

Einige Probleme der Kettenreaktionen und der Verbrennungstheorie

Nobel-Vortrag am 11. Dezember 1956 *)

Von Prof. N. N. SEMENOV

Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Laboratorium für chemische Kinetik und Chemie der freien Radikale, Moskau

Es wird eine Übersicht über die Fortpflanzung von Flammen, die Detonationsgeschwindigkeit in Gasgemischen und die Entwicklung der Theorien der Kettenreaktionen unter Hinweis auf deren Bedeutung für die chemische Technik gegeben. Ausführlich wird die Bedeutung labiler Reaktionszwischenprodukte für die Möglichkeiten des Reaktionsablaufs dargelegt. Die nähere Kenntnis des Ablaufs von Kettenreaktionen wird nicht nur die Vervollkommenung bekannter und die Entwicklung neuer technischer Prozesse fördern, sondern das allgemeine Verständnis chemischer Reaktionsabläufe grundlegend befruchten.

Einleitung

Ich möchte hier über Forschungen auf dem Gebiet der chemischen Kinetik und der Verbrennungsvorgänge berichten, die in den letzten 20–30 Jahren zuerst in meinem Laboratorium, dem Leningrader Physikalisch-Technischen Institut, und im Institut für chemische Physik der Akademie der Wissenschaften ausgeführt wurden. Diese Forschungen stellen die Ergebnisse vieljähriger Bemühungen einer großen Gemeinschaft wissenschaftlicher Mitarbeiter dar, von denen viele bekannte Gelehrte und führende Leiter einzelner wissenschaftlicher Disziplinen geworden sind. Es besteht kein Zweifel darüber, daß es vor allem dank der gemeinsamen Arbeit, dank der stetigen gegenseitigen Hilfe und zu gleicher Zeit dank der persönlichen Initiative einiger Mitglieder unserer Arbeitsgruppe, uns gelungen ist, die Ergebnisse zu erzielen, die hier eine so hohe Bewertung gefunden haben.

Erfolgreicher Meinungsaustausch und freundschaftliche Diskussionen mit ausländischen Gelehrten, insbesondere mit Sir Cyril Hinshelwood, haben viel zur Entwicklung dieser Forschungen, besonders im Anfangsstadium der Entwicklung der neuen Ideen, beigetragen. Wir sind aus eigener Erfahrung zu der Überzeugung gekommen, daß nur die gemeinsame Tätigkeit von Gelehrten verschiedener Länder Bindungen schafft, unter denen die Wissenschaften erfolgreich weiterentwickelt werden können.

Unsere Forschungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden, die jedoch miteinander eng verbunden sind:

1) die Anwendung der chemischen Kinetik auf Probleme der Theorie der Verbrennungs- und Explosionsvorgänge;

2) den Mechanismus der chemischen Reaktionen, insbesondere Kettenreaktionen.

Verbrennungen und Explosionen

Jeder Verbrennungs- oder Explosionsvorgang ist vor allem eine chemische Reaktion zwischen den Komponenten des Brennstoffgemisches, welche unter Wärmeentwicklung verläuft und von verschiedenen Gasströmungen begleitet ist. Deshalb sind alle beim Verbrennungsvorgang auftretenden Erscheinungen mit den Vorstellungen und den Gesetzen der chemischen Kinetik eng verbunden, vor allem mit der Geschwindigkeit der in nicht isothermen Verhältnissen verlaufenden chemischen Reaktion. Dem Arrhenius-Gesetz gemäß beschleunigt die Wärme, die bei der Reaktion entwickelt wird, ihrerseits deren Geschwindigkeit. Die Existenz solch einer Rückwirkung ist für die meisten Erscheinungen des Verbrennungsvorgangs im höchsten Maße charakteristisch.

Infolge der erwähnten gegenseitigen Einwirkung der Reaktion auf die Erwärmung des Gemisches einerseits und der durch die Erhitzung hervorgerufenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit andererseits entsteht eine sich selbst beschleunigende Wärmelawine, die wir als Selbstentzündung auffassen. Die Wärmeableitung an den Gefäßwänden macht die Entwicklung einer Wärmelawine nur unter bestimmten Verhältnissen möglich, die darum für die Temperatur der Selbstentzündung bestimmend sind. Diese Temperatur, die eine relative Größe ist (und keineswegs eine Konstante des Stoffes, wie es früher von einigen Gelehrten angenommen wurde), ist eine Funktion der kinetischen und thermischen Parameter, nämlich der Reaktionsordnung, der Aktivierungsenergie, der Dichte und Zusammensetzung des Brennstoffgemisches, der Reaktionswärme und der Wärmeableitung an den Gefäßwänden.

*) Wir danken dem Autor für die Erlaubnis zum Abdruck seines Nobel-Vortrages sowie dem Nobel-Komitee für Chemie, Stockholm, für die Überlassung einer Übersetzung. Der bei der gleichen Gelegenheit gehaltene Vortrag von Sir C. N. Hinshelwood: „Reaktionskinetik in den letzten Jahrzehnten“ erschien bereits in dieser Ztschr. 69, 445 [1957].

In den Jahren 1928–1940 haben wir¹⁾ eine mathematische Formulierung der Wärmetheorie der Selbstentzündung gegeben, deren Folgerungen experimentell anfangs in der UdSSR und dann im Auslande mehrmals nachgeprüft wurden. Waren die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit und die Wärmeableitungsbedingungen bekannt, so konnte man die Temperatur der Selbstentzündung bei verschiedenem Druck im voraus berechnen. Die Wärmetheorie gestattete es, für eine Reaktion von autokatalytischer Art, deren Kinetik bekannt war, die Zeit der Explosionsverzögerung (die manchmal mehrere Minuten und Stunden dauert) als Funktion der Temperatur und des Druckes vorzuberechnen.

Die Theorie der normalen Fortpflanzung der Flamme beruhte auf der Vorstellung, daß die brennende Schicht die benachbarten kalten Schichten infolge Wärmeableitung entzündet. In früheren Theorien wurde angenommen, daß die Entzündung der Nachbarschichten bei Erhitzung bis zur Temperatur der Selbstentzündung stattfindet. Dabei wurden die chemischen Besonderheiten des Vorgangs, und zwar die chemische Kinetik, die dem Vorgang zugrunde liegt, außer acht gelassen, was natürlich nicht korrekt und an sich widerspruchsvoll war. Unmittelbar nach der ausgezeichneten Untersuchung von B. Lewis und G. v. Elbe²⁾ (1934) über die Fortpflanzung der Flamme im Ozon (die Verfasser haben die Temperatur der Selbstentzündung nicht angegeben, haben aber die Diffusion des Frischgases in der Flammenzone berücksichtigt) ist es uns gelungen, eine allgemeine Wärmetheorie der Flammenfortpflanzung in Gasen³⁾ zu entwickeln, sowie eine Theorie der Verbrennung von flüssigen und festen sekundären Explosionsstoffen⁴⁾. Diese Theorie ergab die Möglichkeit, die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme als Funktion nur kinetischer und thermischer Parameter zu berechnen. Wir haben diese Theorie der Verbrennung von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Mischungen und der Verbrennung von flüssigem Nitroglykol nachgeprüft.

Bald wurde auch die Theorie der Konzentrationsgrenzen der normalen Flammenfortpflanzung gegeben⁵⁾, eines Phänomens, das für die Sicherheitstechnik so wichtig ist. Diese Erscheinung haben wir dadurch erklärt, daß die Wärmeverluste an den Wänden der Röhre, in der sich die Flamme fortpflanzt, die Flammentemperatur und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit herabsetzen; die Abnahme der Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat aber natürlich eine Zunahme der Wärmeverluste zur Folge. Aus der mathematischen Fassung dieser Rückwirkung folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht kleiner als ein bestimmter Wert sein darf, was die Existenz von Konzentrationsgrenzen bei der Fortpflanzung der Flamme erklärt.

Die Rolle mechanischer Strömungen im Gase, besonders der Turbulenz, bei der Flammenfortpflanzung ist seit langer Zeit bemerkt worden. Besonders klar wurde sie

jedoch in unserem Institut gezeigt⁶⁾. Es erwies sich z. B., daß, wenn eine Drahtspirale längs der inneren Wand einer Kohlenoxyd-Luftmischung enthaltenden Glasröhre angelegt wird, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in diesem Gemisch ungefähr 1000 Mal größer ist als in derselben Glasröhre ohne Drahtspirale. Der Theorie der turbulenten Verbrennung, die von G. Damköhler⁷⁾ und von den Mitarbeitern unseres Instituts⁸⁾ entwickelt wurde, liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Oberfläche der Flammenfront infolge von Pulsierungen zunimmt. Die Gesamtfortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme wird in solchen Fällen in großem Maße durch die Quadratwurzel aus dem quadratischen Mittelwert der Pulsierungsgeschwindigkeit bestimmt, das heißt sie wird mit der Vergrößerung der Turbulenz zunehmen.

Wenn sich die Flamme in genügend langen Röhren fortflanzt, findet eine Beschleunigung der Flamme infolge von Turbulenz des frischen Gemisches statt. Diese Beschleunigung der Flamme führt zur Entwicklung einer Detonation, wobei die Entzündung infolge der hohen Temperaturen stattfindet, die sich bei der Verdichtung des Gases in der Stoßwelle entwickeln.

In weiten Röhren hängt die Detonationsgeschwindigkeit nahezu stöchiometrischer Mischungen mit genügend hoher Reaktionswärme nicht von der Kinetik der Reaktion ab, im Einklang mit der klassischen Detonationstheorie, die eine momentane Verbrennung des Stoffes in der Stoßwellenfront zuläßt. Diese Theorie kann aber nicht erklären, warum energiearme (besonders durch inerte Gase verdünnte oder sich bei Niederdruck befindende) Gemische überhaupt nicht detonieren, warum Konzentrationsgrenzen der Detonation existieren, warum energiereiche Gemische in engen Röhren nicht detonieren usw. Die Abhängigkeit der Detonationsfähigkeit von der chemischen Kinetik wurde in unserem Institut besonders deutlich am Beispiel einer Mischung von CO und Luft gezeigt⁹⁾. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CO und Luft in Anwesenheit von Wasserstoff-Spuren stark zunimmt. Es stellte sich heraus, daß die Gemische von CO und Luft nicht detonieren, jedoch ein Zusatz von 1% Wasserstoff sie detonationsfähig macht.

Im Institut wurde eine Detonationstheorie entwickelt, in der die Reaktionskinetik, das heißt die Breite der Reaktionszone, in Betracht gezogen wurde¹⁰⁾. Dabei wurden alle erwähnten Fragen über die Detonationsfähigkeit und deren Grenzen halbquantitativ erklärt, ähnlich der Erklärung der Fortpflanzungsgrenzen für normale Flammen.

Eine bemerkenswerte Erscheinung, die sog. „Spin-Detonation“, die von C. Campbell und W. A. Bone¹¹⁾ entdeckt worden ist, wurde in unserem Institut eingehend nachgeprüft¹²⁾; diese Versuche führten zur Entwicklung der ersten Theorie dieses merkwürdigen Phänomens.

¹⁾ N. N. Semenov, J. russ. physik.-chem. Ges., Teil Phys. 60, 271 [1928]; Z. Physik 48, 571 [1928]; Z. physik. Chem. 11, 464 [1930]; Uspechi Phys. Nauk. 23, 251 [1940]; A. W. Sagulin, Z. physik. Chem. Abt. B. 1 [1928]; D. A. Frank-Kamenetzky, Diffusion u. Wärmeübertragung in d. chem. Kinetik. Akad. Wiss. UdSSR 1944; N. N. Semenov, Kettenreaktionen, Goschimizdat, 1934; O. M. Todes, J. physik. Chem. 13, 868, 1594 [1939]; ebenda 4, 71, 78 [1933]; Acta physicochim. URSS 5, 785 [1936]; N. N. Semenov, Uspechi Phys. Nauk. 23, 251 [1940]; A. Ja. Apin, O. M. Todes u. Ju. B. Chariton, J. physik. Chem. 8, 866 [1936].
²⁾ B. Lewis u. G. von Elbe, J. chem. Physics 2, 283 [1934].
³⁾ Ja. B. Zeldovitch u. D. A. Frank-Kamenetzky, J. physik. Chem. 12, No. 1 [1938]; Ja. B. Zeldovitch u. N. N. Semenov, J. techn. Physics 10, No. 12 [1940]; N. N. Semenov, Uspechi Phys. Nauk. 24, 433 [1940]; B. Lewis u. G. von Elbe, Combustion, flames and explosions of gases, Cambridge University Press 1938.
⁴⁾ A. F. Belajev, J. physik. Chem. 12, 93 [1938]; ebenda 14, 1009 [1940]; derselbe, C. R. Acad. Sci. USSR 28, 715 [1940]; Z. I. Aristowa u. O. I. Leipunski, ebenda 54, 507 [1946].
⁵⁾ Ja. B. Zeldovitch, J. exp. theoret. Physik 11, 159 [1941].

⁶⁾ K. I. Schtchelkin, ebenda 10, 823 [1940]; V. Ditzend u. K. I. Schtchelkin, J. physik. Chem. 19, 221 [1945].

⁷⁾ G. Damköhler, Z. Elektrochem. 46, 601 [1940].

⁸⁾ K. I. Schtchelkin, J. techn. Physics 13, 520 [1943]; K. I. Schtchelkin, C. R. Acad. Sci. USSR 23, 636 [1939]; Ja. B. Zeldovitch, J. techn. Physics 17, 3 [1947].

⁹⁾ M. A. Rivin u. A. S. Sokolik, J. physik. Chem. 10, 692 [1937].

¹⁰⁾ Ja. B. Zeldovitch, Die Theorie von Verbrennungs- und Detonationsvorgängen in Gasen. Akad. Wiss. UdSSR 1944; derselbe, Die Stoßwellentheorie und Einführung in die Dynamik von Gasen. Akad. Wiss. UdSSR 1946; Ja. B. Zeldovitch u. A. S. Kompaneetz, Theorie der Detonation. Verl. Akad. Wiss. UdSSR 1955.

¹¹⁾ C. Campbell u. D. W. Woodhead, J. chem. Soc. 129, 3010 [1926]; W. A. Bone u. R. P. Fraser, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 222, 123 [1928]; W. A. Bone, R. P. Fraser u. W. H. Wheeler, ebenda 235, 29 [1935].

¹²⁾ K. I. Schtchelkin, Diss. Moskau 1947; K. I. Schtchelkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 47, 501 [1945]; Ch. A. Rakipova, Ja. K. Troschin u. K. I. Schtchelkin, J. techn. Physics 17, 1410 [1947]; Ja. B. Zeldovitch, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 52, 147 [1946].

Wir sehen nun, wie die umfassende Erforschung von chemischen, physikalischen und mechanischen Besonderheiten eines Phänomens und ihrer Wechselwirkungen es einer verhältnismäßig kleinen Gruppe von wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für chemische Physik (A. W. Sagulin, O. M. Todes, D. A. Frank-Kamenetzki, J. B. Chariton, A. J. Apin, J. B. Zeldovitch, A. F. Belajev, P. F. Pochil, K. I. Schtchelkin, A. S. Sokolik, O. J. Leipunski) in Gemeinschaft mit einigen ausländischen Gelehrten (C. N. Hinshelwood, A. C. Egerton, B. Lewis, G. Elbe, W. Jost, G. Damköhler, P. F. Laffitte, F. P. Bowden, T. von Karman u. a. m.) ermöglichte, die Grundsteine der heutigen Theorie der Verbrennungs- und Explosionsvorgänge in Gasen und Explosionsstoffen zu legen.

Natürlich ist vieles in dieser Theorie noch nicht vollkommen klar, und es liegt vor uns allen noch ein großes Arbeitsgebiet, aber die Grundwege zur Lösung des Problems sind schon vorgemerkt.

Kettenreaktionen

1926–1927 kamen wir mit einer anderen Richtung in Berührung, die eine Grundrichtung in der chemischen Kinetik darstellt und den genaueren Mechanismus der chemischen Reaktionen beleuchtet. Wir stellten fest, daß nicht jede Selbstentzündung einen thermischen Charakter trägt, sondern daß es eine zweite, ganz andere Art von Selbstentzündung gibt, die wir „Kettentzündung“ nannten.

Es sind 30 Jahre verstrichen, seit J. B. Chariton und Z. Valta¹³⁾ die untere Grenze der Phosphor-Zündung entdeckten und seit ich mich (teils gemeinsam mit A. I. Schalnikoff¹⁴⁾, mit der Erforschung der Eigenschaften dieser Erscheinung beschäftigte, sowie seit den ersten Versuchen, dieses Phänomen an Hand von Vorstellungen über verzweigte Kettenreaktionen und deren Abbruch an den Gefäßwänden theoretisch zu erklären (letzteres wurde bald darauf in direkten Versuchen von A. Trifonov¹⁵⁾ bewiesen). Die Ergebnisse waren so bedeutend, daß die Untersuchung der Kettenreaktionen, besonders der verzweigten Kettenreaktionen, auf lange Jahre hin zum Hauptproblem des Instituts für chemische Physik wurde.

Die verzweigte Kettenlawine kann unter isothermen Verhältnissen (bei denen die Reaktionswärme vollkommen abgeleitet wird) ablaufen, während in der thermischen Lawine die Ableitung der Wärme die Möglichkeit einer Explosion ausschließt. Im verzweigten Kettenvorgang entstehen aktive Teilchen, freie Radikale, deren Anzahl infolge der Verzweigung der Kette rasch mit der Zeit wächst.

Es genügt also, daß ein einzelnes, freies Radikal (z. B. auf thermischem Wege) entsteht, um eine Vermehrung der Radikale hervorzurufen, was zu einer raschen Reaktion vom Typus einer Kettentzündung führt.

Besonders gründlich wurde die Theorie in den Versuchen von V. N. Kondratiev, E. I. Kondratiewa¹⁶⁾ und L. I. Avramenko¹⁷⁾ nachgeprüft, die die Reaktion der Kettentzündung von Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen (nahe der Grenze, wo die Temperatur der Flamme 700–800 °C nicht übertrifft) untersuchten, und in den Versuchen von N. M. Emanuel¹⁸⁾, der sich mit der langsamen Schwefelwasserstoff-Oxydation beschäftigte (die Reaktion dauert einige Minuten). In beiden Fällen wurde direkt die Anwesenheit

von Radikalen (H, OH, SO) beobachtet. Während der Oxydation des Wasserstoffs stieg unter gewissen Bedingungen die Anzahl der H-Atome bis zu 10% gegenüber dem Ausgangswasserstoff an und die Anzahl der Radikale SO (bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs) bis 40% gegenüber dem Ausgangsschwefelwasserstoff. Am Ende der Reaktion waren natürlich alle Radikale verschwunden. Die Radikale verschwinden entweder, weil sie von den Gefäßwänden eingefangen werden, weil sie mit spezifischen Beimengungen reagieren oder infolge von Rekombinationsvorgängen. Dabei brechen die Ketten ab.

Bei den verzweigten Kettenreaktionen gibt es zwei Möglichkeiten:

1) Die Geschwindigkeit der Verzweigung übertrifft die des Abbruchs, was eine sehr schnelle Entwicklung der Kettenlawine zur Folge hat;

2) die Geschwindigkeit des Abbruchs ist größer als die der Verzweigung, deshalb kann sich die Lawine nicht entwickeln und die Reaktion kann gar nicht stattfinden (wenn, wie gewöhnlich, die Geschwindigkeit der Bildung freier Radikale sehr klein ist).

So können z. B. Phosphor-Dämpfe unterhalb der Grenze tagelang im Kontakt mit Sauerstoff bleiben, ohne daß auch nur Spuren von Reaktionsvorgängen beobachtet werden. Man kann von einem vollkommen inerten Zustand zu einer heftigen Reaktion (Explosion) leicht übergehen, indem man zum Beispiel den Druck des Sauerstoffs oder die Dimensionen des Gefäßes vergrößert oder Metalldrähtchen, welche die freien Radikale stark adsorbieren, ins Gefäß hineinsteckt oder sie aus ihm hinauszieht, oder indem man inerte Beimengungen zusetzt usw. Der Übergang von einem praktisch völlig inerten Zustand zu einer energischen Reaktion geschieht bei in sehr engen Grenzen liegenden und praktisch manchmal nicht meßbaren Veränderungen eines dieser Parameter. Ähnliche Grenzphänomene wurden von Sir Cyril Hinshelwood und Mitarbeitern¹⁹⁾ bei Drucken, die eine gewisse „obere Grenze“ überschritten, beobachtet (z. B. bei der Reaktion der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff). Die obere Grenze wurde an Hand der von Sir Cyril Hinshelwood gegebenen Vorstellung über den Kettenabbruch im Reaktionsraum bei Dreierstößen und des Begriffs der Kettenverzweigung erklärt.

So führten sowohl unsere Forschungen als auch die Forschungen von Sir Cyril Hinshelwood¹⁹⁾ und seiner Mitarbeiter zur Aufstellung eines neuen Begriffes der Reaktionsgrenze als Folge jedes verzweigten Vorgangs, der von Kettenabbrüchen begleitet ist. Diese Forschungen haben wir Ende der zwanziger und Anfang der dreißiger Jahre ausgeführt.

Als die Physiker am Ende der dreißiger Jahre verzweigte Kernreaktionen entdeckten, wurden dabei trotz prinzipiellen Unterschiedes ähnliche Grenzerscheinungen wie bei den chemischen Reaktionen beobachtet, denn solche Grenzerscheinungen charakterisieren jede verzweigte Kettenreaktion. Besonders anschaulich kann man bei Kernreaktionen den Übergang vom vollkommen inerten Zustande zu einer beschleunigten Reaktion oder gar zur Explosion als Folge der Änderung solcher Parameter wie Größe, Dichte u. a. m. beobachten (zum Beispiel beim Einführen von Abschaltstäben in Kernreaktoren).

Aus dem Gebiete der langsam verlaufenden chemischen Reaktionen müßte man vorerst Kettenreaktionen mit

¹³⁾ Ju. B. Chariton u. Z. Valta, J. russ. physik.-chem. Ges. 58, 775 [1926]; Z. Physik 39, 547 [1926].

¹⁴⁾ N. N. Semenov, Z. Physik 46, 109 [1927]; Z. physik. Chem. Abt. B. 2, 161 [1929]; Chem. Referaten-J. 6, 347 [1929]; N. N. Semenov u. J. N. Rjabinin, Z. physik. Chem. Abt. B. 1, 192 [1928].

¹⁵⁾ A. Trifonov, Z. physik. Chem. Abt. B. 3, 195 [1929].

¹⁶⁾ V. N. Kondratiev u. E. I. Kondratiewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 57, 607 [1946].

¹⁷⁾ L. I. Avramenko, J. physik. Chem. 18, 197 [1944].

¹⁸⁾ N. M. Emanuel, J. physik. Chem. 19, 15 [1945]; V. G. Markovitch u. N. M. Emanuel, ebenda 21, 1251, 1259 [1947].

¹⁹⁾ C. N. Hinshelwood u. H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. Ser. A 118, 170 [1928]; C. H. Gibson u. C. N. Hinshelwood, ebenda 119, 591 [1928]; H. W. Thompson u. C. N. Hinshelwood, ebenda 122, 610 [1929]; C. H. Gibson u. C. N. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc. 24, 559 [1928]; R. H. Dalton u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. Ser. A. 125, 294 [1929].

„entarteter Verzweigung“ nennen. Diese Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, daß ihr primäres Produkt ein molekulares Zwischenprodukt ist, das verhältnismäßig langsam in die Reaktion eintritt, die zur Bildung von freien Radikalen führt. Die Existenz solcher Reaktionen wurde noch in den dreißiger Jahren bewiesen, als festgestellt wurde, daß die Reaktionen der Kohlenwasserstoff-Oxydation entartet verzweigt sind. Die Theorie der „entarteten Explosionen“, die von uns 1931–34 entwickelt wurde²⁰⁾, ist heute allgemein verbreitet.

Wie aus den Arbeiten von A. J. Apin²¹⁾ hervorgeht, hat außer den Oxydationsprozessen auch der Zerfall von Stickstoffchlorid den Charakter einer verzweigten Kettenreaktion, welche eine obere Zündungsgrenze hat.

Die meisten übrigen chemischen Gasreaktionen stellen unverzweigte Kettenreaktionen dar. Bei solchen Reaktionen, ebenso wie bei den verzweigten, geht die Kettenfortführung infolge der Bildung freier Radikale rasch vonstatten. Da aber keine Verzweigungen vorhanden sind, findet bei solchen Reaktionen keine Selbstentwicklung statt. Jede Kette entsteht nur infolge der Einwirkung eines sich spontan bildenden freien Radikals (z. B. bei der Wärmedissoziation vom Molekeln des Ausgangsstoffes).

Hier möchte ich auf die Entwicklung der Vorstellungen auf dem Gebiete der chemischen Reaktionen zurückblicken. Das Problem der chemischen Umwandlungen und der dabei beobachteten Gesetzmäßigkeiten ist wahrscheinlich eines der Hauptprobleme der Chemie und der chemischen Technologie. Darum hat die Entwicklung einer allgemeinen Theorie der chemischen Reaktionen und der Reaktionsmechanismen eine so große Bedeutung.

Eigentlich war die Bedeutung dieser Frage von den Chemikern (besonders von denen, die auf dem Gebiete der organischen Chemie tätig waren) schon seit langer Zeit anerkannt, und sie systematisierten ihre jahrelangen Erfahrungen in Form verschiedener Regeln, die oft mit der Theorie des Stoffaufbaues verbunden waren. Leider hatten diese Regeln meist nur qualitativen Charakter; sie hatten viele Ausnahmen und hingen oft von den Versuchsbedingungen ab. Heute, etwa hundert Jahre nach dem Entstehen der Theorie des chemischen Stoffaufbaues, werden die Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit vom elektronischen und quantenmechanischen Standpunkt aus behandelt. Auf diesem Gebiete wurden ohne Zweifel große Fortschritte erzielt. Dessen ungeachtet verbleibt die Theorie in einem qualitativen Zustande, und oft haben wir es nur mit dem Ersatz einer Terminologie durch eine andere zu tun.

In der zweiten Hälfte und besonders im letzten Viertel des vergangenen Jahrhunderts war die Aufmerksamkeit der Chemiker einem anderen Aspekt der chemischen Reaktionen zugewandt, den ich als physikalisch charakterisieren möchte. Von diesem Zeitpunkt an betätigte sich die physikalische Chemie als selbständige Wissenschaft, die thermodynamische und statistische Untersuchungsmethoden in die Chemie einführt. So entstand die chemische Kinetik — die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die ersten Erfolge auf diesem Gebiet wie auch auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie sind mit den Namen von J. H. van't Hoff und S. Arrhenius verknüpft.

Van't Hoff und Arrhenius entdeckten einige grundlegende Gesetzmäßigkeiten der chemischen Kinetik. Nach der Auffassung von van't Hoff sollten alle chemische Reaktionen als einfache mono- oder bimolekulare Reaktionen vor sich gehen, wenn nur ihr Verlauf nicht durch Nebeneinwirkungen

beeinträchtigt wird; letztere könnten z. B. durch sekundäre Reaktionen, Wärmeentwicklung oder katalytische Effekte bedingt sein.

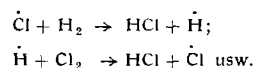
Mit Ausnahme von van't Hoff selbst, der sich sehr für derartige Nebeneinwirkungen interessierte, beschränkten sich in den folgenden Jahrzehnten die meisten Gelehrten auf die Untersuchung der Kinetik solcher Reaktionen, welche einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen. Da die Zahl solcher Reaktionen sehr gering ist, hemmte diese Begrenzung die Entwicklung der Kinetik.

Hierbei muß allerdings bemerkt werden, daß Ende des vergangenen und anfangs des laufenden Jahrhunderts mehrere Forscher sich auch mit komplizierten Reaktionen auf dem Gebiete der konjugierten Oxydation, der homogenen Katalyse und der Autokatalyse in Elektrolytlösungen beschäftigten. Ich meine die Arbeiten von W. Ostwald, N. A. Menshutkin, D. J. Konowalow, Luther, F. Haber, A. N. Bach, S. Engler, N. A. Schilow, Goldschmidt, I. N. Brönsted u. a. Unter diesen Arbeiten gab es viele, welche die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung oft unstabiler Zwischenprodukte für den Verlauf der chemischen Reaktion lenkten.

Etwa zu dieser Zeit begann Max Bodenstein seine wissenschaftliche Tätigkeit. In seinen Untersuchungen auf dem Gebiete der Gasreaktionen beschäftigte er sich nicht mit dem Auffinden einfacher Reaktionen, sondern interessierte sich im Gegenteil für den Verlauf komplizierter Reaktionen (vgl. z. B. seine klassische Arbeit über die Reaktionen zwischen Wasserstoff und Brom, 1907). Wie bekannt, fand Bodenstein 1913 bei der Untersuchung der photochemischen Reaktionen von Chlor und Wasserstoff die enorme Quantenausbeute dieser Reaktion.

So wurde in die Chemie zum ersten Mal der Begriff der Kettenreaktionen eingeführt²²⁾. Man kann die Bedeutung dieser Arbeit für die Entwicklung der gesamten chemischen Kinetik wohl nicht überschätzen.

Eine richtige Deutung des Mechanismus der Wasserstoff-Chlor-Reaktion gab einige Jahre später W. Nernst, welcher annahm, daß die Chlor-Molekel durch Lichteinwirkung in zwei Atome zerfällt, welche eine lange Kette von Umwandlungen einleiten.



In Erweiterung der Ergebnisse von M. Bodenstein verknüpfte 1924 J. A. Christiansen die hemmende Wirkung, die die Spuren einiger aktiver Beimengungen (Inhibitoren) auf Oxydationsreaktionen in Flüssigkeiten hervorrufen, mit dem kettenartigen Charakter des Reaktionsprozesses und mit dem Kettenabbruch durch diese Beimengungen.

1927 bewies Bäckström die Richtigkeit dieser Annahme und benutzte diese Methode zum Nachweis des Kettencharakters verschiedener Reaktionen. Dieser Arbeit wurde aus irgendwelchem Grunde keine genügende Bedeutung beigemessen. In Wirklichkeit ist es eine der bedeutendsten Arbeiten in der Geschichte der Kettenreaktion.

Ich möchte auch die Arbeit von J. A. Christiansen und H. A. Kramers von 1923 erwähnen, in welcher die Kettentheorie auf Wärmereaktionen angewandt wurde, insbesondere auf monomolekulare. Die von ihnen entwickelte recht interessante Auffassung rein energetischer Ketten konnte im folgenden experimentell nicht bestätigt werden und wurde deshalb fallen gelassen. Dennoch ist es möglich, daß in einzelnen Radikalreaktionen energetische Faktoren eine

²⁰⁾ N. N. Semenov, Die Kettenreaktionen. Goskhimtechizdat, Moskau-Leningrad 1934.

²¹⁾ A. Ja. Apin, J. physik. Chem. 14, 494 [1940].

²²⁾ Eine Übersicht über die Geschichte der Entwicklung der Kettenreaktionen bis 1934 ist im Buch von Semenov „Kettenreaktionen“ gegeben (s. ²⁰⁾).

beachtenswerte Rolle spielen; das folgt insbesondere aus der Deutung der von uns beobachteten positiven Wechselwirkung von Ketten und aus in letzterer Zeit in der Literatur beschriebenen Erwägungen über schnelle Reaktionen in heißen Flammen²³⁾.

Somit sehen wir, daß sich den Kettenreaktionen in den zwanziger Jahren ein steigendes Interesse zuwandte. Allerdings war zu jener Zeit die Zahl der bekannten Kettenreaktionen ziemlich klein und solche Reaktionen schienen eher eine Ausnahme zu bilden.

In den Jahren 1926–28 begannen die Forschungen auf dem Gebiete der Kettenreaktionen sowohl bei uns als auch bei C. N. Hinshelwood¹⁹⁾.

1934 habe ich mich in meinem Buch „Kettenreaktionen“ über die Bedeutung dieser Arbeiten folgendermaßen ausgesprochen:

„1927–28 wurde in Oxford, Leningrad und z. T. in Princeton die Kettentheorie zur Untersuchung der Reaktionen solcher Stoffe angewandt, welche entzündungs- und explosionsfähig sind.

Das Wichtigste besteht darin, daß die Theorie sehr eng mit Experimenten verknüpft war, die zur Entdeckung neuer und zur Deutung von z. T. lang bekannten, aber bisher unverständlichen Erscheinungen führten. Diese Arbeiten erlaubten es, quantitative Gesetzmäßigkeiten für Kettenreaktionen aufzustellen, die für eine große Gruppe von Erscheinungen gültig sind, und ermöglichten es gleichzeitig, das spezifische Gebiet dieser Erscheinungen abzugrenzen. Als Folge solcher Arbeiten wurde den Reaktionen dieser Art ein erhöhtes Interesse entgegengebracht, was 1930–1933 zu vielen neuen Untersuchungen führte. Wir möchten denken, daß diese Arbeiten die Grundlagen für eine Neuentwicklung der chemischen Kinetik bilden.“

In den Jahren 1929–1935 wurde zur Deutung und weiteren Entwicklung der Theorie eine große Zahl verschiedenster Experimente ausgeführt. Außer unserer Gruppe von Mitarbeitern (V. N. Kondratjew, A. W. Sagulin, A. A. Kowalski, J. N. Rjabinin, A. Trifonov, M. B. Neuman, Bursian und Sorokin, A. B. Nalbandian, N. M. Tschirkow, F. J. Dubowitzki) und der Gruppe von Hinshelwood (H. W. Thompson, C. H. Gibson) beschäftigten sich mit verzweigten Kettenreaktionen verschiedene andere Forscher, so H. L. Emeleus, R. G. W. Norrish, H. W. Melville, E. B. Ludlam, R. N. Pease, B. Lewis, G. von Elbe u.a.m.

1931 wurden Arbeiten von F. Haber und R. Willstätter veröffentlicht, in welchen gezeigt worden war, daß Ionen mit veränderlicher Valenz in einigen Lösungen leicht freie Radikale bilden können. Nach ihrer Meinung nehmen einige wichtige organische, insbesondere biochemische Reaktionen einen kettenartigen Verlauf.

1934 ist mein Buch „Kettenreaktionen“²⁰⁾ erschienen, in welchem eine allgemeine Theorie der verzweigten und unverzweigten Kettenreaktionen dargelegt wurde und in welchem an Hand experimenteller Daten gezeigt wurde, daß solche Reaktionen den weitaus größten Teil der Gasreaktionen bilden und oft auch bei chemischen Umwandlungen in der flüssigen Phase zu treffen sind.

Die Richtigkeit der Annahme, daß auch Polymerisationsprozesse einen kettenartigen Charakter haben und freie Radikale bilden, wurde kurz danach u. a. von S. S. Medwedjew²⁴⁾ experimentell bewiesen; F. O. Rice (USA)²⁵⁾ und später A. W. Frost (UdSSR)²⁶⁾ bewiesen den kettenartigen Verlauf von Crackprozessen.

¹⁹⁾ A. R. Ubbelohde, Fifth Symposium on Combustion 1955, 799.

²³⁾ S. S. Medwedjew, O. M. Koritzkaja u. E. N. Alekseeva, J. physik. Chem. 17, 391 [1943].

²⁵⁾ F. O. Rice u. K. K. Rice, Freie aliphatische Radikale. ONTI, 1937.

²⁶⁾ A. W. Frost, Uspekhi Chimii 8, 956 [1939].

Startreaktionen

Reaktionsmechanismus

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der klassischen Theorie der chemischen Reaktionen und der Kettentheorie besteht darin, daß die letztere sich nicht von etwaigen Nebeneinwirkungen abgrenzt, sondern im Gegenteil allgemeine theoretische Grundlagen mit Berücksichtigung der Ursachen dieser Einwirkungen zu geben versucht. Die Gesetze von van't Hoff und Arrhenius bilden wie zuvor die Grundlage der chemischen Kinetik, aber sie dürfen in den meisten Fällen nur für Elementarreaktionen angewandt werden.

Die Bedeutung der Kettenreaktionen für die Technik geht daraus hervor, daß die meisten industriellen Prozesse, wie z. B. Cracken, Verbrennungsvorgänge, Polymerisationen, langsame Oxydationen und Chlorierung einen typisch kettenartigen Charakter haben. Das Gebiet der Kettenreaktionen und der Radikalreaktionen wurde zu einem Hauptzweig der modernen theoretischen Chemie.

Gegenwärtig wird in verschiedenen Laboratorien sowohl bei uns als auch im Ausland (hier sei besonders auf die erfolgreiche Arbeit der Schule von E. W. Steacie hingewiesen) der Mechanismus von Kettenreaktionen eingehend untersucht; es werden Methoden zur Bildung und zur Untersuchung von freien Radikalen entwickelt. Außerdem werden die Wirkung der Struktur der Radikale auf ihre chemische Aktivität und verschiedene andere diesbezügliche Fragen untersucht.

Ich möchte jetzt noch etwas über die Arbeiten unseres Institutes berichten, für die ich mich in den letzten 5–6 Jahren besonders interessiert habe. Einige dieser Arbeiten sind erst vor kurzem angefangen worden; ich möchte darum betonen, daß man einige theoretische Schlußfolgerungen noch nicht als endgültig ansehen kann.

Sehr interessant ist das Problem der Konkurrenz von Kettenreaktionen und gewöhnlichen Molekularreaktionen, die nicht von Radikalbildung begleitet werden. Die Kettenfortführung (eine Reaktion zwischen Molekeln und Radikalen) hat wenigstens bei höherer Temperatur gewöhnlich eine ziemlich große Geschwindigkeit. Das langsamste Stadium ist die Neubildung einer Kette, die oft mit einer erhöhten Aktivierungsenergie verbunden ist. Aus diesem Grunde ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei künstlicher Ketteneinleitung (z. B. bei photochemischen Prozessen oder durch die Einwirkung von Beimengungen) praktisch größer als für jegliche Molekularreaktion. Wenn eine solche künstliche Ketteneinleitung nicht stattfindet, so muß der Bildung von freien Radikalen durch Molekeln, die an der Reaktion teilnehmen, eine große Bedeutung beigemessen werden. Die einfachste Möglichkeit der Bildung von freien Radikalen besteht im Zerfall der schwächsten Bindung in Molekeln. Neue umfangreiche Untersuchungen der elementaren Zerfallsreaktion durch M. Szwarc²⁷⁾ und andere (z. T. auch in unserem Institut) zeigten, daß in einigen Fällen leichter der Zerfall von Molekeln in Radikale als in gesättigte neue Molekeln vor sich geht. Daraus folgt, daß die thermische Zersetzung solcher Stoffe einen kettenartigen Verlauf hat.

In anderen Fällen allerdings geht der Zerfall zu Radikalen langsamer vor sich als zu Molekeln. Ein Beispiel dafür ist der Zerfall einiger organischer Chlor- und Brom-Derivate von Kohlenwasserstoffen. Die Konkurrenz zwischen diesen zwei Arten von Molekelzersetzung hängt von deren Aufbau ab. C₃H₅Br²⁸⁾ und C₃H₅Cl²⁹⁾ spalten

²⁷⁾ M. Szwarc, Chem. Reviews 47, 75 [1950].

²⁸⁾ M. Szwarc, B. N. Ghosh u. A. H. Sehon, J. chem. Physics 18, 1142 [1950].

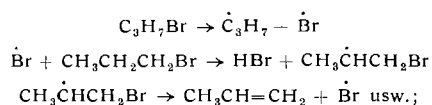
²⁹⁾ A. E. Schilow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 98, 601 [1954].

z. B. beim Zerfall primär ein Halogenatom ab, während $C_2H_5Br^{30)}$ und $C_2H_5Cl^{31)}$ unmittelbar Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Olefinen abscheiden; CH_3Br spaltet ein Bromatom ab³²⁾, und für Chloroform bewiesen wir den unmittelbaren Zerfall zu Chlorwasserstoff und zum Biradikal $CCl_2^{33)}$.

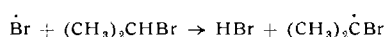
Ich möchte bemerken, daß in einigen Fällen auch bei einer etwas größeren Geschwindigkeit des Zerfalls zu Molekeln die Kettenreaktion ausschlaggebend werden kann. Das kann dadurch erklärt werden, daß infolge der Kettenlänge die Kettenreaktion sogar bei einer kleinen Geschwindigkeit der Ketteneinleitung schneller vor sich gehen kann als die molekulare Reaktion.

Die Frage der Konkurrenz zwischen einem Molekular- und einem Kettenmechanismus bildete den Gegenstand mehrerer Diskussionen, darf aber noch nicht als geklärt angesehen werden. Das liegt teilweise daran, daß Kettenreaktionen oft einfache kinetische Gesetzmäßigkeiten haben und so den molekularen Reaktionen ähnlich sein können. Wir kennen jetzt auch einige Reaktionen, für welche unter gewissen Bedingungen der molekulare Mechanismus als bewiesen angesehen werden kann. Das ist im besonderen dann der Fall, wenn wegen der Molekülstruktur die Kettenfortsetzung gehemmt ist.

Aus den Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Molekülstruktur und dem Zerfallsmechanismus, die bei uns im Institut und unabhängig von A. Maccoll³⁴⁾ und anderen ausgeführt wurden, können einige interessante Schlußfolgerungen gezogen werden. Als Beispiel kann der Zerfall von zwei Bromiden, nämlich von n-Propylbromid und Isopropylbromid, angeführt werden³⁵⁾. Während das erste nach einem Kettenschema zerfällt, zerfällt das zweite unmittelbar in Molekeln von Bromwasserstoff und Propylen. Das kann folgendermaßen erklärt werden³⁶⁾: bei n-Propylbromid läuft folgende Kettenreaktion ab:



bei Isopropylbromid führt die Reaktion



zur Bildung des Radikals $(CH_3)_2\dot{C}Br$, welches nicht weiter zerfallen kann, so daß die Kettenreaktion gehemmt wird.

Warum sind die Kettenreaktionen so weit verbreitet?

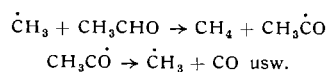
Es muß angenommen werden, daß sie durch einige allgemeine chemische Grundgesetzmäßigkeiten bedingt sind.

Erstens sind die freien Radikale chemisch sehr aktive Teilchen und reagieren deshalb mit Molekeln viel leichter als Molekeln untereinander (in homolytischen Reaktionen).

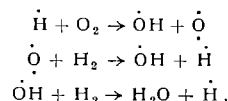
Zweitens kann die freie Valenz im Verlauf der Reaktion zwischen freiem Radikal und Molekel nicht verschwinden, das heißt, daß mindestens ein Reaktionsprodukt den Charakter eines freien Radikals hat. Dieses Radikal seinerseits tritt von neuem in Reaktion mit der nächsten Molekel, wodurch sich wieder ein freies Radikal bildet, und so kann sich eine lange Kette von Umwandlungen bilden.

Dabei sind drei Fälle möglich:

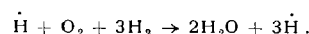
1) Im Verlauf der Reaktion zwischen Radikal und Molekel bildet sich ein Monoradikal, was zu einer unverzweigten Kette führt, z. B.



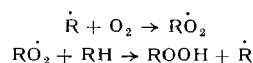
2) Im Verlauf der Reaktion entstehen anstelle einer freien Valenz deren drei, mit anderen Worten drei Monoradikale, von denen jedes seinerseits eine Kette einleitet. Das Resultat ist das Entstehen einer verzweigten Kettenreaktion, z. B.



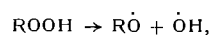
was folgendem Brutto-prozeß entspricht



3) Wenn die Hauptkette der Reaktion unverzweigt ist, sich aber infolge monomolekularen Zerfalls von Reaktionsprodukten oder auf andere Weise freie Radikale und demnach neue Ketten bilden können, so lassen sich in der Reaktion charakteristische Merkmale verzweigter Kettenreaktionen erkennen (Selbstbeschleunigung, Grenzerscheinungen). In diesem Falle ist es üblich, von entarteten Verzweigungen zu sprechen. Als Beispiel mag die Bildung von Alkylhydroperoxyden erwähnt werden:

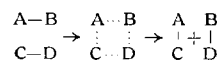


Infolge der kleinen Zerfallsenergie der Bindung O—O (30 bis 40 kcal) zerfallen die Hydroperoxyde ziemlich leicht unter gleichzeitiger Bildung freier Radikale:

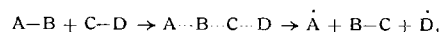


was zu einer Steigerung der Kettenzahl führt.

Die große Reaktionsfähigkeit freier Radikale ist in erster Linie eine experimentelle Tatsache und kann zum Teil auch quantenmechanisch gedeutet werden. Eine diesbezügliche Berechnung zeigt, daß für die Reaktion $A + BD \rightarrow AB + D$, namentlich bei einer linearen Anordnung der Atome im Übergangszustand $A \dots B \dots D \dots$, die Aktivierungsenergie gewöhnlich nicht hoch ist (nicht mehr als 10 kcal). Bei der Einwirkung zweier Molekeln



bildet sich ein vierteiliger Übergangskomplex. Die Molekel CD nähert sich der Molekel AB in der Richtung senkrecht zur Bindung AB; infolgedessen erreichen hier die Aktivierungsenergien hohe Werte. Wenn andererseits im Übergangszustand die Molekeln sich linear anordnen

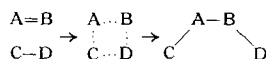


bilden sich im Verlauf der Reaktion zwei freie Atome, und die Reaktion selbst verläuft stark endotherm³⁶⁾; obwohl, wie von uns gezeigt wurde³⁶⁾, die Aktivierungsstufe ebenso niedrig ist wie bei der Reaktion zwischen Radikal und Molekel, erreicht die Bruttoaktivierungsenergie infolge des endothermischen Prozeßverlaufes sehr hohe Werte.

Bei der Einwirkung eines Atomes oder Radikals auf eine π -Bindung dürfte eine Annäherung unter einem gewissen Winkel zur Doppelbindung wahrscheinlich am vorteilhaftesten sein. Die Aktivierungsstufe solcher Reaktionen ist ebenfalls sehr niedrig (2–5 kcal). Eine ziemlich hohe Ak-

³⁰⁾ C. H. Leigh u. M. Szwarc, J. chem. Physics 20, 403 [1952].
³¹⁾ D. H. R. Barton, J. chem. Soc. [London] 1949, 148; D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, ebenda 1949, 165.
³²⁾ M. Szwarc u. A. H. Schön, J. chem. Physics 19, 656 [1951].
³³⁾ A. E. Schilow, Diss. Moskau 1955.
³⁴⁾ A. Maccoll, J. chem. Soc. [London] 1955, 965; A. Maccoll u. P. I. Thomas, ebenda 1955, 979, 2445.
³⁵⁾ G. A. Kapralowa, N. N. Semenov u. G. B. Sergejew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 105, 301 [1955].
³⁶⁾ N. N. Semenov, Einige Probleme d. chem. Kinetik u. d. Reaktionsfähigkeit, Akad. Wiss. UdSSR, Arb. Inst. physik. Chem. 1954.

tivierungsenergie im Falle der Anlagerung einer gesättigten Molekel an eine Doppelbindung ist wahrscheinlich mit



einem notwendigen Energieverbrauch bei Konfigurationsänderungen des Übergangskomplexes verbunden. Im Falle der Anlagerung eines Atoms oder Radikals sind die Konfigurationsänderungen im Übergangszustande gering, was die geringe Höhe der Aktivierungsstufe erklärt.

Es muß erwähnt werden, daß die experimentell bestimmten Größen der Aktivierungsenergie bei Reaktionen zwischen freien Radikalen und Molekeln sehr verschieden sind und in einem ziemlich weitem Bereich von 0 bis 14 kcal variieren. *M. Polanyi* zeigte seinerseits³⁷⁾, daß in einer Serie von Reaktionen zwischen Radikalen und Molekeln von einheitlichem Typus sich beim Erhöhen der Wärmetönung q die Aktivierungsenergie ε_0 stetig verringert, etwa nach dem Gesetz $\varepsilon_0 = A - \alpha q$. Nachdem wir die meisten in der Literatur erwähnten Experimentaldaten zusammengefaßt hatten, konnten wir nachweisen³⁸⁾, daß sich A und α , obgleich sie für verschiedene Klassen nicht gleich sind, nicht stark unterscheiden. Die empirische Beziehung $\varepsilon_0 = 11,5 - 0,25 q$ führt zu Werten von ε_0 , welche sich von experimentell bestimmten Werten um nicht mehr als ± 2 kcal unterscheiden. Von dieser Regel gibt es vorläufig nur wenige Ausnahmen, hauptsächlich handelt es sich dabei um Reaktionen mit Halogenen, besonders mit Jod.

In einer solchen Näherung kann die Aktivierungsstufe der Reaktion und folglich auch die Aktivität der Radikale und Molekeln als Energiedifferenz zwischen der zerfallenden und der sich bildenden Molekelbindung bestimmt werden. Eine Übersicht der Experimentaldaten für Bindungsenergien und für Reaktionsfähigkeiten von Radikalen und Molekeln erlaubt es, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß sich die Aktivität freier Radikale in ziemlich weiten Grenzen ändert, sogar in dem Falle, wo die freie Valenz mit ein und demselben Atom (z. B. C) verbunden ist. Das ist dadurch bedingt, daß im freien Radikal das p-Elektron nicht gepaart ist, was natürlich seine Wechselwirkung mit dem übrigen Teil des Radikals erleichtert und zu erheblichen Konjugationsenergien im Radikal führt. Diese Energien hängen von der Struktur des Radikals ab. Nach der Bildung einer Molekel im Verlaufe der Reaktion erweist sich das Elektron schon als gepaart, es verliert seine „Beweglichkeit“ und ist nur noch schwach mit dem übrigen Teil der Molekel verbunden. Besonders ausgeprägt ist die Konjugation des freien Elektrons im freien Radikal bei seiner Wechselwirkung mit p-Elektronen konjugierter Systeme von π -Bindungen des Radikals, was die Aktivität solcher Radikale vermindert. Aber auch ohne eine solche Wechselwirkung sind durch andere Ursachen (z. B. Konfigurationsänderungen) begründete leichtere Einwirkungen möglich.

Die erwähnten Tatsachen erlauben es, den Begriff der relativen Aktivität von Radikalen einzuführen; sie ist unabhängig von der Reaktion dieser Radikale, die wir zu ihrer Ermittlung gebrauchen. (Wenn wir z. B. die Aktivität des Radikals CH_3 als Null annehmen, so bestimmt sich die Aktivität des Radikales R als negative Wärmetönung der Reaktion $\text{R} + \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{RX} + \text{CH}_3 - q$. Wie uns zu zeigen gelang, hängt die Wärmetönung, in Übereinstimmung mit obenerwähnten Erwägungen, fast nicht von der Natur von X ab.) Die Aktivität des Radikals NO_2 ist um 30 kcal, des Allyl-Radikals um 21,5 kcal, der Benzyl- und CBr_3 -Radikale um 17 kcal und die des

C_3H_7 -Radikals um 3 kcal geringer, als jene des CH_3 -Radikals (mit anderen Worten die Bindungsenergie $\text{R}-\text{X}$ ist um den erwähnten Wert geringer als für CH_3-X).

Solche Annäherungsbeziehungen gestatten es, für nicht zu tiefe Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen zwischen freien Radikalen und Molekeln zu schätzen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit (allerdings sehr angenähert), die Größenordnung der Geschwindigkeit von Elementarstadien in komplizierten Reaktionen, wie z. B. Oxydation und Cracken, zu berechnen. Leider besteht bis heute noch keine Klarheit über den sterischen Faktor bei Austauschreaktionen. Nach *E. Steacie*³⁹⁾ sollen für viele Reaktionen die sterischen Faktoren um mehrere Größenordnungen kleiner als 1 sein. Andererseits gibt es keine theoretische Erwägungen, die es erlauben würden, die Größenordnung dieses Koeffizienten abzuschätzen; Experimentaldaten über sterische Faktoren sind selten und meist widerspruchsvoll.

Außerdem gibt es noch wenige Angaben über die Zerfallsenergien, die für die Bestimmung von q notwendig sind, was unter anderem mit den begrenzten Möglichkeiten der Verfahren zusammenhängt, die zur Bestimmung der Bindungsenergie angewandt werden; das bezieht sich auch auf das Elektronenstoßverfahren. Es ist von Interesse, ein neues Verfahren zur Schätzung der Bindungsenergie und der Protonenaffinität der Molekeln anzuführen, das in unserem Institut von *W. L. Talrose* vorgeschlagen wurde. Es besteht auf der von *Talrose*³⁹⁾ und dann von *D. P. Stevenson*^{39a)} gefundenen Tatsache, daß die Aktivierungsenergie der Elementarreaktionen von Ionen und Molekeln sehr klein ist.

Aus dem Gebiet komplizierter Reaktionen haben wir in letzter Zeit den langsamen Oxydationsprozessen größte Aufmerksamkeit zugewandt. Für diese Arbeiten ist besonders charakteristisch, daß die Kinetik der Anhäufung aller hauptsächlicher Reaktionsprodukte untersucht und im Verlauf der Reaktion Bilanzen gezogen wurden. In der Gasphase wurde die thermische Oxydation von Propylen und Propan gründlich untersucht. *A. B. Nalbandjan*⁴⁰⁾ untersuchte die photochemische Oxydation von Methan und Propan. Die Resultate von *W. J. Stern*⁴¹⁾ über die Kinetik der Propan- und Propylen-Oxydation erlaubten es, ein Reaktionsschema zu formulieren, welches die Kinetik der Anhäufung der meisten Oxydationsprodukte und Crack-Nebenprodukte zu beschreiben gestattet. Diesem Reaktionsschema liegt die Annahme zweier konkurrierender Umwandlungsmöglichkeiten des sich als Zwischenprodukt bildenden Radikals RO_2 zu Grunde — eine bimolekulare Umwandlung mit Wasserstoff-Abspaltung von der Kohlenwasserstoff-Molekel und Bildung von Hydroperoxyden und eine monomolekulare Umwandlung mit Isomerisation von RO_2 , nachherigem Zerfall des Kohlenstoff-Skeletts und Bildung von Carbonyl-Verbindungen (ohne Peroxyd-Bildung). Die entartete Verzweigung ist nach Experimentaldaten wahrscheinlich die Folge einer Oxydation von Acetaldehyd.

³⁸⁾ *E. W. R. Steacie*, Atomic and free radical reactions, New York 1954.

³⁹⁾ *W. L. Talrose* u. *A. K. Liubimowa*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 86, 909 [1952]; *W. L. Talrose*, Dissert. Moskau 1952.

^{39a)} *D. P. Stevenson* u. *D. O. Schissler*, J. chem. Physics 23, 1353 [1955].

⁴⁰⁾ *N. W. Fok*, *B. B. Bereslawski*, *A. B. Nalbandjan* u. *W. Ja. Stern*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 67, 499 [1949]; *N. W. Fok* u. *A. B. Nalbandjan*, ebenda 85, 1093 [1952]; 89, 125 [1953].

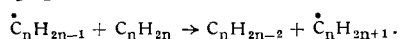
⁴¹⁾ *N. Ja. Tchernjak*, *V. L. Antonowski*, *A. F. Rewsin* u. *W. Ja. Stern*, J. physik. Chem. 28, 240 [1954]; *L. A. Repa* u. *W. Ja. Stern*, ebenda 28, 414 [1954]; *A. F. Rewsin*, *G. B. Sergejew* u. *W. Ja. Stern*, ebenda 28, 985 [1954]; *W. Ja. Stern*, ebenda 28, 613 [1954]; *S. S. Poljak* u. *W. Ja. Stern*, ebenda 27, 341, 641, 950 [1953]; dieselben, Akad. Wiss. UdSSR, Arb. Inst. physik. Chem. 95, 1231 [1954].

³⁷⁾ *M. G. Evans* u. *M. Polanyi*, Trans. Faraday Soc. 34, 11 [1938].

In flüssiger Phase wurde von *N. M. Emanuel*⁴²⁾ die Oxydation von Cyclohexan und n-Dekan gründlich untersucht. Dabei wurde die Reihenfolge der Bildung von stabilen Reaktionsprodukten ermittelt und, wahrscheinlich zum ersten Mal, für Paraffine und Cycloparaffine gezeigt, daß sich alle Reaktionsprodukte infolge der Umwandlung eines primären Zwischenstoffes — Hydroperoxydes — bilden. Es ist interessant zu bemerken, daß die Erscheinungen etwas unterschiedlich sind, wenn die Reaktion in einer Metallapparatur ausgeführt wird. Nach vorläufigen Resultaten über die Oxydation von Cyclohexan in einer Stahlapparatur wird bei der Bildung der Hauptmasse der Reaktionsprodukte das Zwischenstadium mit Hydroperoxyd-Bildung vermieden. Da die Alkylperoxyd-Bildung eine homogene Kettenreaktion ist, zeigt eine solche Änderung des Mechanismus, daß die Wände des Reaktionsgefäßes die Kettenfortführung beeinflussen.

Von großer Bedeutung für diese Arbeiten war die von *M. B. Neuman*⁴³⁾ entwickelte kinetische Methode unter Benutzung radioaktiver Isotope; dieses Verfahren erlaubte es, die Geschwindigkeit der Bildung und des Verschwindens von stabilen Zwischenprodukten zu messen und damit die Reihenfolge ihrer Bildung zu bestimmen.

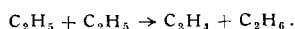
Im Laufe der letzten Jahre begannen in unserem Institut Untersuchungen über den Mechanismus der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Umfassende Bearbeitungen von Literaturdaten über Crack-Prozesse von Olefinen führten *W. W. Wojewodski*⁴⁴⁾ zu der Folgerung, daß diese Prozesse offenbar nicht, wie früher angenommen, Radikal-, sondern eher Kettenreaktionen darstellen. Der von ihm entwickelte Mechanismus beruhte auf der Annahme eines Wasserstoff-Austausches zwischen freien Radikalen und Olefin-Molekeln, z. B. für ein aus Olefin C_nH_{2n} gewonnenes Radikal.



Auf Grund dieser Annahme konnte er die Zusammensetzung der Crack-Produkte für eine Reihe von Olefinen deuten.

Von größtem praktischen Interesse sind die Prozesse, die zu Ketteneinleitungen führen, d. h. zur Bildung primärer freier Radikale und Atome. Zu diesem Zweck werden Lichteinwirkung, elektrische Entladung, Beimengungen leicht in Radikale zerfallender Stoffe und, besonders in letzter Zeit, Strahlungseinwirkungen verwendet. Ich möchte hier hauptsächlich solche Ketteneinleitungsvorgänge behandeln, welche theoretisch noch nicht genügend klar sind, obwohl sie mit den Fragen der chemischen Kinetik direkt verknüpft sind.

Es kann angenommen werden, daß sich freie Radikale oft bei der Einwirkung zweier Molekeln bilden⁴⁵⁾ und nicht beim Zerfall von Molekeln zu Radikalen). Wie schon erwähnt, zeigen quantenmechanische Berechnungen, daß solche Reaktionen bei einer günstigen Molekelanordnung auch ohne große Aktivierungsenergie vor sich gehen können. Diese Folgerung kann auch experimentell nachgewiesen werden. Es ist bekannt, daß sich die Reaktion zweier Radikale bei weitem nicht immer auf Valenzsättigung unter Bildung einer Molekel aus beiden Teilchen beschränkt. Recht oft kommen dabei Disproportionierungsvorgänge vor, wie z. B.



Experimentell zeigen solche Reaktionen gar keine oder nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie. Daraus folgt unter Berücksichtigung allgemeiner thermodynamischer Erwägungen, daß die Aktivierungsenergie der reziproken Reaktion der Bildung freier Radikale bei der Einwirkung zweier Molekeln, z. B. $C_2H_4 + C_2H_6$, der Wärmetönung dieses Prozesses gleich sein muß. In diesem Falle ist der Energieverbrauch ziemlich hoch (62 kcal), aber doch nicht so hoch wie bei der Bildung von Radikalen beim Zerfall $C_2H_6 \rightarrow CH_3$ (83 kcal) oder gar beim Zerfall $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ (98 kcal).

Die Kettenoxydation flüssiger Stoffe ist oft durch eine ziemlich hohe Anfangsgeschwindigkeit gekennzeichnet, das heißt durch eine hohe Einleitungsgeschwindigkeit. Wenn man obige Erwägungen auch auf solche Systeme ausdehnt, muß die Reaktion folgendermaßen geschrieben werden: $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2 - q$. Wenn RH Aldehyd, z. B. Acetaldehyd ist, beträgt die Bindungsenergie nicht mehr als 80 kcal. Die Energie der Reaktion $H + O_2 \rightarrow HO_2$ wurde ziemlich genau bestimmt und beträgt 45–47 kcal. Die Wärmetönung q ist demnach etwa 35 kcal und hat etwa dieselbe Größenordnung wie die Zersetzungsenergie des Peroxydes. Die bei der Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd und Äthyl-linoleat in den letzten Jahren gefundenen Resultate zeigten, daß die Ketteneinleitung wahrscheinlich durch die bimolekulare Reaktion des sich oxydierenden Stoffes mit Sauerstoff bedingt ist. Wir wissen auch, daß Sauerstoff-Beimengungen Crack-Prozesse und andere organische Reaktionen (z. B. Hydrobromierung von Olefinen) beschleunigen. In all den Fällen kann die Wirkung des Sauerstoffes durch die erwähnte Ketteneinleitung erklärt werden: $RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$. Der Energieverbrauch dieser Reaktion beträgt etwa 30 kcal, ist also von derselben Größenordnung wie beim Zerfall von Peroxyden (die Bindungsenergie C — H in der CH_3 -Gruppe des Propylens beträgt 77 kcal).

Manche Oxydationsprozesse von Kohlenwasserstoffen haben den Charakter von Kettenreaktionen mit entarteten Verzweigungen, was oft zu erheblichen Induktionsperioden führt. In der flüssigen Phase (z. B. bei der Oxydation des Paraffins) dehnen sich solche Induktionsperioden oft bis zu einigen hundert Stunden aus. Die Einführung kleiner Mengen von Stickstoffoxyden verringert bekanntlich in der Gasphase die Induktionsperiode der Oxydation von Kohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen; die Ursache dafür liegt in der beschleunigten Entstehung von Radikalen durch die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf die Kohlenwasserstoff-Molekeln. *N. M. Emanuel* und seine Mitarbeiter⁴⁵⁾ zeigten vor kurzem, daß die Stickstoffoxyde eine ähnliche Wirkung auch bei der Oxydation in flüssiger Phase bei verhältnismäßig niedriger Temperatur haben. Um die Reaktion zu starten, genügt es, durch flüssiges Paraffin während kurzer Zeit Luft mit einem kleinen NO_2 -Gehalt zu leiten. Nach einer solchen Reaktionseinleitung wird die Fortführung der Reaktion durch die sich bildenden Peroxyde gewährleistet. In diesem Stadium kann man durch das Paraffin reine Luft leiten; Beimengungen von Stickstoffoxyd wirken eher sogar etwas hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit (wahrscheinlich infolge Zersetzung der Peroxyde). Diese Erscheinungen wurden sowohl für flüssige als auch für verflüssigte Paraffine nachgewiesen.

Nach Beobachtungen von *A. W. Toptschieff*⁴⁶⁾ läßt sich Methan nur bei gleichzeitigem Einwirken von NO_2 und Cl_2 leicht nitrieren oder chlorieren; die Chlorierung ohne NO_2

⁴²⁾ *W. I. Beresin, E. T. Denissov u. N. M. Emanuel*, Sammelband. Einige Probleme der chem. Kinetik, der Katalyse u. der Reaktionsfähigkeit. Akad. Wiss. UdSSR, Arb. Inst. physik. Chemie, Moskau 1955, S. 273; *D. G. Knorre, Z. K. Maisus u. N. M. Emanuel*, J. physik. Chem. 29, 710 [1955]; *L. S. Wartanjan, D. G. Knorre, Z. K. Maisus u. N. M. Emanuel*, ebenda 30, 665 [1956]; *L. S. Wartanjan, Z. K. Maisus u. N. M. Emanuel*, ebenda 30, 856 [1956].

⁴³⁾ *M. B. Neumann*, J. physik. Chem. 28, 1235 [1954].

⁴⁴⁾ *W. W. Wojewodski*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 94, 909 [1954].

⁴⁵⁾ *N. M. Emanuel*, J. physik. Chem. 30, 847 [1956]; *N. M. Emanuel*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 110, 245 [1956].

⁴⁶⁾ *A. W. Toptschieff u. W. P. Alania*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 67, 297 [1949].

oder die Nitrierung ohne Cl_2 gehen viel langsamer von stat. Das kann wahrscheinlich durch die Bildung von NOCl erklärt werden, welches seinerseits Chloratome generiert.

Eine bemerkenswerte Erscheinung der Ketteneinleitung wurde vor kurzem von N. M. Emanuel⁴⁷⁾ in seiner Arbeit über die Oxydation des Propan in Aceton bei 180–200 °C in Anwesenheit von HBr entdeckt. Er stellte fest, daß im Anfangsstadium der Propan-Oxydation im Laufe einiger Sekunden nach der Einleitung der Reaktionskomponenten eine Reaktion vor sich geht, in deren Verlauf nur verschwindend kleine Mengen Propan verbraucht werden. Aber gerade im Verlauf dieser Reaktion bilden sich solche aktiven Teilchen, welche das sich viele Minuten hinziehende Hauptstadium des Prozesses bestimmen. Es ist interessant zu bemerken, daß das Reaktionsprodukt Aceton die Reaktion hemmt und daß bei einer genügenden Anfangskonzentration von Aceton die Reaktion überhaupt nicht vor sich geht. Wenn man andererseits Aceton in die Reaktionszone nach der Beendigung des ersten Stadiums einführt (Bruchteile von Minuten nach dessen Beginn), hat es überhaupt keine Wirkung auf den Reaktionsverlauf mehr. Wir sehen also, daß Aceton nur auf das erste, einleitende Stadium der Reaktion wirkt. Der chemische Mechanismus dieses Prozesses konnte noch nicht ermittelt werden. Möglicherweise handelt es sich hier um eine verzweigte Kettenreaktion zwischen HBr, Propan und Sauerstoff, in deren Verlauf sich aktive Zwischenstoffe bilden, welche ihrerseits mit der Bildung freier Radikale zerfallen und so die Kettenreaktion des Hauptstadiums der Propan-Oxydation einleiten.

Große Perspektiven, obwohl vorläufig noch unbegründet, eröffnet die Möglichkeit der Ketteneinleitung durch die festen Gefäßwände.

Als Resultat der Arbeiten von A. A. Kowalski⁴⁸⁾ (welcher eine Methode der Differentialkalorimetrie ausarbeitete) kann man es als eindeutig festgestellt erachten, daß die Wirkung einiger heterogener Katalysatoren – z. B. Bauxitkatalysatoren bei der industriellen Schwefelgewinnung aus CO und SO_2 – sich auf das Einleiten von Volumreaktionen auf der Oberfläche beschränkt, während die eigentliche Reaktion bis zu 96% im Volumen verläuft. Mit Hilfe der Methode der differentialen Kalorimetrie zeigte A. M. Markevitch⁴⁹⁾ vor einigen Jahren, daß die Ketten der Dunkelreaktion $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ auf der Glasoberfläche eingeleitet werden. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung kam A. M. Tschalkin⁵⁰⁾ für die Dunkelreaktion der Dichloräthan-Bildung beim Chlorieren des Äthylens. Derselbe Forscher zeigte im übrigen zum ersten Male völlig eindeutig, daß die unmittelbare Anlagerung von Chlor an Äthylen nicht in der Gasphase vor sich geht und daß die Reaktion immer einen Kettencharakter unter Teilnahme von Chlor-Atomen hat.

Kettenabbruch

Wie schon erwähnt, konnten wir noch in den zwanziger Jahren die Möglichkeit von Kettenabbrüchen auf festen Oberflächen nachweisen. Spätere vielfältige Untersuchungen dieser Erscheinung (sowohl bei uns als auch im Ausland) zeigten, daß Atome und freie Radikale fast immer von festen Oberflächen chemisorbiert werden. Die Aktivierungsenergie des Chemisorptionsprozesses hängt von der Natur der Oberfläche ab, ist aber immer ziemlich klein (weniger als 10 kcal).

Zur Theorie der Reaktionseinleitung durch die Gefäßwände übergehend, möchte ich vorerst feststellen, daß die Tatsache des Einfangens freier Radikale durch die Wände, die für die Mehrzahl der Kettenreaktionen eindeutig festgestellt wurde, aus thermodynamischen Gründen zur Folge hat, daß auch die umgekehrte Reaktion der Radikalbildung an den Wänden stattfindet.

Die Einleitung von Kettenreaktionen durch die Gefäßwände wurde auch beim Zerfall von Alkylchloriden festgestellt. Es war schon früher bekannt, daß in reinen unbearbeiteten Gefäßen diese Reaktion erheblich (um einige Größenordnungen) schneller vor sich geht als in Gefäßen, in welchen im Laufe mehrmaliger Reaktionsvorgänge die Wände sich mit einer Schicht bedeckten. Diese Erscheinung kann nicht als heterogene Katalyse auf reinen Oberflächen gedeutet werden. Versuche mit verschiedenem Verhältnis Oberfläche/Volumen ebenso wie Versuche mit differentialer Kalorimetrierung, die vor kurzem in unserem Institut ausgeführt wurden, zeigten ziemlich eindeutig, daß in vielen Fällen sowohl in reinen als auch in bearbeiteten Gefäßen die Reaktion praktisch homogen ist. Die Tatsachen können nur unter der Annahme des Einleitens der Kettenreaktion an der Oberfläche gedeutet werden. Offenbar vollzieht sich dieser Vorgang leicht auf reinen Oberflächen und ist auf bearbeiteten Oberflächen bedeutend erschwert. Einige Forscher (Barton, Howlett⁵¹⁾ und andere) untersuchten, inwieweit die Zerfallsreaktion in bearbeiteten Gefäßen durch Zusatz von Propylen, n-Hexan und anderen Inhibitoren unterdrückt wird. In allen Fällen, in denen man einen Inhibierungseffekt beobachtete, veränderte sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Zusätzen um 3 bis 4 mal. Vor kurzem haben wir eine Untersuchung der Wirkung von Propylen in reinen Gefäßen unternommen. Es stellte sich heraus, daß in diesem Falle eine bedeutend stärkere Inhibierung beobachtet wird (20 mal stärker). Diese Differenz an sich macht die allgemeine Vorstellung zweifelhaft, daß die verzögernde Wirkung von Propylen mit einem Kettenabbruch im Volumen im Zusammenhang steht.

Eine eingehende Untersuchung dieser Frage mit Hilfe des differentialen Kalorimetrierungsverfahrens scheint darauf hinzudeuten, daß jedenfalls der Hauptanteil der Inhibierung (80–90%) nicht mit dem Kettenabbruch im Volumen zusammenhängt, sondern mit der Unterdrückung der Kettenbildung an den Wänden infolge von Propylen-Adsorption in Verbindung steht.

Diese Ergebnisse kann man als eine gewisse Bestätigung der Hypothese von W. W. Wojewodski⁵²⁾ hinsichtlich der Einwirkung von NO -Beimengungen auf das Kohlenwasserstoff-Cracken betrachten. Den Äußerungen von F. O. Rice und K. F. Herzfeld⁵³⁾ entsprechend, nimmt Wojewodski an, daß auch im Crack-Prozeß die Kohlenwasserstoff-Ketten sich auf den Wänden bilden und dort abbrechen. Das Stickstoffoxyd unterdrückt seiner Meinung nach die einleitende Wirkung der Wände. Die Versuche, eine neue Lösung dieser Frage zu finden, stehen im Zusammenhang mit der anerkannten Ansicht von Sir Cyril Hinshelwood⁵⁴⁾ über das Wesen der Hemmungen im Crack-Prozeß, die, obgleich sie einige Vorteile bietet, gewisse Versuchsergebnisse nur schwer zu erklären vermag. So wurde

⁴⁷⁾ Z. K. Maisus u. N. M. Emanuel, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 87, 241, 437, 801 [1952]; Z. K. Maisus, A. M. Markevitch u. N. M. Emanuel, ebenda 89, 1049 [1953]; Z. K. Maisus u. N. M. Emanuel, Sammelband. Kettenreaktionen der Kohlenwasserstoffoxydation in der Gasphase. Verl. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau 1955.

⁴⁸⁾ M. L. Bogojawlenskaja u. A. A. Kowalski, J. physik. Chem. 20, 1325 [1946].

⁴⁹⁾ A. M. Markevitch, J. physik. Chem. 22, 941 [1948].

⁵⁰⁾ A. M. Tschalkin, Diss. Moskau 1955.

⁵¹⁾ D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. [London] 1949, 155; D. H. R. Barton u. P. F. Onyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 988 [1950].

⁵²⁾ W. W. Wojewodski, Diss. Moskau 1954; W. A. Poltorak, Diss. Moskau 1953.

⁵³⁾ F. O. Rice u. K. F. Herzfeld, J. physik. Colloid Chem. 55, 975 [1951].

⁵⁴⁾ F. J. Stubbs u. C. N. Hinshelwood, Discuss. Faraday Soc. 10, 129 [1951]; J. Jach, F. J. Stubbs u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. Ser. A 1954, 224, 283.

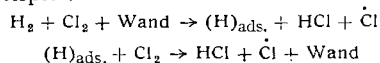
gezeigt⁵⁵), daß bei Reaktionen in Anwesenheit von molekularem Deuterium oder von stabilen Deuterium-Verbindungen der Deuterium-Gehalt der Reaktionsprodukte sowohl in nicht inhibierten als auch in von NO inhibierten Reaktionen etwa gleich ist.

Freie Valenzen

Wir stellten uns das Ziel, den Mechanismus der Bildung freier Radikale auf festen Oberflächen zu untersuchen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß es in festen Körpern und besonders auf ihrer Oberfläche freie Valenzen gibt⁵⁶). Diese kann man als den freien Radikalen analog auffassen, und deshalb hat deren Einwirkung auf die aus dem Volumen kommenden Molekeln eine kleine Aktivierungsenergie. Dabei zersetzt sich die Molekel; eines der Radikale sättigt die Oberflächenvalenz, chemisorbiert sich, und das andere geht ins Volumen über.

Der Einfang des freien Radikals an der Wand geschieht durch dessen Chemisorption, aber dabei wird die eine oder die andere Verbindung im festen Körper zerrissen, gleichzeitig bildet sich eine neue freie Valenz auf der Oberfläche. Deshalb ändern diese Vorgänge die Gesamtzahl der freien Valenzen nicht (weder auf der Wand, noch im Volumen); freie Valenzen werden nur infolge gegenseitiger Einwirkung vernichtet.

Freie Valenzen können wahrscheinlich dadurch geschaffen werden, daß die festen Körper speziell vorbereitet werden. Bei hohen Temperaturen können sie spontan infolge thermischer Bewegungen entstehen. Auch ist die Möglichkeit ihrer Bildung infolge exothermer chemischer Umsetzungsprozesse auf der Oberfläche nicht ausgeschlossen, zum Beispiel:



Es werden bei einer solchen Bildung von zwei Chloratomen 15 kcal anstatt 57 kcal verbraucht, die für die Dissoziation der Chlormolekel im Volumen notwendig sind.

Die angeführten Vorstellungen über den Mechanismus des Anteils der Wand bei der Entstehung und bei dem Abbruch von Ketten bleiben bis jetzt noch sehr hypothetisch. Wir versuchten, sie mit den Eigenschaften der halbleitenden festen Körper in Verbindung zu setzen⁵⁶). Es sind nämlich die Eigenschaften der Stromträger in den Halbleitern — der freien Elektronen und der Löcher — den Eigenschaften der von uns postulierten freien Valenzen auf der Oberfläche sehr ähnlich; es besitzen sowohl die einen als auch die anderen die kennzeichnende Eigenschaft der freien Radikale — sie haben eine unpaare Anzahl von Elektronen. In ganz grober Annäherung kann man das Elektron und das Loch in dem Halbleitergitter (z. B. ZnO) den Ionen des Radikals ($\dot{\text{Zn}}^+$ und $\dot{\text{O}}^-$) gleichstellen.

Dieser Analogie entsprechend haben wir noch 1953 angenommen, daß die freien Valenzen auf der Wand nicht allein zum Hinausstoßen der Radikale ins Volumen beitragen, sondern auch eine wesentliche Rolle im Mechanismus der heterogenen Katalyse in Redox-Prozessen spielen können. Es sind einige Schemata vorgeschlagen worden, die vollkommen befriedigend den Gang einiger komplizierter katalytischer Umsetzungen beschrieben, zum Beispiel das Kettenschema des Synthesevorganges von $\text{CO} + \text{H}_2$.

⁵⁵) W. A. Poltorak u. W. W. Wojewodski, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 91, 589 [1953]; F. O. Rice u. R. E. Vernarin, J. Amer. chem. Soc. 76, 324 [1954]; C. J. Danby, B. C. Spall, F. J. Stubbs u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. Ser. A 1955, 228, 448; R. E. Vernarin u. J. S. Dooling, J. Amer. chem. Soc. 78, 2042 [1956].

⁵⁶) W. W. Wojewodski, Sammelband. Probleme d. Katalyse, Moskau 1955, Bd. 7, S. 91; N. N. Semenov u. W. W. Wojewodski, Sammelband. Heterogene Katalyse in d. chem. Industrie, Moskau 1955, S. 233; W. W. Wojewodski, F. F. Wolkenstein u. N. N. Semenov, Sammelband. Einige Probleme d. chem. Kinetik, d. Katalyse u. d. Reaktionsfähigkeit, Moskau 1955, S. 423.

Es gibt zur Zeit noch keine direkten Versuchsergebnisse, die den Radikalmechanismus oder den Ionen-Radikalmechanismus der Redox-Vorgänge bestätigen. Jedoch liegen zahlreiche Beobachtungen vor, die dies indirekt bestätigen. Es muß besonders betont werden, daß die meisten Redox-Katalysatoren Halbleiter und Metalle sind⁵⁷). Andererseits hat man ziemlich viele Angaben gesammelt, die vergleichende Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit und die katalytischen Eigenschaften der Halbleiter betreffen. Alle diese Angaben weisen darauf hin, daß diese zwei Eigenschaftsgruppen eng miteinander verbunden sind. Besonders klar zeugt davon die Wirkung, die durch kleine Beimengungen von Ionen anderer Valenz im Halbleitergitter hervorgerufen wird (zum Beispiel Li^+ und Cr^{3+} im Gitter von $\text{Zn}^{2+} \text{O}^{2-}$, $\text{Ni}^{2+} \text{O}^{2-}$ usw.); dabei wird ebenso wie die katalytische Aktivität auch die elektrische Leitfähigkeit stark geändert, sie wird entweder größer oder kleiner. Jede Beimengung, die auf die elektrische Leitfähigkeit einwirkt, verursacht auch immer Änderungen in der katalytischen Aktivität. Manchmal gehen diese Veränderungen in gleicher Richtung vor sich, manchmal in entgegengesetzter, das hängt von der Reaktionsart, den Eigenschaften der Beimengungen, von dem p- oder n-Charakter des Halbleiters und den Temperaturen ab. Obgleich wir noch keine genaue Theorie, die all diese Angaben beschreiben könnte, zur Verfügung haben, kann man wahrscheinlich behaupten, daß eine solche Theorie auf einer genauen Vorstellung von freien Oberflächenradikalen begründet sein muß, die es gestatten würden, von einer einheitlichen Auffassung aus sowohl die elektrischen als auch die katalytischen Besonderheiten des Vorganges zu vereinigen.

Wir möchten bemerken, daß auch bei den Säure-Laugen-Katalysatoren, wie N. M. Tschirkow gezeigt hat, ein Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und den katalytischen Eigenschaften besteht, jedoch von ganz anderer Art. 1947 haben wir gefunden⁵⁸), daß in Anwesenheit von kleinen Mengen Chlorwasserstoffgas und Wasserdämpfen Oberflächenplatten aus Glimmer, Quarz und Glas scharf ausgeprägte Eigenschaften von Säure-Lauge-Katalysatoren bekommen. Eingehend wurden die Veresterung und die Zersetzung von Paraldehyden untersucht. Dabei erwies es sich, daß sich die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche parallel der katalytischen Aktivität verändert. Weitere Untersuchungen zeigten uns, daß die Reaktion in der Adsorptionsschicht (die entweder eine oder einige Molekularschichten enthält) sich im großen und ganzen ebenso vollzieht wie in den angesäuerten Flüssigkeiten.

Zusammenfassung

Das Hauptergebnis der vieljährigen Arbeit verschiedener chemisch-kinetischer Schulen ist die Gewißheit, daß sehr viele chemische Reaktionen in der Gasphase und auch bei weitem die meisten in der flüssigen und festen Phase sowie die heterogenen katalytischen Reaktionen auf festen Oberflächen mit Hilfe besonderer labiler Zwischenformen vor sich gehen, die im Laufe des Prozesses erzeugt werden. Diese labilen Zwischenformen besitzen eine bedeutend größere Reaktionsfähigkeit als selbst die am wenigsten stabilen Molekeln mit gesättigten Valenzbindungen.

Als wichtigste Aufgabe für die nächste Zukunft muß man die Entwicklung theoretischer und experimenteller Ver-

⁵⁷) S. L. Roginski, Sammelband. Probleme d. Kinetik u. d. Katalyse, Moskau 1949, Bd. 6.

⁵⁸) W. I. Goldanski, N. N. Semenov u. N. M. Tschirkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 52, 783 [1946]; N. N. Semenov u. N. M. Tschirkow, ebenda 51, 37 [1946]; N. M. Tschirkow u. M. I. Vinnik, ebenda 58, 1697 [1947]; W. I. Goldanski u. N. M. Tschirkow, Acta Physicochim. URSS 22, 363 [1947]; N. M. Tschirkow, J. physik. Chem. 21, 1303 [1947].

fahren für die Untersuchung dieser labilen Zwischenformen nennen. Es ist notwendig, die Eigenschaften dieser labilen Zwischenform deutlich mit ihrer chemischen Struktur oder der Struktur der Molekeln, aus welchen diese labilen Formen entstehen, zu verknüpfen. Es muß in allen Einzelheiten aufgeklärt werden, auf welche Weise eine Reaktion solche labilen Zwischenformen erzeugen und damit ihre Selbstentwicklung sichern kann.

Den Wert der Kettenreaktionstheorie sehe ich vor allem darin, daß es gelungen ist, an Beispielen der Gasreaktionen allgemeine Vorstellungen über die diesen Reaktionen entsprechenden einfachsten labilen Formen — die freien Atome und Radikale — zu entwickeln. In einigen Fällen konnte gezeigt werden, daß die Lehre über die Kettenreaktionen eine zutreffende Theorie darstellt, welche die erstaunliche Fülle und Mannigfaltigkeit der Reaktionsvorgänge, die sogar für solche einfachsten Kettenvorgänge wie die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff kennzeichnend sind, quantitativ vorauszusagen gestattet.

Die Kettenreaktionstheorie ermöglicht es, der Lösung eines Hauptproblems der theoretischen Chemie näher zu kommen — des Zusammenhangs zwischen der Reaktionsfähigkeit und der Struktur der reagierenden Teilchen.

Für Kettenprozesse ist die Reaktion freier Radikale mit den Molekeln charakteristisch (die Reaktion der Kettenfortsetzung). Solche Reaktionen gehören zu den einfachsten, weil hier nur eine Bindung zerrissen und eine Bindung neu erzeugt wird. Deshalb gestattet die Untersuchung dieser einfachen Reaktionen am besten, neue Wege zur Entwicklung der Theorie der Reaktionsfähigkeit zu bahnen, die später auch auf andere Reaktionstypen angewandt werden können.

Es ist eine der Hauptaufgaben der Chemie, die rationelle Regulierung der Geschwindigkeit und Richtung eines chemischen Umwandlungsvorganges zu ermöglichen. Leider bleiben in dieser Beziehung die Chemie und die chemische Industrie hinter der Radiotechnik, der Elektronik, der Atomtechnik usw. zurück, wo die Technologie weit mehr auf theoretischer Voraussicht und Berechnung beruht. Die Kettenreaktionstheorie zeigt auch hier die ersten Möglichkeiten.

Daß die Kettenreaktion die Stadien der Einleitung der Kette und deren Abbruch einschließt, die von dem Durchschnittszustand und von äußeren Einwirkungen stark abhängig sind, eröffnet die Möglichkeit, die Geschwindigkeit des Prozesses und manchmal sogar seine Ausbeute zu regulieren. Die Kenntnis der Reaktion der Kettenfortführung erlaubt oft, den Prozeß in der gewünschten Richtung zu steuern.

Demnach schafft die Kettentheorie neue Aussichten auf die Vervollkommnung bekannter und die Entwicklung neuer industrieller Prozesse und wird in gewissem Maße schon jetzt angewandt; besonders bezieht sich das auf Polymerisationsvorgänge.

Eine der nächsten Aufgaben ist die Anwendung der Vorstellung der Kettentheorie zur Entwicklung der neuen Technologie direkter Oxydationsprozesse und des Kohlenwasserstoff-Crackens.

Ich möchte noch bemerken, daß für praktische Zwecke der chemischen Technologie die radioaktiven Strahlen wahrscheinlich sehr gute Aussichten gerade für die Kettenreaktionen bieten.

Gewiß sind die chemischen Umwandlungsprozesse nicht allein auf die Radikal-Kettenreaktionen beschränkt, die mit Hilfe von freien Radikalen verlaufen; sehr viele entwickeln sich mit Hilfe von ganz anderen labilen Formen.

Ich bin fest überzeugt, daß es durchaus notwendig ist, die Erforschung der Mechanismen verschiedener Typen chemischer Reaktionen auszudehnen. Ohne diese Kenntnisse wird man kaum die chemische Technologie wesentlich bereichern oder entscheidende Erfolge in der Biologie erzielen können.

Natürlich stehen dabei sehr große Schwierigkeiten im Wege. Der chemische Prozeß ist das Grundphänomen, das die Chemie von der Physik unterscheidet und die erstere zu einer komplizierteren Wissenschaft macht. Die Entwicklung der Theorie eines chemischen Vorganges ist auch bedeutend schwieriger als die Entwicklung der Theorie der chemischen Struktur.

Mehr als irgendwo anders sind bei der Lösung dieses wichtigsten Problems die gemeinsamen Bemühungen der Gelehrten aller Länder notwendig, um die Geheimnisse der chemischen und biologischen Vorgänge aufzuklären zu Gunsten der friedlichen Entwicklung und des Wohlstandes der Menschheit.

Eingegangen am 17. September 1957 [A 837]

Zuschriften

Die Zuschriften dieses Heftes sind Robert Schwarz zum 70. Geburtstag am 17. Dezember 1957 gewidmet

Über Borsubbromide

Von Doz. Dr. ANNELORE PFLUGMACHER
und Dr. W. DIENER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf BBr_3 bei 5–15 mm Hg-Druck und 15–25 °C entsteht unter Abspaltung von freiem Brom ein festes, je nach Schichtdicke rotes bis rotbraunes Borsubbromid der Zusammensetzung $(\text{BBr})_x$. Es ist unlöslich in Benzol, Toluol oder Dioxan, besitzt weder Schmelz- noch Siedepunkt und muß als hochmolekular angesehen werden. Beim Erwärmen mit freier Flamme sublimiert es, möglicherweise unter Zersetzung. Eine Konstitutionsaufklärung durch alkalische Hydrolyse oder Ammonolyse war nicht möglich. Während die alkalische Hydrolyse eine teilweise Molekelaufspaltung bewirkt und wenig Wasserstoff, Borwasserstoffe und Borsäuren niedriger Oxydationsstufe liefert, verläuft die Ammonolyse ohne Wasserstoff-Entwicklung. Es entsteht eine neue, bisher als Ammonolyseprodukt von Bor-Verbindungen noch nicht beobachtete weiße Substanz der Formel $(\text{B}_2\text{NH})_x$.

In der Glühmentladung mit Nickel- oder Quecksilber-Elektroden und Argon als Trägergas zersetzt sich das BBr_3 in anderer

Weise. Die Hauptmenge des BBr_3 liefert ein braunschwarzes, lockeres, amorphes, bor-ähnliches Pulver, dessen Zusammensetzung zwischen den Werten $\text{BBr}_{0,4}$ und $\text{BBr}_{0,2}$ liegt. Diese Borsubbromide dürften Gemische von Übergangsstufen zum amorphen Bor darstellen. Daneben entsteht in geringer Menge das schon von H. J. Schlesinger¹⁾ auf anderem Wege dargestellte B_2Br_4 , eine farblose, thermisch instabile Flüssigkeit vom Fp 0,5–1,5 °C, sowie das beschriebene rote $(\text{BBr})_x$.

Die gefundenen Borsubbromide entsprechen in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften weitgehend den von W. C. Schumb und Mitarbeitern²⁾ beschriebenen Borsubjodiden und ebenfalls den von A. Stock³⁾ sowie H. J. Schlesinger^{1, 4)} und Mitarbeitern gefundenen Borsubchloriden. Sie zeigen aber auch Ähnlichkeit zu den von R. Schwarz⁵⁾ dargestellten Siliciumsubhalogeniden.

Eingegangen am 4. November 1957 [Z 532]

¹⁾ T. Wartik, R. E. Moore u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 71, 3265 [1949]. — ²⁾ W. C. Schumb, E. L. Gamble u. M. D. Banus, ebenda 71, 3225 [1949]; W. C. Schumb u. F. A. Bickford, ebenda 58, 1038 [1936]. — ³⁾ A. Stock, A. Brand u. H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 653 [1925]. — ⁴⁾ G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore u. H. J. Schlesinger, ebenda 76, 5239 [1954]. — ⁵⁾ Z. B. R. Schwarz u. A. Köster, Z. anorg. allg. Chem. 270, 2 [1952].