

können wir mit Hilfe von (6a) und (6b) vorhersagen, wie es mit jedem anderen Monomeren kopolymerisieren wird, dessen Koordinaten ebenfalls gegeben sind. Solange die e- und Q-Werte für nur wenige (3 oder 4) Monomere bekannt waren, bot die Verwendung der e-, Q-Ebene keine besonderen Vorteile, heute aber, wo durch die systematischen Untersuchungen von *Alfrey, Bartlett, Fordyce, Lewis, Mayo, Price, Walling* und ihren Mitarbeitern bereits 25–30 Monomere mit recht erheblicher Sicherheit in der Karte lokalisiert sind, bedeutet die Hinzufügung eines neuen Mitgliedes, daß man sofort weiß, wie dieses mit allen anderen bereits lokalisierten Monomeren kopolymerisieren wird. Eine recht ausführliche und kritische Überprüfung vieler Einzelfälle hat in der Tat ergeben¹²⁾, daß viele Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen widerspruchsfrei in der e-, Q-Ebene angeordnet werden

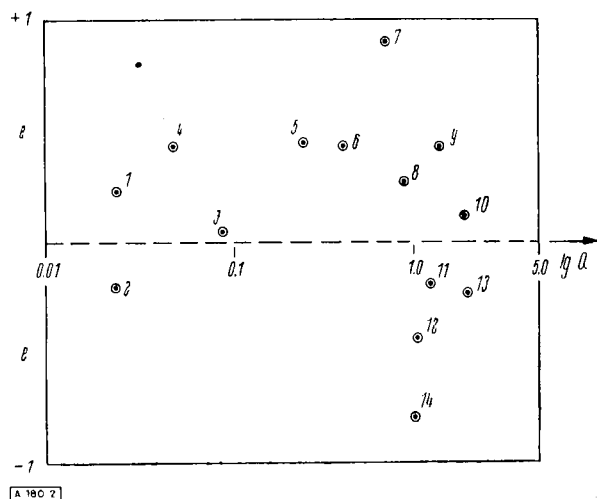


Bild 2

1. Vinylchlorid, 2. Vinylacetat, 3. Vinylbromid, 4. Allylchlorid, 5. Vinylidenchlorid, 6. Methylacrylat, 7. Acrylonitril, 8. Methylmethacrylat, 9. Methylvinylketon, 10. p-Cyanostyrol, 11. p-Chlorstyrol, 12. p-Methylstyrol, 13. α-Vinylpyridin, 14. Styrol

¹²⁾ Vgl. C. C. Price, J. Polymer. Sci. 3, 772 [1948].

können, so daß die chemische Zusammensetzung der Mischpolymerisate ihrer möglichen Paarungen mit recht zufriedenstellender Genauigkeit aus ihren Koordinaten vorausberechnet werden kann.

Bild 2 gibt eine Darstellung der e-, Q-Ebene mit den wichtigsten Monomeren, so wie sie uns heute zur Verfügung steht; ihre Anwendung liegt nach dem hier Gesagten auf der Hand. Die genauere Beschreibung einiger allgemeiner Grundsätze über Mischpolymerisation, die sich aus dieser Karte ergeben und ihre praktische Anwendung in gewissen wichtigen Einzelfällen soll in einer zweiten Arbeit dargestellt werden.

Eingeg. am 29. Dezember 1948. [A 180]

Literatur-Übersicht

- 1930 T. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3213 [1930].
 1936 H. Dostal, Mh. Chem 69, 424 [1936].
 1939 R. G. W. Norrish u. E. F. Brockman, Proc. Roy. Soc. [London] A, 171, 147 [1939].
 1941 E. Jenckel, Z. physik. Chem. A, 190, 24 [1941].
 1944 T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. Chem. Physics. 12, 205, 322 [1944].
 F. R. Mayo u. F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 [1944].
 R. Simha u. H. Branson, J. Chem. Physics. 12, 253 [1944].
 F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2050 [1944].
 1945 T. Alfrey u. E. Lavin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2044/9 [1945].
 T. Alfrey u. E. Merz, Polymer Bull. 1, 69 [1945].
 F. M. Lewis, F. R. Mayo u. W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1791 [1945].
 C. Walling u. E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1774 [1945].
 1946 T. Alfrey, A. I. Goldberg u. W. P. Hohenstein, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2464 [1946].
 T. Alfrey u. J. G. Harrison, ebenda 68, 299 [1946].
 T. Alfrey, F. G. Mayo u. F. T. Wall, J. Polymer Sci. 1, 581 [1946].
 T. Alfrey, E. Merz u. H. Mark, ebenda 1, 37 [1946].
 P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1495 [1946].
 E. Merz, T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. Polymer Sci. 1, 75 [1946].
 I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1781 [1946].
 C. Walling u. E. R. Briggs, ebenda 68, 1774 [1946].
 1947 T. Alfrey u. C. C. Price, J. Polymer Sci. 2, 101 [1947].
 C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. „The Labile Molecule“, 1917, 7.
 R. G. Fordyce, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1903 [1947].
 R. G. Fordyce u. E. C. Chapin, ebenda 69, 581 [1947].
 R. G. Fordyce u. G. E. Ham, ebenda 69, 695 [1947].
 F. R. Mayo, F. M. Lewis u. C. Walling, Trans. Faraday Soc. „The Labile Molecule“, 1947, 295.
 C. C. Price, ebenda, S. 304.
 1948 P. Agron, T. Alfrey, et al., J. Polymer Sci. 3, 157 [1948].
 T. Alfrey u. S. Greenberg, ebenda 3, 297 [1948].
 E. C. Chapin, G. E. Ham u. R. G. Fordyce, J. Amer. Chem. Soc. 70, 538 [1948].
 K. W. Doak, ebenda 70, 1525 [1948].
 R. G. Fordyce, E. C. Chapin u. G. E. Ham, ebenda 70, 2489 [1948].
 F. M. Lewis, C. Walling, et al., ebenda 70, 1519, 1523, 1527, 1529, 1533 [1948].
 C. C. Price, J. Polymer Sci. 3, 772 [1948].
 C. Walling, et al. J. Amer. Chem. Soc. 70, 1537, 1543, 1544 [1948].

Studien zur Oxydation von Aldehyden

Dr. H. JOCKUSCH, Farbwerke Höchst

Aus Untersuchungen über die Wirkung der Schwermetall-Katalysatoren bei der Oxydation der Aldehyde, die seit 1943 in Höchst durchgeführt wurden, wird über die Wirkung von Mangan auf die Acetaldehyd-Oxydation berichtet. Während bei der nicht katalysierten Reaktion das zerfallende Peroxyd direkt die Reaktionskette veranlaßt, verbraucht Mn(II)-salz den Peroxyd-Sauerstoff zunächst unter Übergang in eine höhere Oxydationsstufe und ergibt so eine Induktionsperiode.

Die Reaktion der reinen Aldehyde mit Sauerstoff ist eingehend untersucht worden und die Ergebnisse sind vor allem in einer Arbeit von *Bodenstein*¹⁾ zusammengefaßt. Danach handelt es sich um eine Kettenreaktion, die einer besonderen Startreaktion bedarf, um dann in einer langen Kette gleichartiger Reaktionsschritte abzulaufen.

I. Start: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{O}_2$, Peroxyd zerfällt unter Radikalbildung
 Radikal $\text{R} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$

II. Kette: $\text{CH}_3\text{C}=\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OO})-\text{O}-\text{C}=\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OO})-\text{O}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})-\text{O}-\text{C}=\text{O} + \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$

Die Kette wird durch eine besondere „Kettenabbruchreaktion“ zum Stillstand gebracht. Weiter ist bekannt, daß das Primärprodukt dieser Reaktion, die Persäure, in einer unabhängigen Folgereaktion mit Aldehyd weiterreagiert. Vermutlich bildet sich eine Anlagerungsverbindung, die durch innere Umsetzung in Säureanhydrid und Wasser zerfällt. Je nach den Versuchsbedingungen tritt dann eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse zu 2 Mol Säure ein.

Die Wirkung der Schwermetall-Katalysatoren auf den Verlauf der Reaktion ist nur wenig bearbeitet worden. Dabei spielen

diese, insbesondere das Mangan, für die technische Ausführung der Reaktion eine große Rolle. Nur durch Zusatz der Schwermetallsalze, die die Anreicherung der explosiblen Peroxyd-Verbindungen durch Weiterführung der Reaktion verhindern, ist es z. B. möglich, gefahrlos in großem Maßstab Acetaldehyd zu Essigsäure zu oxydieren. Unsere Untersuchungen verfolgten das Ziel, die Rolle des Mangan-Salzes in allen Einzelheiten aufzuklären.

Die Untersuchungen wurden bei Normaldruck in einem Schüttelgefäß ausgeführt. Als Katalysator wurde meist Manganacetat verwendet. Die ersten Versuchsreihen (Tabelle 1) ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Mangan-Konzentration abhängig ist. Sie ist bei kleinen Konzentrationen kleiner

Nr.	Manganacetat	Temp. in °C	Sauerstoff-Aufnahme in Litern je 5 Minuten.						
			5min.	10min.	15min.	20min.	25min.	30min.	Gesamt
2	0,05 g	14–17	0,42	0,45	0,47	0,50	0,37	0,33	2,54
3	0,025 g	12–16	0,42	0,42	0,35	0,33	0,32	0,23	2,07
4	0,005 g	12–16	0,52	0,33	0,28	0,17	0,12	0,10	1,52
5	0,0025 g	12–15	0,42	0,28	0,18	0,17	0,12	0,10	1,27
6	0,10 g	14–17	0,57	0,57	0,47	0,42	0,38	0,35	2,76
7	—	11–12	0,42	0,45	0,38	0,35	0,28	0,18	2,06

Tabelle 1

Acetaldehyd-Oxydation mit Sauerstoff
 Schüttelente von 1 l Inhalt. Füllung 100 cm³ Acetaldehyd = 78,3 g = 1,8 Mol, bei Versuch 2–6 mit 10 cm³ Essigsäure. Katalysator Manganacetat in 5proz. wäBr. Lösung, 0,1 g entspr. 0,4 Millimol.

¹⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 59, 480 [1940].

als die Geschwindigkeit der katalysatorfreien Reaktion und ergibt bei steigenden Mangan-Konzentrationen eine Sättigung (Bild 1). Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Logarithmen der Katalysatorkonzentration auf, so erhält man eine gerade Linie. Der Maximalwert der katalysierten Reaktion liegt nur etwa $\frac{1}{3}$ über dem der katalysatorfreien.

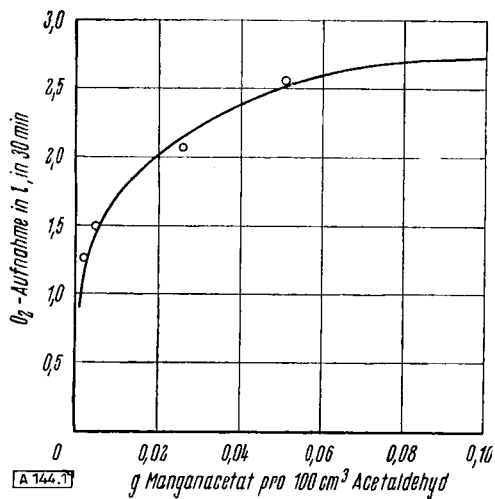


Bild 1
Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration

Die Versuche zeigen Andeutungen einer Induktionsperiode, wie sie auch in der Gasphase beobachtet wurde (Bodenstein), doch sind die Verhältnisse bei Beginn der Reaktion infolge der Verdampfung des Acetaldehyds unsicher. Das Mangan(II)-acetat geht zu Beginn der Reaktion in die braunschwarze Mangan(III)-Stufe über, eine Reaktion, die in saurem Medium nur durch Peroxyde erreicht wird. Ungeklärt blieb bei diesen Versuchen das Anspringen der Reaktion mit fast gleichmäßig hoher Geschwindigkeit, dem dann ein schnelles Abfallen auf die der jeweiligen Mangan-Konzentration entsprechende Geschwindigkeit folgte. Ein Vergleich lag nahe mit den Beobachtungen von Wieland und Richter²⁾, die bei der Autoxydation von Benzaldehyd mit Eisen(II)-salz eine kräftige Aldehydoxydation als Begleiterscheinung der Oxydation des Eisen(II)-salzes fanden, die sie als „Primärstoß“ bezeichneten. Diese Deutung war auf unsere Versuche nicht anwendbar, denn es zeigte sich, daß katalysatorfreie Ansätze und solche mit Mangan(III)-salz das gleiche Verhalten zeigten, wie die übrigen.

Die weiteren Versuche wurden so eingerichtet, daß es möglich war, die Beobachtung sofort nach der Zugabe des Aldehyds in das mit Sauerstoff gefüllte Gefäß zu beginnen, während vorher einige Minuten gewartet worden war, bis sich die Gasphase mit Aldehyd-Dampf gesättigt hatte. Die erhöhte Genauigkeit dieser Versuche ergab ein klares Bild der Verhältnisse. Die Induktionsperiode ist umso deutlicher ausgeprägt, je größer die Mangan-Konzentration ist. Sie verschwindet fast vollständig bei sehr kleinen Konzentrationen (Bild 2) ebenso bei Verwendung

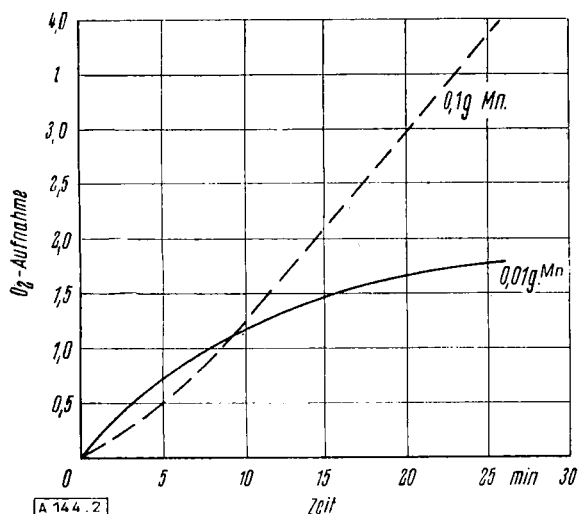


Bild 2
Induktionsperiode in Abhängigkeit von der Mangan-Konzentration

von frisch hergestellten Mangan(III)-salz-Lösungen und bei katalysatorfreien Ansätzen. Ein „Primärstoß“ tritt dann ein,

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 486, 226 [1931].

wenn eine Pause zwischen Füllen und Anstellen des Schüttelns eingelegt wird (Bild 3). Nach etwa 1 min Wartezeit ändert sich

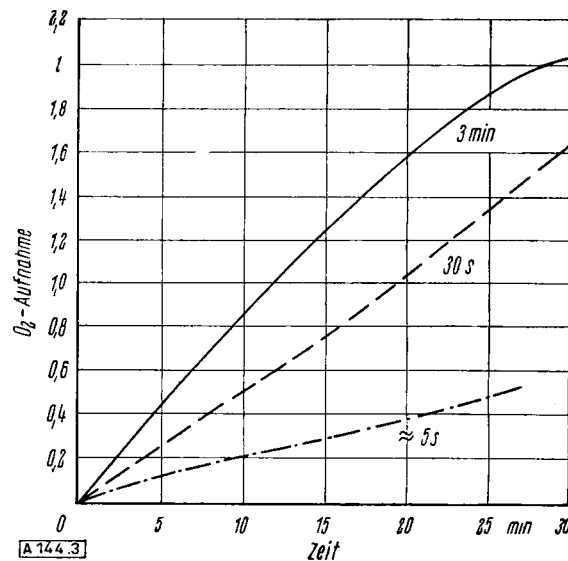


Bild 3
Wirkung der Wartezeit auf die Anlaufgeschwindigkeit bei mangan-freien Ansätzen

die Höhe des Anfangsumsatzes nicht mehr; deshalb war bei den früheren Versuchen mit 3–5 min Wartezeit stets die gleiche Anfangsgeschwindigkeit beobachtet worden. Es handelt sich also um eine Reaktion, die durch Peroxyd ausgelöst wird, das sich nach dem Zusammentreffen von Aldehyd-Dampf und Sauerstoff bildet. Man kann diese Reaktion deutlich beobachten. Als bald nach dem Einfüllen kondensiert sich an der Wand des Gasraums eine Flüssigkeit und läuft in feinen Tröpfchen herab. Beim Eintreten in den flüssigen Aldehyd zeigen sich Schlieren und, bei Anwesenheit von Mangan-Salz, Braunfärbung. Dies beweist, daß es sich um eine peroxydische Verbindung handelt³⁾.

Die Induktionsperiode, die bei den Laboratoriumsansätzen nur unter besonderen Bedingungen zu beobachten ist, wird unter den wesentlich andersartigen Verhältnissen des technischen Prozesses zu einem über mehrere Minuten ausgedehnten Anfangsstadium der Reaktion. Hier wird der flüssige Aldehyd in einem geschlossenen Gefäß unter der Atmosphäre eines inerten Gases vorgelegt und Sauerstoff in regeltem Strom eingepreßt. Daher beginnen die Versuche mit einer Peroxyd-Konzentration = 0. Zu Beginn wird der Sauerstoff nur langsam aufgenommen, während sich gleichzeitig der Ansatz durch Bildung von Mangan(III)-salz dunkelbraun färbt. Nach etwa 4 min setzt Temperaturanstieg und sprunghafte Steigerung der Sauerstoff-Absorption ein (Tabelle 2). Man kann den Vorgang beliebig wiederholen, wenn man im Augenblick des Anspringens die Sauerstoff-Zufuhr abstellt und etwa 15 min wartet, bis der Ansatz durch Reduktion des Mangan-Salzes wieder farblos geworden ist (Tabelle 2 Nr. 5 und 5a). Die Induktionsperiode wird demnach

Nr.	Farbe bei Beginn	Temp. in ° Cels.	Zeit in min.	O ₂ Aufnahme in Litern, berechnet	Drucksteigerung in Ata.	Differenz aus Messung	Differenz aus O ₂ -Aufn.	Entspr. O ₂ im Gasraum in %
1	hellbraun	36,0	5	580	2,18–2,38	0,20	0,17	8,4
2	farblos	37,0	5	580	2,29–2,38	0,09	0,17	3,8
3	„	35,5	3	350	1,93–2,02	0,09	0,10	4,5
4	„	38,0	3	350	2,25–2,29	0,04	0,10	1,7
5	hellbraun	38,7	5	580	2,42–2,50	0,08	0,17	3,2
5a	farblos	39,3	4	470	2,46–2,53	0,07	0,13	2,8
6	„	36,2	5	580	2,23–2,33	0,10	0,17	4,3

Tabelle 2
Induktions-Periode beim techn. Prozeß

durch die Oxydation des Mangan(II)-salzes zum Mangan(III)-salz hervorgerufen und nicht durch hemmende Stoffe oder Lösungsvorgänge. In den Laboratoriumsansätzen wird die

³⁾ In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreiben Wittig u. Pieper ähnliche Beobachtungen beim Benzaldehyd; Liebigs Ann. Chem. 558, 207 [1947].

Induktionsperiode dann beobachtet, wenn bei Beginn der Ableitung weniger Peroxyd gebildet ist, als zur Oxydation des Mangan-Salzes erforderlich ist.

Die Beobachtungen über die Induktionsperiode und die Sättigungskurve des Umsatzes bei steigender Mangan-Konzentration, besonders aber die scheinbare Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit bei Zufügung sehr kleiner Katalysatormengen ergeben ein eindeutiges Bild der Reaktionsverhältnisse:

1. Der erste Schritt ist stets die Bildung eines Peroxyds aus Aldehyd und Sauerstoff. Diese Reaktion wird durch das Schwermetallsalz nicht beeinflusst, sie begrenzt in allen Fällen den Gesamtumsatz der Reaktion.
2. Das Peroxyd gibt in Abwesenheit von Katalysatoren den Anstoß zu der Kettenreaktion der Aldehydoxydation mit molekularem Sauerstoff. Mangan(II)-salz fängt das Peroxyd ab und setzt sich mit ihm zu Mangan(III)-salz um. Der Kettenstart wird dadurch unterbunden und es tritt eine Induktionsperiode auf.
3. Mangan(III)-salz zersetzt ebenfalls das Peroxyd. Es überträgt den dabei aufgenommenen Sauerstoff auf Aldehyd und fördert die Aldehydoxydation. Die Hemmung bei kleinen Mangan-Konzentrationen ist so zu erklären, daß Mangan-Salz in jeder Oxydationsstufe die Peroxyde momentan zersetzt, während die Reaktion zwischen dem sauerstoff-tragenden, vielleicht in einer höheren Oxydationsstufe befindlichen Mangan-Salz und dem Aldehyd langsamer vor sich geht. Die 3-wertige Stufe des Mangans wird normalerweise nicht unterschritten, nur bei Sauerstoff-Mangel tritt eine langsame Reduktion bis zum Mangan(II)-salz ein.

Diese Deutung steht im Widerspruch zu derjenigen von *George, Rideal und Robertson*, die die gleiche Sättigungserscheinung bei der katalysierten Oxydation von Kohlenwasserstoffen beobachteten⁴⁾. Sie fanden, vielleicht infolge der sehr kleinen Oxydationsgeschwindigkeit der katalysator-freien Reaktion, keine Senkung der Geschwindigkeit bei Zusatz kleiner Katalysatormengen und stellen eine Theorie auf, nach der der Katalysator die Ketten sowohl einleitet als auch abbricht.

Unsere Versuche mit Acetaldehyd haben ergeben, daß eine echte Sättigungskurve vorliegt. Die katalysatorfreie Reaktion wird schon durch Zusatz sehr kleiner Mangansalz-Mengen so vollständig unterdrückt, daß die Geschwindigkeit steil abfällt und die Kurve bei 0 zu beginnen scheint. Bei Versuchen mit Eisensalzen, die die Peroxyde nicht so glatt zersetzen, wird eine wesentlich flachere Mulde im Anfang der Sättigungskurve beobachtet. Wenn diese Deutung richtig ist, dann ist daraus zu folgern, daß eine Mitwirkung des Schwermetallsalzes bei der eigentlichen Startreaktion nicht stattfindet und daß die Peroxyd-Bildung der Aldehyde nicht von der Anwesenheit von Schwermetallspuren abhängig ist. Zu einer endgültigen Klärung bedarf es aber noch der Aufklärung der Struktur des primären Peroxyds.

Experimentelles

Bei den Versuchen hatten wir monomeren Acetaldehyd jederzeit in großem Umfang zur Verfügung. Deshalb konnte die Menge für jeden einzelnen Ansatz so groß gewählt werden, daß ohne komplizierte Meßapparaturen eine genaue Beobachtung des Sauerstoff-Verbrauchs möglich war. Es wurde ein liegendes Schliffgefäß auf einer Schüttelvorrichtung (Schüttelente) benutzt, Volumen 1000 cm³, Füllung im Allgemeinen 100 cm³ Aldehyd, 124 Stöße/min bei stets gleichbleibendem Ausschlag, Außenkühlung. Die Messung des Sauerstoffs erfolgte mit einer Gasuhr, deren Anzeige von Zeit zu Zeit mit einem geeichten Gasometer kontrolliert wurde.

Der Acetaldehyd wurde für jede Versuchsserie frisch in einer Raschigringkolonne mit einer Trennsäule von 1 m fraktioniert und niemals mehrere Tage aufbewahrt. Auf diese Weise wurde eine recht gute Übereinstimmung der Versuche verschiedener Serien erreicht. Bei der hohen Empfindlichkeit der Kettenreaktionen gegen Fremdstoffe ist es erklärlich, daß der Aldehyd, der bei der Ausdehnung der Untersuchungen verschiedenen Fabrikationen entstammte, gewisse Abweichungen zeigte und in manchen Fällen eine ausgeprägte Induktionsperiode aufwies. In

Tabelle 3 sind eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden und das Maß der Abweichungen zeigen. Die Versuche der übrigen Tabellen und Kurven gehören jeweils einer Serie an, wobei die Zuverlässigkeit durch mehrfache Einschaltung von katalysatorfreien Ansätzen festgestellt wurde. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 auch Versuche in einem Glasgefäß mit Schliffdeckel und Ankerrührer (Chlorierungskölbchen) aufgeführt, die mit den anderen gut übereinstimmen.

Gefäßart:	Versuchs- serie:	An- satz:	Zeit in min				
			5	10	15	20	25
Schüttelgefäß	I	6	0,43	0,37	0,33	0,32	0,30
		1	0,15	0,36	0,33	0,32	0,31
		2	0,12	0,28	0,30	0,30	0,30
	III	3	0,10	0,32	0,32	—	—
		—	0,23	0,25	0,27	0,30	0,27
	VIII	—	0,27	0,24	0,25	0,29	0,30
	IX	—	0,22	0,24	0,23	0,25	—
	XIII	—	0,21	0,23	0,24	—	—
Rührgefäß	XIV	1	0,25	0,23	0,24	0,24	0,24
		2	—	0,19	0,23	0,21	—

Tabelle 3

Oxydation von Acetaldehyd ohne Katalysator

Ansatz: 100 cm³ Acetaldehyd + 10 cm³ Eisessig. Sauerstoff-Verbrauch in l pro 5 min.

Die Temperatur wurde durch Kühlung nahe unter dem Siedepunkt gehalten, weil bei tieferer Temperatur die Sauerstoff-Aufnahme erheblich langsamer ist. Zudem ist bekannt, daß bei tieferen Temperaturen die Folgereaktion, die Umsetzung zwischen Persäure und Aldehyd zurücktritt und es zu einer Anreicherung eines labilen Peroxyds der Bruttoformel (CH₃CHO)₂ · O₂ kommen kann⁵⁾. Die günstigsten Verhältnisse und die zulässige Abweichung wurden durch eine größere Anzahl von Vergleichsversuchen ermittelt.

Einige Angaben seien noch über die übrige Anordnung der Apparatur gemacht. Nachdem die ersten Versuchsreihen gezeigt hatten, daß die Beobachtung des Anfangsstadiums besonders wichtig war, wurden die Hähne durch Quecksilber-Verschlässe (Rückschlagventile ersetzt. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff wurde durch ein T-Rohr geleitet, dessen einer Schenkel in Quecksilber eintauchte, so daß er stets den gleichen Vordruck hatte. Vor dem Reaktionsgefäß passierte der Sauerstoff von der Gasuhr kommend einen Hg-Verschluß, der ein Rückströmen verhinderte. Bei Überdruck im Reaktionsgefäß konnte Gas durch einen weiteren Hg-Verschluß ins Freie entweichen. Beim Anstellen des Versuchs wurde durch momentanes Verdampfen von Aldehyd Sauerstoff aus dem Reaktionsgefäß verdrängt, ohne daß bei der beschriebenen Anordnung die Messung der Sauerstoff-Aufnahme dadurch beeinträchtigt wurde. Da die Messungen sich stets nur auf das Anfangsstadium, erstreckten, trat keine wesentliche Abnahme des Aldehyd-Dampfdruckes ein, wodurch eine zu hohe Sauerstoff-Aufnahme hätte vorgetäuscht werden können. Zur Lösung des Manganacetats war die Zufügung von Essigsäure und etwas Wasser erforderlich, die Mengen betrugen in der Regel 10 cm³ Essigsäure und nicht mehr als 1 cm³ Wasser. Ein erhöhter Wasserzusatz verlängerte die Induktionsperiode, wenn der Zusatz unmittelbar vor Versuchsbeginn erfolgte. Bei einer Wartezeit von wenigen Minuten verschwand der Effekt durch Bindung des Wassers an den Aldehyd.

Schließlich sind noch einige Temperaturbeobachtungen im Rührgefäß zu erwähnen, weil sie in engem Zusammenhang mit dem geschilderten Reaktionsverlauf stehen. Bei einigen Versuchen tauchte das Thermometer nicht in die Flüssigkeit ein und es zeigte sich dann, wenn nach einem Versuch mit Mangan-Zusatz nicht sorgfältig gespült worden war und am Thermometer noch etwas von dem Ansatz haftete, beim Einfüllen des neuen Ansatzes eine Temperatursteigerung bis auf 50°. Durch zahlreiche Wiederholungen, die z. Tl. mit einem möglichst trägheitslosen Thermoelement (0,03 mm Eisen-Konstantan) ausgeführt wurden, wurde festgestellt, daß es sich um eine Oberflächenerscheinung am Thermometer, bzw. an den Oberflächen, die mit dem Gasraum in Berührung standen, handelte, bei der primär gebildetes Peroxyd und Mangan eine rasche Oxydation des adsorbierten Aldehyds bewirkten. Eine meßbare Erwärmung der flüssigen Phase oder eine Drucksteigerung in der Gasphase wurde dabei nicht beobachtet. Die Registrierung durch das Thermoelement ergab etwa 30 sec für den Temperaturanstieg und das Abklingen.

Eingeg. am 6. Juni 1948. [A 144]

⁴⁾ Nature 149, 601 [1942] u. Faraday-Tagung 1947.

⁵⁾ Vgl. z. B. Dr. A. Wacker, F. P. 877908 und 877931.