äthan, Äther⁶⁾ usw. Wenn auch eine genaue Entscheidung über den speziellen Mechanismus immer schwierig ist, so ergibt sich doch als Resultat der Arbeiten von *Travers*,

daß ein einfacher monomolekularer Verlauf bei vielen Zerfallsreaktionen nur vorgetäuscht ist. Auch die Halogenkatalysen sind in vielen Fällen komplizierter, als *Hinschelwood* das zunächst angenommen hatte⁶⁾.

Wir sehen, durch die ausführliche Forschungsarbeit über den Aldehydzerfall ist eigentlich das Problem in seiner ganzen Kompliziertheit erst aufgerollt — und das bei einer Reaktion, die man früher als eine der einfachsten Zerfallsreaktionen betrachtet hatte. Auf jeden Fall erscheint die Fragestellung, ob das Molekül über Ketten zerfällt oder in einem einzigen Prozeß die Endprodukte liefert, ihren Sinn verloren zu haben, nachdem schon die Bestimmung der Radikalkonzentration gezeigt hat, daß ein, wenn auch nur kleiner Anteil des Zerfalls über Ketten abläuft. Kurze Ketten konnten *Hinschelwood* u. *Staveley* auch beim Zerfall des Diäthyläthers nachweisen; durch Zusatz geringer Mengen NO wird die Zerfallsgeschwindigkeit etwa auf den vierten Teil reduziert, ein Befund, der nur so erklärt werden kann, daß das NO Ketten von 4 Gliedern abbricht. Mit der gleichen Methode wurde, wie schon erwähnt, kürzlich von *Echols* u. *Pease* auch der Zerfall von Butan untersucht mit dem Ergebnis, daß auch hier kurze Ketten ablaufen. (Anstatt, daß alle Moleküle über kurze Ketten zerfallen, könnten naturgemäß auch wenige lange Ketten auftreten, während der Rest der Moleküle gar nicht über Ketten zerfällt. Da man immer nur über die mittlere Kettenlänge etwas erfährt, kann man zwischen diesen beiden Fällen nicht unterscheiden.) Nun ist es bemerkenswert, daß häufig sicher schon die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandene Radikalkonzentration ausreicht, um derart kurze Ketten zu erzeugen. Derartige Radikalkonzentrationen werden aber durch Vergrößerung der Oberfläche nicht mehr herabgedrückt. Die Wand fördert das Verschwinden der Radikale nur so lange, als sie im Überschuß über das Gleichgewicht vorhanden sind; im Gleichgewicht selber aber entstehen an der Wand genau soviel Radikale, wie auch verschwinden.

Nach dem Gesagten wird man sich damit abfinden müssen, daß auch bei den einfachsten Zerfallsreaktionen organischer Moleküle mehrere Reaktionswege gleichzeitig beschritten werden; es scheint weiterhin das Auftreten kurzer Ketten die Norm zu sein, ein merklicher Wand-einfluß ist bei derart kurzen Ketten nicht festzustellen, wohl aber wirken Inhibitoren wie NO .

Exotherme Reaktionen.

Die zweite große Gruppe von Reaktionen umfaßt namentlich die Verbrennungsreaktionen. Die Vorstellungen über den kettenmäßigen Ablauf exothermer Reaktionen sind schon alt, eine exotherme Reaktion war es auch, nämlich die Chlorknallgasreaktion, für die erstmalig zur Deutung eine Reaktionskette von *M. Bodenstein*⁷⁾ vorgeschlagen wurde. Für die Wasserstoffverbrennung schlugen dann *Haber* u. *Bonhoeffer* eine Reaktionskette vor. *Hinschelwood* u. *Semenoff* und ihre Schüler beschäftigten sich weiterhin eingehend mit Kettenreaktionen⁸⁾.

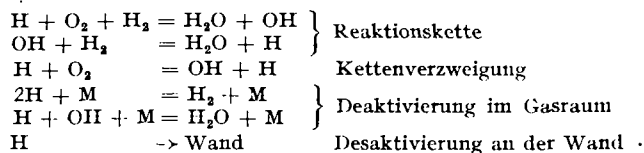
Während sich bei den endothermen Reaktionen die Erzeugung von Radikalen und der Verzehr nach einer kurzen Induktionsperiode das Gleichgewicht halten, so daß sich eine stationäre Radikalkonzentration einstellt, ist bei den exothermen Reaktionen die frei werdende Reaktionsenergie so groß, daß aus einer Reaktion von einem Radikal und einem Molekül unter Umständen zwei Radikale hervorgehen. Eine neue Kette wird durch diese Ketten-

⁶⁾ Siehe z. B. *H. J. Schumacher*, diese Ztschr. 50, 483 [1937]

⁷⁾ *Z. physik. Chem. Abt. A* 85, 329 [1913].

⁸⁾ Siehe z. B. *Jost*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 41, 232 [1935].

verzweigung ins Leben gerufen. Als Beispiel diene das von *Haber* aufgestellte Schema der Knallgasverbrennung.



Die neue Kette erzeugt wiederum Radikale, dadurch steigt die Radikalkonzentration stetig an, und die Reaktion geht in eine Explosion über. Diese Art der Explosion nennt man Kettenexplosion. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß die gesamte Reaktionsenergie zur Bildung hochaktiver und daher chemisch unmittelbar wirksamer Bestandteile verwendet wird. Im Gegensatz dazu erwärmt sich bei der sog. Wärmeexplosion das gesamte Gas, d. h. die Reaktionsenergie verteilt sich entsprechend der *Maxwellschen* Verteilung über alle Moleküle, und für die Reaktionsgeschwindigkeit wirksam wird dann nur ein sehr kleiner Teil, nämlich nur die oberste energiereichste Schicht der *Maxwellschen* Verteilung. Bei der Kettenexplosion dagegen kommt die ganze Reaktionsenergie eben dieser chemisch wirksamen Schicht zugute. Zwischen beiden Grenzfällen gibt es natürlich auch Übergänge, und man kann es geradezu als Kriterium für die Art der Explosion auffassen, wie weit bei der Explosion die *Maxwellsche* Energieverteilung aufrechterhalten bleibt.

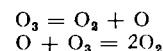
Für das Auftreten von Kettenexplosionen gibt es eine Reihe von Anzeichen. Einmal kann man solche Reaktionsgemische durch Radikale zünden, wie es *Haber* u. Mitarb. für das Knallgas nachgewiesen haben. Man erkennt ferner das Auftreten von Kettenexplosionen an der anormalen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Explosivität vom Totaldruck. *Hinshelwood* u. *Semenoff* sowie deren Schüler haben auf diesem Gebiet zahlreiche Untersuchungen durchgeführt⁹⁾. So hat sich z. B. ergeben, daß sehr viele Reaktionen eine obere Druckgrenze besitzen, d. h. wenn der Totaldruck einen bestimmten Grenzwert erreicht, tritt keine Explosion mehr auf. Diese Tatsache ist vom Standpunkt der Wärmeexplosion aus unverständlich, da im Gegenteil die Erhitzung der Nachbargasschichten auf Zündtemperatur um so besser vonstatten geht, je höher der Totaldruck ist. Weniger leicht ist zu übersehen, welchen Einfluß der Druck auf eine Kettenexplosion ausübt. Es handelt sich dabei ausschließlich um die Frage: Wie wird die Radikalkonzentration vom Druck beeinflusst? Da gibt es zwei Fälle: Wenn der Druck sehr niedrig ist, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale sehr groß; sie gelangen schnell an die Wand, wo sie in der Regel hängen bleiben und in einer Wandreaktion verschwinden. Es gibt daher eine untere Druckgrenze, unterhalb deren keine Explosion mehr möglich ist. Dieser Wandeinfluß fällt also bei höheren Drucken weg, dagegen gewinnt eine andere Reaktion an Einfluß, die Desaktivierung im Gasraum. Eine Möglichkeit für das Verschwinden der Radikale im Gasraum ist z. B. die Rekombination zweier Radikale zu einem Molekül. Solche Rekombinationen gehen aber in der Regel nur dann leicht vonstatten, wenn gleichzeitig noch ein drittes Molekül am Stoß teilnimmt, so daß sich die bei der Rekombination frei werdende Energie verteilen kann. Diese Gasdesaktivierung hängt also vom Totaldruck ab und gibt z. B. eine Erklärung für die obere Explosionsgrenze. Man müßte die Kettenreaktionen bei den Explosionen sehr genau kennen, um alle Möglichkeiten des Druckeinflusses auf die Explosion voraussagen zu können. Davon ist man zwar noch entfernt; immerhin ist durch die Radikalkettenvorstellung der besondere Einfluß des Druckes auf die Explosionsgeschwindigkeit verständlich geworden.

⁹⁾ Z. B. *Jost*, 1. c.

Die gleichen Gesichtspunkte, die für die Druckgrenzen der Explosion eine Rolle spielen, sind auch für die Flammengeschwindigkeit wesentlich, denn hier handelt es sich ja um nichts anderes, als um die Fortpflanzung der Explosion durch das Gasgemisch. Auch hier gibt es die zwei Möglichkeiten; das ankommende Frischgas kann allein durch die Wärmeleitung von der Verbrennungsschicht bis auf Zündtemperatur erhitzt werden, sich entflammen, die Wärme wieder auf das Frischgas übertragen usw.; oder es kann durch Radikale, die aus der Verbrennungsschicht in das Frischgas eindiffundieren, zur Entzündung gebracht werden, unterhalb der eigentlichen Zündtemperatur, in der gleichen Weise, wie *Haber* u. Mitarb. Knallgas durch künstlich erzeugte H-Atome etwa 100° unter der eigentlichen Zündtemperatur zur Entflammung bringen konnten.

Für beide Fälle dienen folgende Beispiele. Die Ozonexplosion wurde von *Lewis* u. *van Elbe*¹⁰⁾ untersucht.

Die Gesamtreaktion ist denkbar einfach, $\text{O}_3 \rightarrow 1,5 \text{O}_2 + 34000 \text{ cal}$. Für den Mechanismus sind zwei Reaktionen entscheidend:

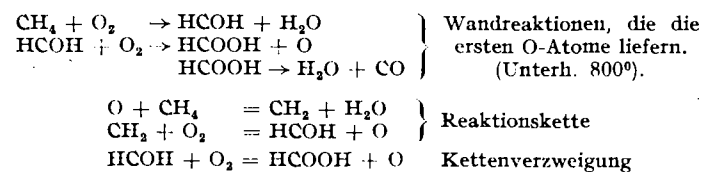


Die Autoren berechnen nun die Flammgeschwindigkeit unter der Annahme, daß allein die Diffusion der O-Atome die Reaktionsfortpflanzung bewirkt. Sie machen weiterhin noch die Voraussetzung, daß die Summe von thermischer und chemischer Energie im Volumenelement während der Reaktion konstant bleibt. Diese Voraussetzung ist allerdings schwer zu prüfen.

Auf alle Fälle ergeben sich Flammgeschwindigkeiten in Übereinstimmung mit dem Experiment. Abbildung 4 zeigt die Struktur der Flammenfront. Indem die Reaktion fortschreitet, nimmt die Ozonkonzentration ab, die Temperatur steigt und die Konzentration der O-Atome geht durch ein Maximum.

Das zweite Beispiel behandelt die Methanentflammung. Diese Reaktion hat neben vielen anderen

Forschern *Norrish*¹⁰⁾ ausführlich untersucht und für den Reaktionsablauf folgenden Mechanismus angegeben:



Es entstehen zunächst in einer Wandreaktion O-Atome, z. B. über Formaldehyd, aber es bestehen auch andere Möglichkeiten. Diese Wandreaktionen sind für die Induktionszeiten bei tiefen Temperaturen verantwortlich zu machen. Im Gasraum setzen dann die O-Atome die eigentliche Reaktionskette in Bewegung. Diese Kette erklärt den Befund, daß Methan und Sauerstoff in gleichen Mengen gleiche Teile von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasser geben, sehr gut. Die Kettenverzweigung führt wieder über Formaldehyd, und der Kettenabbruch besteht in einer Rekombination. Dieses Kettenschema kann auf Grund der Arbeiten von *Norrish* als gut gesichert gelten.

¹⁰⁾ B. *Lewis* u. *van Elbe*, J. chem. Physics 2, 537 [1934].

¹⁰⁾ Z. B. G. W. *Norrish* und S. G. *Foord*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 157, 503 [1936].

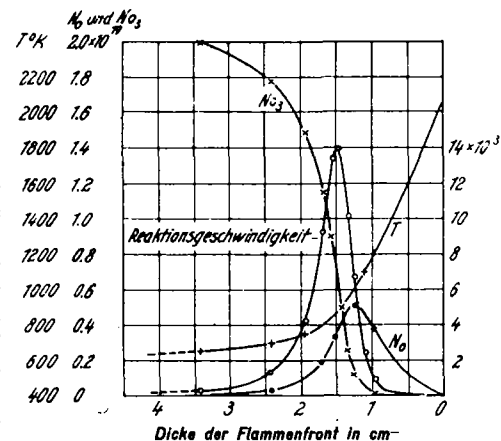


Abb. 4. Struktur der Flammenfront. *Lewis* u. *van Elbe*¹⁰⁾.

Nun wurde von *Sachse* die Induktionszeit der Methan-entflammung gemessen¹¹⁾ (Abb. 5). Es handelt sich da um die Zeit, die nötig ist, um das Methan-Sauerstoff-

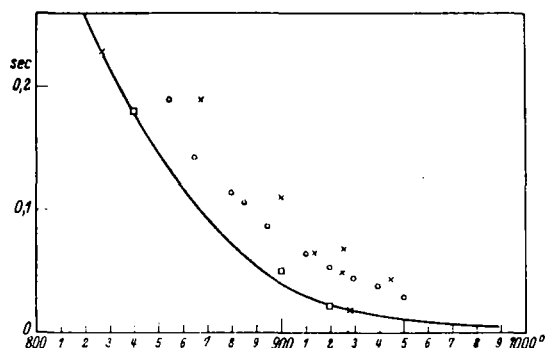


Abb. 5. Induktionszeit in Abhängigkeit von der Temperatur.
— Berechnete Kurve. □ □ □ Messungen im Gefäß a.
○ ○ ○ Messungen im Gefäß b, leer.
× × × Messungen im Gefäß b, zu $\frac{2}{3}$ gefüllt mit Quarzrohren.

Gemisch von dem jeweiligen Temperaturniveau durch die langsam einsetzende Reaktion auf Flammentemperatur zu bringen. Diese Induktionszeit kann andererseits abgeschätzt werden, wenn man den Mechanismus von *Norrish* zugrunde legt. Die Reaktion $O + CH_4$ wurde von *Hartek* u. *Kopsch*¹²⁾ bei Zimmertemperatur untersucht. Rechnet man diese Werte um, so bekommt man einen Ausdruck für die Geschwindigkeit, mit der die Kette bei hohen Temperaturen abläuft. Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit besteht nun darin, daß die Rechnung die gemessenen Induktionszeiten richtig wiedergibt, wenn man für den Zustand der Entflammung die jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht sich befindende O-Atomkonzentration

ansetzt. Tatsächlich ist also diese geringe O-Atomkonzentration schon ausreichend, um die beobachteten Geschwindigkeiten zu erklären. Wenn nun aber die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandenen O-Atome ausreichend sind, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären, so ist auch die *Maxwellsche* Energieverteilung bei der Entflammung nicht zugunsten der obersten energiereichen Schicht gestört, es handelt sich daher um eine Wärmeexplosion. Eine Wärmeexplosion, obwohl die Reaktion über Ketten abläuft! — Das gleiche Ergebnis, daß die Methan-

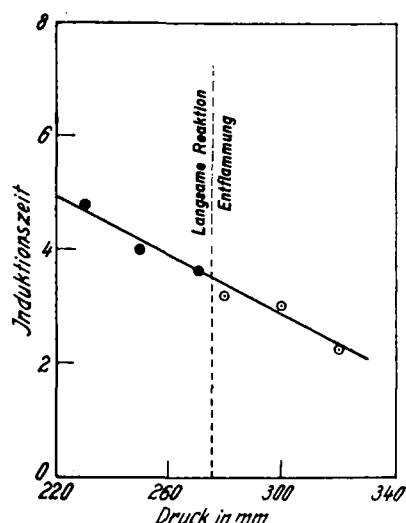


Abb. 6.

verbrennung eine Wärmeexplosion ist, hat ungefähr gleichzeitig auch *Norrish* erhalten. Abb. 6 zeigt, daß die Induktionszeit sich mit steigendem Druck verkürzt. Diese Kurve zeigt keinen Knick an der Stelle, wo der Induktionsprozeß bis zur Entflammung führt, ein Beweis, daß allein die Erhitzung des Gasgemisches durch die langsam einsetzende Reaktion zur Entflammung führt.

Nachdem solcherart der Charakter der Methan-entflammung feststand, haben wir kürzlich in Oppau einige Messungen über die Temperaturabhängigkeit der

Flammengeschwindigkeit ausgeführt, über die hier zum Abschluß berichtet sei¹³⁾. Für den Fall der Wärmeexplosion hat *Nusselt*¹⁴⁾ folgende Formel für die Flammengeschwindigkeit w_f angegeben (Abb. 7):

$$w_f = \frac{\text{konst. } \lambda \frac{dT}{dx}}{n c_p (T_z - T_0)}$$

Es ist hier die Geschwindigkeit berechnet, mit der das Frischgas von der Ausgangstemperatur T_0 auf Zündtemperatur T_z aufgewärmt wird. Diese Geschwindigkeit ist um so größer, je besser die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches λ und je steiler das Temperatur-

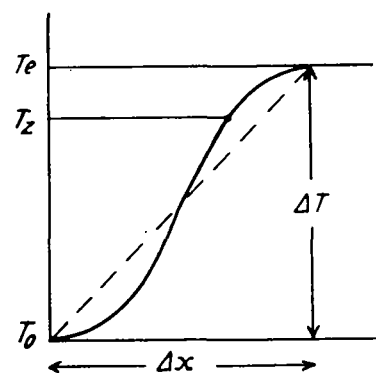


Abb. 7.

gefälle $\frac{dT}{dx}$ in der Flammenfront ist. Sie ist umgekehrt kleiner, je höher der Zündpunkt des ankommenden Gases liegt und je größer dessen spezifische Wärme c_p ist. Wir haben diesen Zusammenhang überprüft, indem wir die Vorwärmtemperatur des Gases T_0 variiert haben. Abb. 8

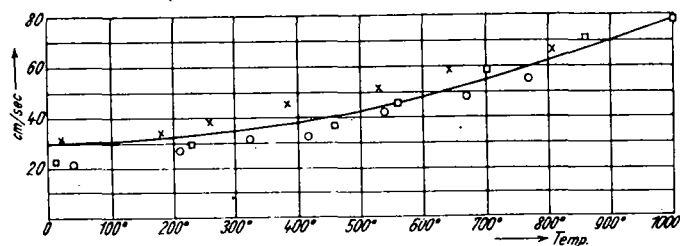


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit von Methan-Sauerstoff-Gemischen.

zeigt die experimentellen Ergebnisse. Die Temperaturabhängigkeit ist überraschend gering, sie wird am besten durch die ausgezogene Linie wiedergegeben, die unter der Voraussetzung berechnet wurde, daß der Ausdruck $\lambda \frac{dT}{dx}$ sich mit der Temperatur nicht ändert. Das heißt, das Temperaturgefälle wird nicht steiler mit steigender Temperatur, sondern es gleicht sich eher aus, und zwar in dem Ausmaß, in dem die Wärmeleitfähigkeit ansteigt. Damit ergibt sich, daß ausschließlich der Energietransport durch Wärmeleitung auf das ankommende Gas der die Flammengeschwindigkeit bestimmende Vorgang ist.

Dieses Beispiel wurde so ausführlich gebracht, um zu zeigen, daß auch ein Verbrennungsprozeß, dessen Kettencharakter feststeht, durchaus die Merkmale der Wärmeexplosion zeigen kann und auf dieser Basis der Berechnung zugänglich ist. Wenn wir auf das eigentliche Thema, die Rolle der Radikale bei den Gasreaktionen, zurückkommen, so ergibt sich:

Daß Radikale auftreten, ist offenbar die Regel. Wie stark sie aber den Reaktionsablauf und die Reaktionsfortpflanzung bestimmen, ist offenbar von Fall zu Fall verschieden. Für den Fall der Ozonexplosion haben *Lewis* u. *van Elbe* die gesamte Fortpflanzungserscheinung durch Radikaldiffusion deuten können. Demgegenüber zeigen Entflammung und Explosionsfortpflanzung bei der Kohlenwasserstoffverbrennung einen rein thermischen Charakter.

Ich hoffe, im vorangehenden zumindest einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf

¹¹⁾ H. Sachse, Z. physik. Chem. Abt. B 88, 229 [1936].

¹²⁾ P. Hartek, U. Kopsch, ebenda B 12, 327 [1931].

¹³⁾ H. Sachse, Z. physik. Chem., im Druck.

¹⁴⁾ Siehe z. B. Müller-Pouillet, III. 1. 861.

diesem Gebiete vermittelt zu haben. Vom theoretischen Standpunkt aus ist die Mannigfaltigkeit nicht immer befriedigend, da sie eine Erfassung des Geschehens durch Gesetzmäßigkeiten und Regeln erschwert. Der Praktiker

freut sich an der Mannigfaltigkeit, denn sie läßt Möglichkeiten offen für neue Verfahren, sie zeigt, daß wir auch hier noch am Anfang einer Entwicklung stehen und noch ein reiches Arbeitsfeld vor uns haben. [A. 106.]

Vereinfachte Prüfmethode für Anstrichfilme*)

Von Dr. habil. ERNST ROSSMANN

I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen

Eingeg. 18. September 1937

Anstrichfilme erfüllen nur dann ihren Zweck, wenn sie neben den geforderten chemischen auch die nötigen physikalischen Eigenschaften besitzen. Denn bei dem Versagen einer Anstrichschicht liegt oftmals der Anstrichfilm selbst noch chemisch unverändert vor, während sich seine mechanischen Eigenschaften derart verändert haben, daß der Film reißt, abplatzt oder auch durch andere Umstände, z. B. Unterrostung, von seinem Untergrund losgelöst wird. Daher hat eine chemische Prüfung der Filme nur bei gleichzeitiger Verfolgung der Veränderung der physikalischen Eigenschaften nach bestimmter künstlicher Alterung Aussicht, Angaben über Haltbarkeit in der Praxis zu gestatten. Vorbedingung hierfür ist die Möglichkeit, die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Anstrichfilme gut und genau messen zu können. Da dies heute noch nicht möglich ist, z. B. eine allgemein brauchbare Bestimmung der Haftfestigkeit noch nicht angewandt wird, so müssen alle Filme auf ihren jeweilig später gebrauchten Untergründen haftend auf mechanische Eigenschaften hin untersucht werden. Im folgenden sollen neue, einfache Methoden für die Prüfung der Bruchdehnung, der elastischen Kratzhärte, der Wasserempfindlichkeit und der Schichtdicke mitgeteilt werden, die sich gut bewährt haben.

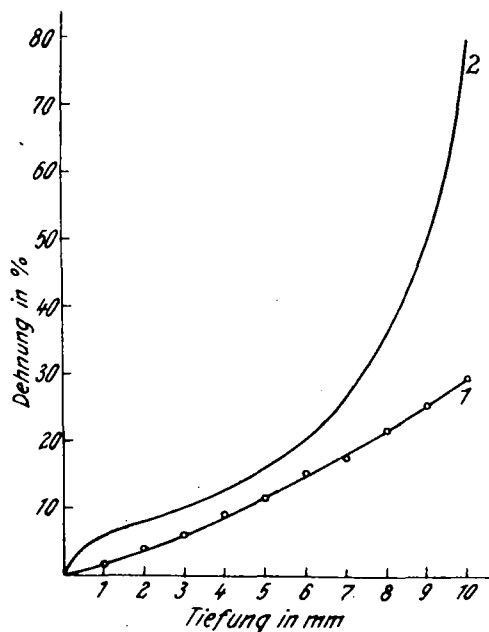


Abb. 1. Erichsen-Lackprüfung.

1 = Gesamtdehnung (Blechdicke 1 mm). 2 = Größte Teildehnung.

Zur Prüfung auf mechanische Filmeigenschaften wird in neuerer Zeit¹⁾ die Blechprüfmaschine von Erichsen herangezogen. Hierbei wird die Bruchdehnung von Filmen in Abhängigkeit von ihrer Haftfestigkeit bestimmt,

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 8. Juli 1937.

¹⁾ A. Heck, Farbe u. Lack 8, 277, 292 [1930]; Pfanner, Farben-Chemiker 7, 209 [1936]; Hesse, ebenda 8, 122 [1937].

wobei auch Elastizität, Plastizität und Reißfestigkeit die Werte beeinflussen. Da die Filmdehnung im Kugeleindruck unregelmäßig verläuft und aus der Eindringtiefe nur schwer zu berechnen ist, wurde die pro Millimeter Tiefung erfolgte Dehnung der Oberfläche eines 1-mm-Blechtes experimentell ermittelt. Aus Abb. 1 läßt sich für jede Erichsen-Tiefung die Gesamtdehnung und die größte lokale Dehnung der Oberfläche auffinden.

Obwohl die Maschine selbst dreistellige Zahlen genau ablesen läßt, streuen die ermittelten Tiefungswerte für Lackfilme doch stark. Dies zeigt sich auch bei den Versuchen von R. Haug²⁾. Es scheint daher nützlich, aufzuzeigen, von welchen Versuchsbedingungen der Erichsen-Test stark beeinflußt wird.

Die Beobachtung der ersten Reißbildung bei der Tiefung im Spiegel, also die Feststellung der Kugeleindrucktiefe bei der Bruchdehnung der Filmoberfläche, ist ungenau und wurde daher mit einer 10 mal vergrößernden, an Stelle des Spiegels fest montierten Lupe vorgenommen. Tab. 1

Tabelle 1.

Erichsen-Lackprüfung. Abhängigkeit der Prüfwerte von den Prüfbedingungen.

Variante	Größe	Tiefungswerte, beobachtet mit	
		Lupe	freiem Auge
Filmdicke in μ	15	5,0	8,4
	50	8,2	10,3
	100	9,6	10,7
	190	7,9	10,6
Blechdicke in mm	1	5,0	7,5
	0,3	5,8	8,7
	1	6,6	9,5
	0,3	7,1	7,6
Blechoberfläche	glatt	4,2	—
	rauh	6,9	—
Blechart	gewöhnl. dekap.	7,0	9,5
	Tiefziehblech S M	9,5	9,5
Tiefungsgeschwindigkeit in s/mm	2	4,9	7,6
	2,5	6,1	9,0
	5	8,0	9,5
	13	8,1	9,2
Prüftemperatur	25°	10,6	10,6
	0°	2,2	2,2

zeigt, daß bei der Ablesung mit der Lupe wesentlich kleinere Zahlenwerte erhalten werden, daß also die erste Reißbildung im Lackfilm oft viel früher auftritt, als mit dem freien Auge zu erkennen ist. Da auch feine Haarrisse im Lackfilm sehr gefährlich werden können, ist die Beobachtung der ersten Reißbildung mit der Lupe zur genauen Bewertung der Filme sehr zu empfehlen.

Da bei der Prüfung die Probe immer um die gleich große Kugel gebogen wird, so muß die Filmdehnung mit wachsender Film- oder Blechdicke größer, der Erichsen-Wert also kleiner werden. Dies wird in der Praxis bestätigt. Bei zunehmender Filmdicke kann aber auch zuerst eine

²⁾ Farben-Chemiker 8, 197 [1937].