

Kalte Flammen von Kohlenwasserstoffen

VON A. FISH [1]

Kalte Flammen und Zweistufen-Zündvorgänge sind für die Gasphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen charakteristisch und entstehen aufgrund thermischer Radikal-Kettenreaktionen, die zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Die Reaktionskette beginnt mit der Vereinigung eines Alkyl-Radikals und Sauerstoff zu einem Alkylperoxyl-Radikal; dieses isomerisiert zu einem Hydroperoxyalkyl-Radikal und zerfällt dann, wobei sich ein Hydroxyl-Radikal bildet, das mit dem Kohlenwasserstoff rasch und unselektiv unter Regeneration eines Alkyl-Radikals weiter reagiert. Durch Pyrolyse von Mono- und Dihydroperoxiden, sowie durch Aldehydoxidation und Radikal-Molekül-Reaktionen treten wahrscheinlich Verzweigungseffekte auf. Dieses Reaktionsschema erklärt die Existenz einer „Halbinsel“ im Zünddiagramm bei niedrigen Temperaturen und die Beziehung zwischen Form und Größe dieser Halbinsel und der Molekülstruktur des Kohlenwasserstoffs. Die chemische Bedeutung kalter Flammen für anomale Verbrennungserscheinungen, zum Beispiel für das Klopfen in Benzinmotoren, wird diskutiert.

1. Einleitung

Die Gasphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine komplexe Kettenreaktion unter Beteiligung freier Radikale mit einer Vielzahl von Zwischenprodukten unterschiedlicher Lebensdauer und unterschiedlichen Reaktionsverhaltens. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur und Druck ergibt darum ein kompliziertes Druck/Temperatur-Zündprofil mit ausgeprägten Hoch- und Tieftemperaturbereichen sowie einer Zwischenregion, die sich durch einen negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnet.

Der Tieftemperaturbereich des Zündvorganges umfaßt das Gebiet kalter Flammen. Hier verläuft die Zündung in zwei Stufen: einer kalten Flamme folgt eine heiße Flamme. Beide Stufen zeigen sich sowohl in ‚statischen‘ Versuchen, bei denen kalte und heiße Flamme nacheinander das stationäre Gasmisch passieren, als auch bei dynamischen Experimenten, bei denen jede Flamme an einer bestimmten Stelle im Gasstrom sta-

bilisiert werden kann. Bei dem letztgenannten Versuchstyp erscheint die kalte Flamme als fahlblaue Reaktionszone stromaufwärts von der leuchtenden heißen Flamme; die kalte Flamme weist viele Eigenschaften einer echten Flamme auf. In statischen Experimenten breiten sich kalte Flammen auch dann aus, wenn der Gasdruck für eine Zündung nicht ausreicht; die Eigenschaften solcher Flammen setzen sich über die Zündgrenze fort^[1, 2]. Daraus geht hervor, daß die isolierte kalte Flamme und die erste Phase der Zweistufen-Zündung ein und dasselbe Phänomen sind. Der Zündvorgang im Hochtemperaturbereich ist im Gegensatz dazu ein Einstufen-Prozeß; keine kalte Flamme geht der heißen voran oder entsteht, wenn der Druck für die Zündung zu niedrig ist.

Zur zusätzlichen Unterscheidung vom Einstufen-Zündvorgang kann man das Gebiet der kalten Flammen und Zweistufen-Zündung unterteilen. Der Druck/Temperatur-Punkt der Grenzbedingung für die Zündung besitzt Feinstruktur: mit steigender Temperatur durchläuft der für die Zündung erforderliche Gasdruck einige Minimal- und Maximalwerte (die Um-

[*] Dr. A. Fish
„Shell“ Research Ltd., Thornton Research Centre
P. O. Box 1
Chester, England

[1] A. S. Sokolik: Self-ignition, Flame and Detonation in Gases. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963.

[2] A. Fish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 293, 378 (1966).

gebung eines solchen Minimums wird als „Lappen“ bezeichnet). Aus der Existenz mehrerer Lappen folgt, daß die kalten Flammen ein sehr komplexes kinetisches System darstellen, in welchem innerhalb eines ziemlich engen Temperaturintervalls die Reaktionsgeschwindigkeit alternierend zu- und abnimmt. Die komplizierte Kinetik zeigt sich auch in der Bildung periodischer kalter Flammen. In Brennstoff/Oxidationsmittel-Mischungen geeigneter Zusammensetzung können sich bei entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen nach diskreten Zeitintervallen, in denen kaum nicht-isotherme Reaktionen stattfinden, einzelne aufeinanderfolgende kalte Flammen ausbreiten. Diese Vorgänge gehören zu den wenigen Beispielen für periodische Erscheinungen in der Chemie. Die Zweistufen-Zündung hat auch beträchtliche praktische Bedeutung. Zwischen der Klopftendenz eines reinen Kohlenwasserstoff-Brennstoffs und der Form und Größe seines Tieftemperatur-Zündprofils besteht eine enge qualitative Beziehung^[3].

2. Eigenschaften kalter Flammen

2.1. Das Druck/Temperatur-Zündprofil

Alle in der Einleitung erörterten charakteristischen Merkmale des Zündprofils bei der Oxidation eines Kohlenwasserstoffs treten bei 2-Methylpentan auf^[2], einem typischen Alkan mit primären, sekundären und tertiären C-H-Bindungen. Das Druck/Temperatur-

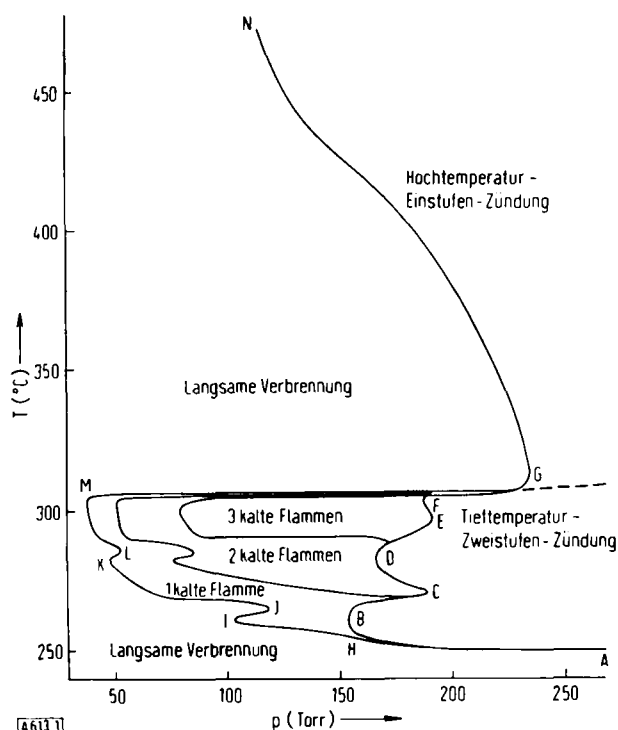


Abb. 1. Druck/Temperatur-Zündprofil für 2-Methylpentan/O₂ im Molverhältnis 1:2 (kugelförmiger Pyrex-Reaktor von 450 ml Inhalt) [2]. Erklärungen s. Text.

[3] A. D. Walsh: Ninth Internat. Symposium on Combustion. Academic Press, New York 1963, S. 1046.

(p_0/T_0)-Zündprofil für die Reaktion mit der stöchiometrischen Menge Sauerstoff zeigt Abbildung 1. Unterhalb 250°C verläuft die Oxidation langsam und nahezu isotherm.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 250°C und etwa 170 Torr das Gebiet der Zweistufen-Zündung; bei niedrigeren Drucken breiten sich kalte Flammen aus. Dieses Verhalten findet man zwischen 250 und 307°C, der Tieftemperatur-Zündhalbinsel (ABCDEFGG, Abb. 1) mit drei Lappen (ABC, CDE und EFG). Ähnlich kennzeichnen drei entsprechende Lappen (HIJ, JKL und LMF) die Grenzbedingungen für kalte Flammen. Periodische kalte Flammen bilden sich bei genügend hohen Temperaturen und Drucken innerhalb der Kaltflammen-Region. Oberhalb 307°C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei weiterer Temperatursteigerung ziemlich rasch ab, d.h. der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist negativ, und der Grenzdruck für die Zündung liegt bedeutend höher. Bei fortgesetzter Temperatursteigerung wächst die Reaktionsgeschwindigkeit wieder, der Zündvorgang (GN, Abb. 1) ist dann jedoch einstufig.

Das Druck/Temperatur-Zündprofil hängt selbstverständlich von den experimentellen Bedingungen (Art und Menge des Oxidationsmittels, Art und Größe der Reaktor-Oberfläche, Molekülstruktur des Brennstoffs) ab.

2.1.1. Oxidationsmittel

Kalte Flammen von Kohlenwasserstoffen entstehen durch Oxidation in Luft oder Sauerstoff (und auch bei anderen Reaktionen, z.B. der Nitrierung mit NO₂). Im allgemeinen reagiert ein Brennstoff mit Luft bei etwas höherer Temperatur als mit Sauerstoff; der Hauptunterschied besteht jedoch im Druckbereich.

In Kohlenwasserstoff/O₂-Systemen bilden sich bei geeigneter Temperatur kalte Flammen schon bei Drucken von nur 0,05 atm. Der erforderliche Minimaldruck beträgt z.B. für 2-Methylpentan/O₂ (1:2) 40 Torr (Abb. 1), für Hexan/O₂ (5:4) 20 Torr^[4]. Auch die Grenzdrücke für die Zweistufen-Zündung derartiger Mischungen sind viel kleiner als 1 atm, in den obigen Beispielen 155 bzw. 175 Torr. In Kohlenwasserstoff/Luft-Systemen sind dagegen beträchtlich höhere Drücke notwendig. Bei Pentan/Luft (C₅H₁₂:O₂ = 1:6,4; das entspricht der 0,8-fachen stöchiometrischen Sauerstoffmenge) liegt die untere Druckgrenze für kalte Flammen bei ca. 1 atm und für die Zweistufen-Zündung bei ca. 3,5 atm^[5], in Heptan/Luft ähnlicher Stöchiometrie entsprechend bei ca. 100 Torr und 1 atm^[6].

Dennoch sind kalte Kohlenwasserstoff-Flammen in Luft und in Sauerstoff sehr ähnliche Erscheinungen^[7]. Die Eigenschaften kalter Flammen werden auch durch die Menge des Oxidationsmittels beeinflusst. Die Intensität der kalten Flamme (Erläuterung im Abschn. 2.2.) nimmt im allgemeinen mit dem Brennstoffanteil im Gasmisch zu. Dies ist auch aufgrund chemischer

[4] C. F. Cullis, A. Fish, M. Saeed u. D. L. Trimm, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 289, 402 (1966).

[5] M. B. Neiman, Usp. Chim. 7, 341 (1938).

[6] A. S. Sokolik u. S. A. Yantovskii, Ž. fiz. Chim. 20, 13 (1946); Acta physicochim. URSS 19, 329 (1944).

[7] J. E. Johnson, J. W. Crellin u. H. W. Carhart, Ind. Engng. Chem. 46, 1512 (1954).

Überlegungen zu erwarten, denn die Intensität steht in Beziehung zur abgegebenen Wärmemenge und somit auch zur Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation. Bei Kohlenwasserstoffen ist diese Geschwindigkeit empfindlicher von der Brennstoff- als von der Sauerstoffkonzentration abhängig^[8] (bemerkenswert ist, daß bei der Aldehydoxidation das Gegenteil der Fall ist^[11]).

Obgleich die quantitativen Eigenschaften kalter Flammen also von der Art des Oxidationsmittels und von der Zusammensetzung der Gasmischung bestimmt werden, sind die grundlegenden chemischen Vorgänge, wie in Kapitel 4. gezeigt wird, von diesen Faktoren unabhängig.

2.1.2. Oberfläche des Reaktionsgefäßes

Art und Größe der Oberfläche eines Reaktionsgefäßes haben einen ausgeprägten Einfluß auf die Geschwindigkeit von Oxidationsreaktionen im Gaszustand. Bei niedrigen Drucken sind die zum Kettenabbruch führenden Vorgänge heterogen; Teilchen, die Fortpflanzung und Verzweigung der Reaktionskette bewirken, werden an den Gefäßwänden inaktiviert.

Zum Beispiel ist bekannt, daß Basen oder Salze an den Gefäßwänden HO₂-Radikale wirksam zerstören, Borsäure hingegen nicht^[9]. Wasserstoffperoxid wird an borsäure-überzogenen Reaktorwänden (Aktivierungsenergie ca. 5 kcal/mol) weniger effektiv zersetzt als an Kupfer-Wandungen (Aktivierungsenergie < 3 kcal/mol)^[10].

Auch Art und Menge der Nebenprodukte können beträchtlich von der Oberflächenbeschaffenheit des Reaktionsgefäßes abhängen^[11]. Die Oberflächengröße wird gewöhnlich als Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (O/V) definiert. Die Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierter Wandreaktionen sind umgekehrt proportional dem Quadrat des effektiven Gefäßradius^[12], dagegen haben kinetisch-kontrollierte Wandreaktionen dem effektiven Radius umgekehrt proportionale Konstanten^[13]. Solche Wandeffekte können drastische Veränderungen des Zündprofils bewirken.

Die Einstufen-Zündgrenze von Heptan hängt sowohl von der Art als auch von der Größe der Oberfläche ab, wobei der primäre Faktor wahrscheinlich die Art der Kontrolle für die Einzelschritte des Kettenabbruchs ist^[10]. Die Entstehung kalter Heptanflammen ist in Gefäßen mit Bleioxid-Überzug gehemmt, wird aber durch Kaliumchlorid-Überzüge nicht beeinflusst^[14]; kalte Cyclohexanflammen werden sowohl durch Borsäure als auch durch Natriumhydroxid gehemmt^[15].

[8] C. F. Cullis, C. N. Hinshelwood, M. F. R. Mulcahy u. R. G. Partington, *Discuss. Faraday Soc.* 2, 111 (1947).

[9] D. R. Warren, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, 211, 96 (1952); R. R. Baldwin u. L. Mayor, *Trans. Faraday Soc.* 56, 80, 103 (1960); R. R. Baldwin u. D. Brattan: Eighth Internat. Symposium on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore 1962, S. 110.

[10] C. F. Cullis, A. Fish u. J. F. Gibson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, 284, 108 (1965); 292, 575 (1966).

[11] J. Hay, J. H. Knox u. J. M. C. Turner: Tenth Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1965, S. 331.

[12] D. A. Frank-Kamenetskii: *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Princeton University Press, Princeton 1955.

[13] N. N. Semenov, *Acta physicochim. URSS* 18, 93 (1943).

[14] B. H. Bonner u. C. F. H. Tipper, *Combust. and Flame* 9, 387 (1965).

Das Auftreten mehrfacher kalter Flammen ist charakteristisch für die Oxidation von Butan mit Sauerstoff zwischen 280 und 320 °C in Quarzgefäßen; die Flammenbildung wird aber stark gehemmt, wenn die Gefäßwände mit Metalloxiden (PbO, NiO, Cu₂O, Fe₂O₃, Pb₃O₄) oder Metallhalogeniden (MnCl₂, NiCl₂, CuCl₂, PbCl₂, KCl und KJ) ausgekleidet sind^[16], und die Zündgrenzen liegen weitaus höher. Als wirksamster Inhibitor hat sich Bleioxid erwiesen. Es gibt kaum Zweifel, daß dessen Wirkungsweise in einer Geschwindigkeitszunahme des heterogenen Kettenabbruchs zu suchen ist. Im Gegensatz dazu beeinflusst das Anätzen eines Pyrex-Reaktors mit Fluorwasserstoffsäure und/oder das Überziehen der Wände mit Kaliumchlorid die Kaltflammenregion bei der Reaktion Propan/O₂ (1:1) nicht wesentlich^[17].

Obwohl also eine ausgeprägte Beziehung zwischen Art und Größe der Gefäßoberfläche und der Morphologie des Zweistufen-Zündbereichs (Änderung des kinetischen Gleichgewichts der Reaktion) besteht, ist es wahrscheinlich^[18], daß diese Faktoren die chemischen Vorgänge qualitativ nicht verändern.

2.1.3. Molekülstruktur des Brennstoffs

Die bestimmende Wirkung der Molekülstruktur eines Brennstoffs auf die Bildung kalter Flammen wurde schon in der ersten Veröffentlichung über diese Erscheinungen festgestellt.

Perkins^[19] beschrieb 1882 die „blauen züngelnden Flammen“, die in Mischungen der Dämpfe gewisser organischer Brennstoffe mit Luft entstehen. Er bemerkte, daß mit steigendem Molekulargewicht eines paraffinischen Brennstoffs die Tendenz zur Bildung solcher Flammen zunimmt. Ähnlich verhalten sich aliphatische Säuren, dagegen konnten mit einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Säuren oder Phenolen keine ähnlichen Flammen erhalten werden.

Nach neueren Untersuchungen sind Charakter und Lage des Tieftemperatur-Zünddiagramms eine empfindliche Funktion von Molekülgröße und -gestalt. Die Grenze der Zweistufen-Zündung (vgl. Abb. 1, Kurve ABCDEFG) zeigt maximal drei Lappen. Bei einigen Kohlenwasserstoffen fehlen bestimmte Lappen; die „Feinstruktur“ des Tieftemperatur-Zünddiagramms steht also in Beziehung zur Molekülstruktur. Bezeichnet man die Lappen in Richtung steigender Temperatur mit L₁, L₂ und L₃^[3], dann liefern n-Alkane mit vier und mehr Kohlenstoffatomen alle drei Lappen (L₃ ist manchmal schlecht definiert). Propan ergibt jedoch nur zwei Lappen, aus deren Lage hervorgeht, daß es sich um L₂ und L₃ handelt. Äthan zeigt nur L₃ und Methan zeichnet sich in dieser Reihe durch völlige Abwesenheit einer Tieftemperaturregion aus. (Methan hat zwar eine Zweistufen-Zündgrenze bei ca. 500 °C^[20], aber der Verbrennungsmechanismus ist nicht identisch mit dem der Tieftemperatur-Zündung höherer Kohlenwasserstoffe^[21].) Bei einigen verzweigten Alkanen fehlen ebenfalls gewisse Lappen.

[15] B. H. Bonner u. C. F. H. Tipper, *Combust. and Flame* 9, 317 (1965).

[16] M. Cherneskey u. J. Bardwell, *Canad. J. Chem.* 38, 482 (1960).

[17] R. A. Day u. R. N. Pease, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2234 (1940).

[18] W. S. Affleck u. A. Fish: Eleventh Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, S. 1003.

[19] W. H. Perkins, *J. chem. Soc. (London)* 41, 363 (1882).

[20] M. Vanpée, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 243, 804 (1956).

[21] J. Egret, L. R. Sochet u. M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2205.

Obleich beispielsweise 2-Methylpentan und 2,2-Dimethylbutan über sämtliche drei Lappen verfügen, besitzt Isobutan nur L₂ und L₃, während 2,3-Dimethylbutan überhaupt keine wohldefinierte Tieftemperatur-Zündzone hat. Neopentan zeigt L₂ und L₃, aber L₁ liegt bei hohen Temperaturen und ist wahrscheinlich kein echter Lappen, sondern entspricht der Zweistufen-Zündung von Methan [21].

Auch bei cyclischen Kohlenwasserstoffen finden sich „unvollständige“ Diagramme. Cyclohexan besitzt wie Methylcyclopentan nur zwei Lappen; die Tieftemperatur-Zünddiagramme in der Literatur stimmen nicht überein. Ein Vergleich der Zünddiagramme verschiedener Kohlenwasserstoffe ist dann schwierig, wenn sie bei unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich des Oxidationsmittels, des Verhältnisses Brennstoff/Oxidationsmittel, und der Oberfläche des Reaktorgefäßes aufgenommen worden sind.

Die verfügbaren Daten zeigen jedoch deutlich, daß sich die komplexen Tieftemperatur-Zünddiagramme mit der Molekülstruktur systematisch ändern und nicht nur eine Funktion der Versuchsbedingungen sind; dazu siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Feinstruktur der Tieftemperatur-Zündgrenzen.

Kohlenwasserstoff	experimentell beobachtete Lappen			Lit.	Zahl der für den intramolekulären H-Übergang in abgeleiteten Alkylperoxyradikalen verfügbaren H-Atome				erwartete Lappen (aufgrund der Alkylperoxyradikal-Umlagerungstheorie)		
	L ₁	L ₂	L ₃		1:6	1:5	1:4	1:7, 1:8 usw.	L ₁	L ₂	L ₃
Methan	—	—	—	[20, 21, 22]	0	0	0	0	—	—	—
Äthan	—	—	+	[22, 23]	0	0	3	0	—	—	+
Propan	—	+	+	[22, 24]	0	3	2	0	—	+	+
Butan	{ + (schwach)	+	+	[22]	3	5	7	0	+	+	+
		+	+	[16, 25]							
Pentan	+	+	+	[26]	5	10	11	3	+	+	+
Hexan	{ +	+	+	[27, 28]	7	9	11	8	+	+	+
	+	+	—	[4, 29]							
Heptan	+	+	+	[30]	12	13	15	15	+	+	+
Octan	+	+	+	[30]	11	13	15	24	+	+	+
Isobutan	—	+	+	[31]	0	6	10	0	—	+	+
Isopentan	+	+	+	[32]	9	15	15	0	+	+	+
Neopentan	—	+	—	[32, 33]	0	9	0	0	—	+	—
2-Methylpentan	+	+	+	[2]	12	19	19	9	+	+	+
3-Methylpentan	—	+	+	[28]	8	12	10	3	+	+	+
2,2-Dimethylbutan	+	+	+	[28]	12	17	5	0	+	+	+
2,3-Dimethylbutan	—	—	—	[28]	6	13	8	0	—	—	—
2,2,4-Trimethylpentan	{ —	+	+	[30]	10	28	10	15	+	+	+
	+	+	+	[34]							
Cyclohexan	+	+	—	[27, 28]	(2)	4	(4)	0	—	+	—
Methylcyclopentan	+	+	+	[28, 35]	7	7+(11)	4+(11)	0	+	+	+
Cyclopentan	{ +	+	+	[32]	0	(4)	(4)	0	—	—	—
	—	—	—	[36]							

Die untere Druck/Temperatur-Grenze für die Bildung kalter Flammen (vgl. Abb. 1, Kurve HIJKLM) weist ebenfalls Lappen auf. Über die Beziehung dieser Lappen zur Molekülstruktur existieren weniger detaillierte Untersuchungen als über die Zündgrenze, aber

[22] G. P. Kane, E. A. C. Chamberlain u. D. T. A. Townend, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 160, 174 (1937).
 [23] J. H. Knox u. R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc. 50, 928 (1954).
 [24] M. Lucquin, Genie chim. 88, 190 (1962).
 [25] J. Bardwell: Fifth Internat. Symposium on Combustion. Reinhold, New York 1955, S. 529.
 [26] M. Lucquin, Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 12, 1079, 1168 (1957).
 [27] J. H. Burgoyne, T. L. Tang u. D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 174, 379 (1940).
 [28] H. R. Heiple, persönliche Mitteilung.
 [29] E. Fréling, Rev. Inst. franc. Pétrole Ann. Combustibles liquides 10, 1224, 1543 (1955); 11, 134 (1956).

es scheint, daß die Anzahl der Lappen in der Kaltflammengrenze und in der Zündgrenze einander entspricht.

2.2. Druckänderung

Die Ausbreitung einer kalten Flamme wird von einem Druckanstieg Δp_{cf} begleitet. Die Messung dieser Druckänderung mit Meßwert-Wandlern ist eine der gebräuchlichsten Methoden zur Untersuchung von Kaltflammen-Reaktionen. Unter Voraussetzung idealen Gasverhaltens gilt für den Druckanstieg in einem Reaktor mit konstantem Volumen

$$\Delta p_{cf} = p_o \left(\frac{\bar{n}}{n_o} \frac{\bar{T}}{T_o} - 1 \right)$$

worin p_o , T_o und n_o Druck, Temperatur bzw. Konzentration der Ausgangsmischung, \bar{T} und \bar{n} die mittlere Temperatur bzw. die Konzentration im Moment des Druckanstiegs Δp_{cf} sind.

Bei niedrigen Oxidationsmittelkonzentrationen fällt der Druck nach dem Durchgang der kalten Flamme auf einen gegenüber dem Ausgangspunkt p_o nur geringfügig höheren Wert (Abb. 2a), d. h. \bar{n} ist nicht wesentlich größer als n_o , und der vorübergehende Druckanstieg ist hauptsächlich durch den exothermen Charakter der Reaktion bedingt ($\bar{T} > T_o$). Bei höheren Oxidationsmittelkonzentrationen ist jedoch Δp_{∞} ziemlich groß (Abb. 2b); offensichtlich sind hier sowohl \bar{n} als auch \bar{T} deutlich größer als n_o und T_o .

[30] M. Maccormac u. D. T. A. Townend, J. chem. Soc. (London) 1938, S. 238.
 [31] D. T. A. Townend, Chem. Reviews 21, 259 (1937).
 [32] M. Lucquin, Bull. Soc. chim. France 1958, 1003.
 [33] A. Fish u. J. P. Wilson, unveröffentlicht.
 [34] S. A. Yantovskii, Kinetika i Kataliz 5, 34, 399 (1964); 7, 21 (1966).
 [35] J. H. Burgoyne u. J. A. Silk, J. chem. Soc. (London) 1951, 572.
 [36] M. R. Barusch, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von D. E. Hoare, T. M. Li u. A. D. Walsh. Eleventh Internat. Symposium on Combustion, Berkeley 1966.

Bei genügend hohem Druck kann dem Durchgang einer kalten Flamme eine heiße Flamme folgen (Druck/Zeit-Diagramm in Abb. 2c). An die kalte Flamme schließen sich eine Induktionsperiode und ein rascher, nicht-isothermer Druckanstieg an, der die heiße Flamme kennzeichnet. Nach dem Maximalwert nimmt der Druck exponentiell ab, bis sich der Inhalt des Reaktionsgefäßes wieder im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Die endgültige Druckänderung Δp_{∞} ist beträchtlich, die Molzahl n hat während der heißen Zündung wesentlich zugenommen. Wenn Druck und Temperatur genügend hoch sind, ist die Induktionsperiode der „zweiten Stufe“ so kurz, daß keine Druckabnahme zwischen den beiden Zündstufen festzustellen ist (Abb. 2d).

Für eine gegebene stöchiometrische Brennstoff/Oxidationsmittel-Mischung sind die Beziehungen zwischen \bar{n} und n_0 , sowie \bar{T} und T_0 Druckfunktionen; es ist deshalb möglich, Δp_{cf} als alleinige Funktion von p_0 darzustellen. Für Isooctan/Luft [1,6] gilt

$$\Delta p_{cf} = C p_0 + K p_0^2 \quad (C \text{ und } K \text{ sind Konstanten})$$

und

$$\Delta p_{cf} \approx k p_0^m \quad (1 < m < 2 \text{ und } k = \text{konstant}).$$

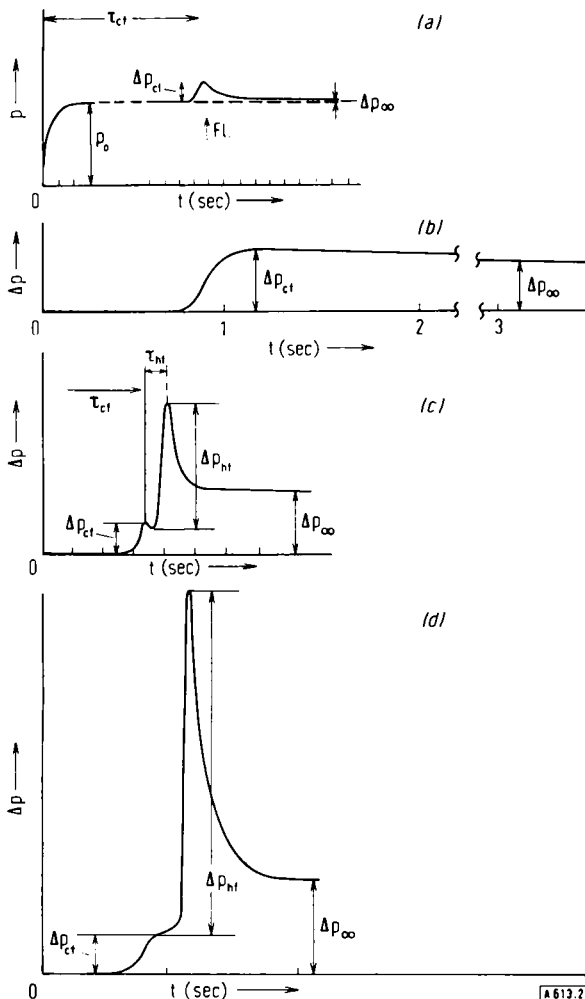


Abb. 2. Druckentwicklung bei kalten Flammen und bei der Zweistufen-Zündung.

- (a) Ausbreitung einer kalten Flamme in 2-Methylpentan/Sauerstoff (RH:O₂ = 1:2, T₀ = 265 °C, p₀ = 158 Torr) [2]. Fl. = kalte Flamme.
 (b) Ausbreitung einer kalten Flamme in Isooctan/Luft (RH:O₂ = 1:10, T₀ = 370 °C, p₀ = 1368 Torr) [6].
 (c) Zweistufen-Zündung in 2-Methylpentan/Sauerstoff (RH:O₂ = 1:2, T₀ = 255 °C, p₀ = 154 Torr) [2].
 (d) Zweistufen-Zündung in 2-Methylpentan/Sauerstoff (RH:O₂ = 1:2, T₀ = 294,5 °C, p₀ = 195 Torr) [2].

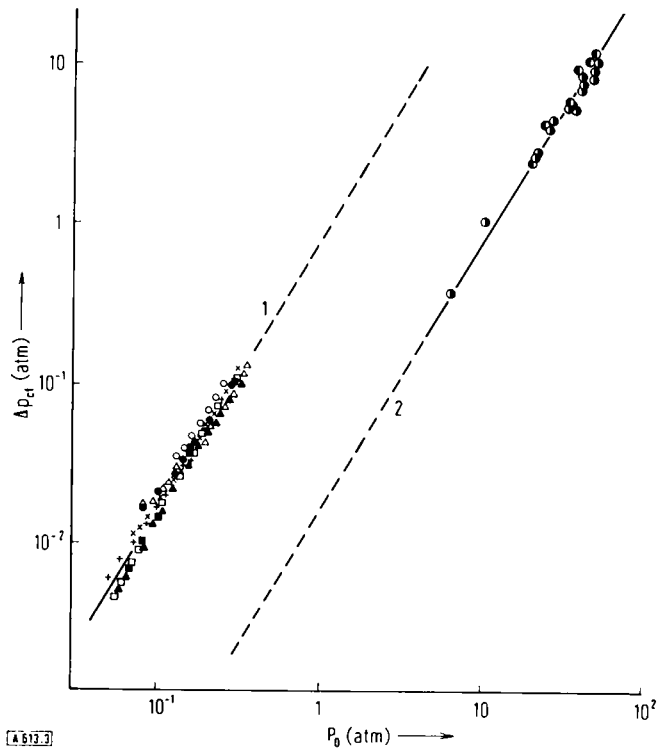


Abb. 3. Änderung des Druckimpulses, Δp_{cf} , kalter Flammen von 2-Methylpentan in Abhängigkeit vom Anfangsdruck p_0 [18].

- 1: Pyrex-Reaktor, RH:O₂:N₂ = 1:2:0
 ○ 260 °C, ● 269 °C, × 275 °C, + 282 °C,
 ■ 289 °C, □ 291 °C, ▲ 299 °C, △ 306 °C.
 2: Schnellkompressionsmaschine
 ● RH:O₂:N₂ = 1:19:76, 433 °C
 ● RH:O₂:N₂ = 1:30,6:122, 457 °C.

Die Genauigkeit dieser empirischen Beziehung ist am Beispiel 2-Methylpentan/Sauerstoff [2, 18] in Abbildung 3 dargestellt, aus der sich für dieses System $m \approx 1,65$ ergibt. Dieser Wert stimmt mit dem für Isooctan/Luft [6] ($m \approx 1,5$) gut überein. Derartige Beziehungen gelten nicht nur für unterschiedliche Kohlenwasserstoff/Oxidationsmittel-Systeme unter ähnlichen Voraussetzungen, sondern auch für einen gegebenen Brennstoff unter ganz verschiedenen Bedingungen (siehe Abschn. 4.).

Die Beziehung zwischen Δp_{cf} und p_0 ist ein Maß für die Intensität I_{cf} der kalten Flamme:

$$I_{cf} = (p_0 + \Delta p_{cf})/p_0.$$

Die Intensitäten kalter Flammen in unterschiedlichen Kohlenwasserstoff/Oxidationsmittel-Systemen sind weitgehend ähnlich. Zum Beispiel hat I_{cf} für die erste kalte Flamme von Heptan/Luft [34] Werte zwischen 1,04 und 1,35, von 2-Methylpentan/Sauerstoff [2] solche von 1,1 bis 1,4. Die Intensitäten der heißen Flammen der zweiten Stufe, die ähnlich definiert werden können, haben Werte zwischen 2,5 und 4,0 [2, 34].

Ein weiterer wichtiger Parameter, der aus der Druckänderung bei der Ausbreitung einer kalten Flamme abgeleitet werden kann, ist die Maximalgeschwindigkeit des Druckanstiegs, $(dp/dt)_{\max,cf}$. Während Δp_{cf} keine gute kinetische Maßzahl für die chemischen Reaktionen innerhalb einer kalten Flamme darstellt (denn dieser Vorgang besteht in der Ausbreitung der

Reaktionszone durch das gesamte Mischungsvolumen), ist der Ausdruck $(dp/dt)_{\max,cf}$ wegen seiner Proportionalität zu $(d\bar{T}/dt)_{\max}$ (\bar{T} ist die mittlere Temperatur zur Zeit t) eine dafür geeignete Größe; $(d\bar{T}/dt)_{\max}$ hängt seinerseits von der Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung pro Volumeneinheit des Reaktors und folglich von der Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung ab^[1]. Wenn deshalb die komplexe Tieftemperatur-Zündgrenze mit der Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen in der kalten Flamme in Beziehung steht, dann existiert auch eine Verknüpfung mit $(dp/dt)_{\max,cf}$ ^[2,34]. Für die erste kalte Flamme in 2-Methylpentan/Sauerstoff zeigt beispielsweise die Abhängigkeit von $(dp/dt)_{\max,cf}$ von Druck und Temperatur drei „Lappen“, deren Positionen gut mit denen der Lappen für die Grenzbedingungen von Zündung und Kaltflammen-Bildung korrespondieren (Abb. 4). Die komplizierte Abhängigkeit der Zünd-Grenzbedingungen von p_0 und T_0 steht deshalb in enger Beziehung zur Geschwindigkeit der für die Kaltflammenphase verantwortlichen chemischen Gesamtreaktion.

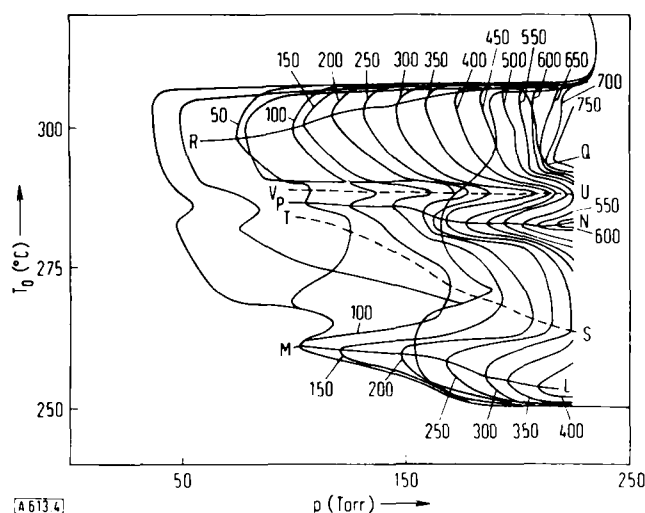


Abb. 4. Druck/Temperatur-Konturendiagramm der Geschwindigkeit des Druckanstieges während der ersten kalten Flamme in 2-Methylpentan/Sauerstoff (RH: O₂ = 1:2). LM, NP und QR sind Maxima, ST und UV Minima der Geschwindigkeit; die einzelnen Konturen sind Orte gleicher Geschwindigkeit (Torr/sec) [2].

2.3. Induktionsperioden

Die Induktionsperiode für die Zweistufen-Zündung läßt sich in τ_{cf} und τ_{hf} unterteilen (Abb. 2c), deren relative Größen von Stöchiometrie, Druck und Temperatur abhängen.

Einige Autoren^[1] unterscheiden drei Bereiche und bezeichnen mit τ_{cf} die Zeitspanne zwischen der vollständigen Füllung des Reaktionsgefäßes und dem Beginn des spontanen Druckanstieges, Δp_{cf} ; die „zweite Stufe“ ist dann die Zeit für die Ausbreitung der kalten Flamme, d.h. das Intervall der plötzlichen Druckänderung, und die dritte Stufe ist τ_{hf} . Bei geringem Druck beeinflusst diese alternative Definition von τ_{cf} dessen gemessene Abhängigkeit von den unabhängigen Variablen kaum, weil die Zeit für die Ausbreitung der kalten Flamme relativ klein ist; die mittlere Flammengeschwindigkeit beträgt ca. 30 cm/sec und variiert nur unwesentlich^[1].

Wenn p_0 bei $T_0 = \text{konst.}$ zunimmt, wird τ_{cf} kleiner gemäß

$$\tau_{cf} = k' p_0^{-n} + c'$$

worin n positiv ist und k' und c' Konstanten sind. Diese Gleichung gilt sowohl bei niedrigen^[1,2,18] als auch bei hohen Drucken^[18,34]. Der Wert von n ändert sich mit T_0 derart, daß darin die Gestalt der Zündgrenze zum Ausdruck kommt^[2,34]. Bei Temperaturen, bei denen der Zünd-Grenzwert von p_0 ein Minimum darstellt, ist auch n ein Minimalwert.

Die Einflüsse von p_0 und T_0 auf τ_{hf} sind komplex. Zwei Faktoren lassen sich unterscheiden: Die Auswirkungen von p_0 und T_0 auf den Zündvorgang der zweiten Stufe sowie auf die Intensität der kalten Flamme; letztere bedingt die Änderung der aktuellen Druck- und Temperaturwerte für die zweite Zündstufe. Im allgemeinen überwiegt der zweite Effekt bei niedrigen Temperaturen innerhalb des Zweistufen-Zündbereichs (wo Δp_{cf} am größten ist^[2]), während der erstgenannte Effekt bei höheren Temperaturen^[1] dominiert.

Bei hohen Drucken ist τ_{hf} für kalte Isooctanflammen^[34] mit p_0 durch ein ähnliches Potenzgesetz verbunden wie τ_{cf} , und bei heißen Flammen zeigt n ebenfalls Minimal- und Maximalwerte, wenn T_0 geändert wird. Die Temperaturen, bei denen diese Extremwerte auftreten, sind jedoch nicht identisch mit den Temperaturen, bei welchen n für kalte Flammen Wendepunkte besitzt. Im Falle kalter Hexanflammen bei hohen Drucken^[37] hängt τ_{cf} in erster Linie von der Temperatur, τ_{hf} hauptsächlich vom Druck ab. Die Temperaturabhängigkeit $(1/T_0)$ von $\ln \tau_{cf}$ wurde zur Berechnung einer „effektiven Aktivierungsenergie“, E_{eff} , für die Kaltflammen-Vorgänge herangezogen^[1,34]. Bei vielen Brennstoffen ist dieser Zusammenhang über einen weiten Temperaturbereich linear, und die erhaltenen E_{eff} -Werte entsprechen ziemlich gut den Oktanzahlen dieser Brennstoffe^[1]. In anderen Fällen wiederum ist die Temperaturabhängigkeit $(1/T_0)$ von $\ln \tau_{cf}$ nicht-linear^[2,34]. In Anbetracht der komplizierten chemischen Vorgänge in kalten Flammen bleibt die exakte Bedeutung von E_{eff} vorerst unklar.

2.4. Temperaturänderung

Der den Durchgang einer kalten Flamme begleitende Druckanstieg ist mit einer Temperaturzunahme des Gasgemisches verbunden, die aus der in der chemischen Reaktion freigesetzten Wärme resultiert. Dieser Temperaturanstieg kann in ruhenden^[38,39] und strömenden^[40] Systemen direkt mit Differentialthermoelementen gemessen werden; die thermometrischen Daten eignen sich zur Unterscheidung zwischen Kaltflammen-Reaktion und langsamer Verbrennung. Denn ob-

[37] W. Jost u. A. Martinengo, Soc. Automotive Engineers Mid-year Meeting, Detroit 1966, paper 660347.

[38] M. Vanpée, Bull. Soc. chim. Belgique 64, 235 (1955).

[39] R. H. Burgess u. J. C. Robb, Trans. Faraday Soc. 54, 1015 (1958).

[40] G. H. Meguerian, J. phys. Chem. 67, 1020 (1963).

gleich langsame Verbrennungen nicht völlig isotherm ablaufen, ist die Geschwindigkeit der Temperaturänderung doch viel geringer als bei einer Kaltflammen-Reaktion. Die ΔT -Abhängigkeit von T_0 weist im Kaltflammen-Bereich ein scharfes Maximum auf^[40]; bei gegebener Temperatur T_0 ändert sich ΔT_{cf} mit der Konzentration der Reaktionspartner nach

$$\Delta T_{cf} = k''[\text{RH}][\text{O}_2] - [\text{O}_2]_c,$$

worin $[\text{O}_2]_c$ eine kritische Sauerstoffkonzentration ist, unterhalb der keine nichtisotherme Reaktion stattfindet.

Wie zu erwarten, verlaufen die Druck- und Temperaturänderungen während der Ausbreitung einer kalten Flamme und während der Zweistufen-Zündung weitgehend parallel (Abb. 5)^[33].

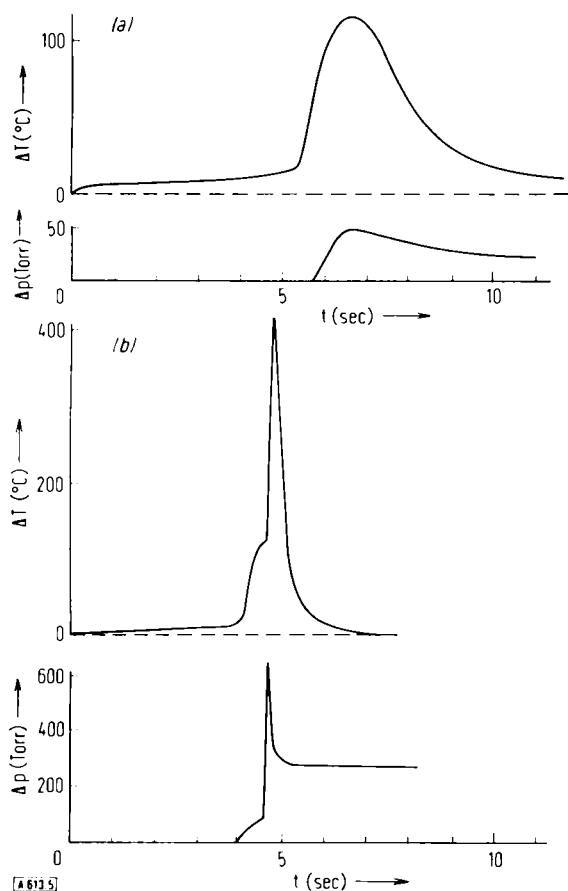


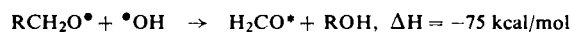
Abb. 5. Druck- und Temperaturänderungen bei der Oxidation von Neopentan ($T_0 = 310^\circ\text{C}$, $\text{RH}:\text{O}_2 = 1:2$).
(a) Kaltflammen-Reaktion bei $p_0 = 200$ Torr;
(b) Zweistufen-Zündung bei $p_0 = 260$ Torr [33].

Bei niedrigen Oxidationsmittelkonzentrationen stimmen die gemessenen ΔT_{cf} -Werte mit berechneten (aus Δp_{cf} unter Annahme idealen Gasverhaltens und bei einer vernachlässigbar kleinen Änderung der Konzentration) innerhalb 15% überein. ΔT_{cf} variiert zwischen 10 und 200°C ; die Werte liegen für Brennstoff/Sauerstoff-Mischungen infolge der geringeren thermischen Kapazität pro mol Brennstoff höher als für Brennstoff/Luft-Gemische. In einem gegebenen System ist ΔT_{cf} am größten bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen.

Wie bereits angedeutet wurde, resultiert die Tieftemperatur-Zweistufen-Zündung allein daraus, daß der Zuwachs von ΔT_{cf} zu einer Temperaturerhöhung der Reaktionsmischung führt, wobei die Kurve GN (vgl. Abb. 1) für die Hochtemperatur-Einstufenzündung erreicht wird. Wenn dies zutrifft, ist GN der geometrische Ort des Druckes bei $(T_0 + \Delta T_{cf})$ in Reaktionen, für welche die T_0/p_0 -Beziehung durch BCDEFG gegeben ist. Tatsächlich liegt jedoch $(T_0 + \Delta T_{cf})$ im allgemeinen oberhalb GN; es hat den Anschein, daß der thermische Effekt kalter Flammen auf die Bedingungen für die Sekundärzündung zwar beträchtlich ist, daß daneben aber auch ein ausgeprägter chemischer Einfluß besteht.

2.5. Lichtemission

Die Ausbreitung einer kalten Flamme ist mit einer Lichtemission verbunden^[41], deren Nachweis über Photomultiplier zur Erkennung kalter Flammen angewendet wurde^[42,43], obwohl auch die langsame Verbrennung einen schwachen Lichteffekt auslösen kann^[44]. Die Ursache dieser Chemolumineszenz ist angeregter Formaldehyd^[45-47]. Eine Radikal/Molekül-Reaktion zur Bildung von Formaldehyd mit einer Überschußenergie von 77 kcal/mol über dem Grundzustand ist weniger wahrscheinlich als eine Radikal/Radikal-Reaktion. Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Alkylnitriten und -nitrat^[48] lassen eine Reaktion nach



unter Beteiligung von Alkoxy-Radikalen vermuten.

Da in kalten Flammen aber ziemlich niedrige Radikalkonzentrationen vorliegen, ist zu erwarten, daß Radikal/Radikal-Reaktionen relativ selten sind. Damit stimmt überein, daß in einer kalten Flamme das Ausmaß der Umwandlung von Brennstoff in angeregten Formaldehyd tatsächlich sehr gering ist: Bei der Oxidation von Butan^[42] reagieren ca. $5 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro emittiertes Lichtquant, bei der Acetaldehyd-Oxidation $3 \cdot 10^6$ ^[49]. Die Lichtemission eignet sich deshalb kaum als Informationsquelle über die Art der wichtigsten Reaktionsschritte.

Ein interessanter Aspekt der Lichtemission tritt bei der langsamen Verbrennung von Gemischen mit nied-

[41] H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1926, 2948; 1929, 1733.

[42] A. Ouellet, E. Leger u. C. Ouellet, J. chem. Physics 18, 383 (1950).

[43] M. Lucquin, J. Chim. physique 55, 827 (1958).

[44] M. Lefebvre u. M. Lucquin, J. Chim. physique 62, 775, 784 (1965).

[45] A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 157, 384 (1935).

[46] A. G. Gaydon u. N. P. W. Moore, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 233, 184 (1955).

[47] A. G. Gaydon, N. P. W. Moore u. J. R. Simonson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 230, 1 (1955).

[48] P. Gray u. M. W. T. Pratt: Sixth Internat. Symposium on Combustion. Reinhold, New York 1957, S. 183.

[49] J. E. C. Topps u. D. T. A. Townend, Trans. Faraday Soc. 42, 345 (1946).

rigem Sauerstoff-Molenbruch auf, und zwar bei Temperaturen, die zur Bildung kalter Flammen gerade nicht mehr ausreichen. Im letzten Stadium der langsamen Oxidation beobachtet man eine plötzliche Beschleunigung der zeitlichen Druckänderung^[26,50], und gleichzeitig einen sprunghaften Anstieg der Lichtemission (pic d'arrêt)^[43,50], nach welchem die Reaktion sehr rasch zum Stillstand kommt. Der „pic d'arrêt“ wird wahrscheinlich von Radikal/Radikal-Reaktionen verursacht, nachdem der Sauerstoff fast verbraucht worden ist.

2.6. Reaktionsprodukte

Die Oxidation in der Kaltflammen-Region ist ein sehr unselektiver Prozeß, der zur Bildung zahlreicher stabiler oder metastabiler Produkte führt. Gaschromatographisch wurde nachgewiesen, daß sich unter den Reaktionsprodukten kalter Alkan-Flammen Alkene, Alkohole, gesättigte und ungesättigte Aldehyde und

Neben den zahlreichen organischen Reaktionsprodukten der Kaltflammen-Oxidation entstehen auch Kohlenoxide und Wasser, deren relative Mengen mit dem Sauerstoffangebot zunehmen.

Die Art der Produkte ändert sich an den Grenzen zwischen langsamer Verbrennung und kalter Flamme nicht sprunghaft, sondern graduell in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen.

Zum Beispiel ist bei der Oxidation von 2-Methylpentan^[51] die Ausbeute an titrierbarem Peroxid hoch, wenn eine langsame Verbrennung bei niedrigen Temperaturen stattfindet (in der Gegend von H, Abb. 1); sie nimmt entlang HIJKLM ab und ist bei M sehr gering. Die Ausbeute an einigen anderen Reaktionsprodukten (besonders O-Heterocyclen) ist dagegen bei niedrigen Temperaturen im Bereich der langsamen Verbrennung klein, nimmt aber mit steigender Temperatur zu und erreicht im Kaltflammen-Gebiet Maximalwerte. So sind bei der Hexan-Oxidation die Ausbeuten an 2,5-Dimethyltetrahydrofuran, 2-Äthyl-4-methyloxetan und 2-Methyl-3-propyloxiran unter Kaltflammen-Bedingungen^[4] maximal (Abb. 6).

Innerhalb der Kaltflammen-Region selbst gibt es auf fallende Änderungen der relativen Ausbeute verschiede-

Tabelle 2. Produkte der Kaltflammen-Reaktion von 2-Methylpentan/O₂ (1:2) [51].

Gesättigte Ketone	Gesättigte Aldehyde	Ungesättigte Carbonylverbindungen	O-Heterocyclen	Alkene	Alkane	Alkohole
Aceton	Formaldehyd	Acrolein	Oxiran	Äthylen	Isopentan	keine
Butanon	Acetaldehyd	Methacrolein	Methyloxiran	Propylen	Butan	
2-Pentanon	Propionaldehyd	3-Buten-2-on	2,2-Dimethyloxiran	Isobuten	Äthan	
3-Methyl-2-butanon	Isobutyraldehyd	trans-3-Penten-2-on	2,2-Dimethyl-3-äthylloxiran	2-Methyl-1-buten	Methan	
2-Methyl-3-pentanon	Butyraldehyd	4-Methyl-4-penten-2-on	2-Methyl-2-n-propyloxiran	cis- und trans-2-Penten		
3-Methyl-2-pentanon	2-Methylpentanal	4-Methyl-3-penten-2-on	2-Isopropyl-3-methyloxiran	2-Methyl-2-buten		
2-Hexanon	4-Methylpentanal	1-Penten-3-on	3-Methyloxetan	1-Penten		
3-Hexanon			2,2-Dimethyl-tetrahydrofuran	3-Methyl-1-buten		
			2,4-Dimethyl-tetrahydrofuran	2-Methyl-1-penten		
				2-Methyl-2-penten		

Ketone, sowie O-heterocyclische Verbindungen befinden (Tab. 2)^[51].

Wichtige Folgeprodukte sind auch organische Peroxide. Obwohl einige dieser Verbindungen gaschromatographisch zufriedenstellend analysiert werden können^[52], ist ihre Bestimmung unter Bedingungen, die sich zur Analyse von Produkten mit anderen funktionellen Gruppen eignen, schwierig. Peroxide sind deshalb gewöhnlich auf chemischem Wege oder papierchromatographisch bestimmt worden. Die letztgenannte Methode^[53] hat ergeben, daß neben Alkylmonohydroperoxiden, Persäuren und Wasserstoffperoxid auch ungesättigte Hydroperoxide^[15] und Alkyldihydroperoxide^[14] vorkommen; diese letzte Verbindungsklasse kann sogar zur peroxidischen Hauptkomponente werden^[14].

[50] R. Ben-Aim u. M. Lucquin in C. F. H. Tipper: Oxidation and Combustion Reviews. Elsevier, Amsterdam 1965, Bd. 1, S. 1.

[51] A. Fish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 298, 204 (1967).

[52] C. F. Cullis u. E. Fersht, Combust. and Flame 7, 185 (1963).

[53] J. Carlidge u. C. F. H. Tipper, Analytica chim. Acta 22, 106 (1960).

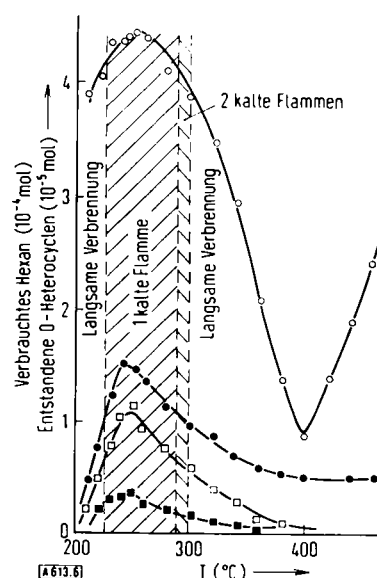


Abb. 6. Brennstoffverbrauch bei der Oxidation von Hexan mit Sauerstoff (75:60 Torr) und Ausbeute an O-Heterocyclen als Temperaturfunktion. ○ n-Hexan, ● 2,5-Dimethyltetrahydrofuran, □ 2-Äthyl-4-methyloxetan, ■ 2-Methyl-3-n-propyloxiran [4].

dener Reaktionsprodukte als Temperaturfunktion; man kann die Änderungen versuchsweise mit der Feinstruktur dieses Bereiches in Beziehung bringen und so Anhaltspunkte gewinnen für die Aufklärung der diffizilen mechanistischen Vorgänge, die zur Entstehung mehrerer Lappen führen (Abb. 7) [51]. Die zur Bildung eines gegebenen Produktes führenden Reaktionen lassen sich einem bestimmten (oder mehreren) Lappen zuordnen. So sind in Abbildung 7 die zu 2,4-Dimethyltetrahydrofuran führenden Reaktionen in den Lappen L_1 und L_2 vorherrschend, die 2,2-Dimethyl-3-äthylloxiran liefernden in L_3 und die Aceton ergebenden in L_1 und L_3 .

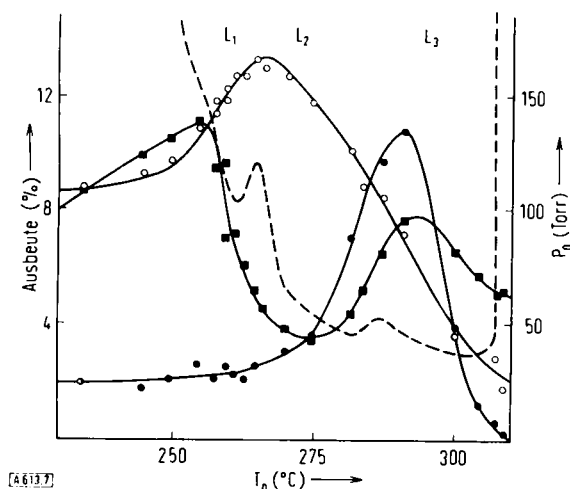


Abb. 7. Beispiele für die Produktausbeute bei der langsamen Verbrennung dicht an der Kaltflammen-Grenze in 2-Methylpentan/ O_2 (1:2).
○ 2,4-Dimethyltetrahydrofuran, ● 2,2-Dimethyl-3-äthylloxiran (mal 10), ■ Aceton, ---- p_0/T_0 -Ort der Kaltflammengrenze (HIJKL, Abb. 1) [51].

Bei Temperaturen oberhalb der Maximaltemperatur für die Kaltflammen-Entstehung nimmt der Anteil sauerstoffhaltiger organischer Produkte graduell ab, wogegen der von Alkenen und von Wasserstoffperoxid zunimmt.

Die Reaktionsprodukte beim Zündvorgang unterscheiden sich wesentlich von denjenigen kalter Flammen. Während der in hohem Maße exothermen Sekundär-Zündstufe werden zahlreiche der im Kaltflammen-Bereich entstehenden sauerstoffhaltigen Produkte weitgehend zerstört; stattdessen nehmen die Konzentrationen von Wasser, Kohlenoxiden und von einigen Kohlenwasserstoffen mit niedrigem Molekulargewicht zu. In brennstoffreichen Mischungen wird der überschüssige Brennstoff weitgehend gecrackt, was bei besonders fetten Gemischen zur Rußabscheidung führt.

Die Methoden zur Identifizierung und Bestimmung von Radikalen in der Gasphase (wie die ESR-Spektroskopie) sind bisher noch zu unempfindlich für Untersuchungen bei so niedrigen Radikalkonzentrationen \bar{x} und komplexen Mischungsverhältnissen wie in den frühen Stadien der Kohlenwasserstoffoxidation. Indirekte Aussagen, die auf der Art der stabileren Reaktionsprodukte und auf den bekannten Reaktionen von Radikalen beruhen, deuten jedoch stark darauf hin, daß im Kaltflammen-Bereich Kettenreaktionen unter Beteiligung von Alkyl-, Alkylperoxyl-, Alkylhydroperoxyl- und Hydroxyl-Radikalen eine bedeutende Rolle spielen.

Bei Drucken, die für eine Zweistufen-Zündung nicht ausreichen, wurden oft mehrere kalte Flammen festgestellt. Diese nicht-isothermen Vorgänge treten in Intervallen während einer sonst isothermen Oxidation auf. Bis zu sieben aufeinanderfolgende kalte Flammen sind bei der Propan-Oxidation beobachtet worden [24, 50]; doch auch Butan [25], Pentan [50], Hexan [4], Heptan [14], 2-Methylpentan [2], Acetaldehyd [54] und Butanon [55] verhalten sich ähnlich.

Periodische Erscheinungen dieser Art sind in der Chemie selten [56] und lassen sich bisher nur unbefriedigend deuten. Allgemein wird angenommen, daß kalte Flammen entstehen, wenn reaktionsbestimmende Zwischenprodukte eine kritische Konzentration erreichen [57]; die Konzentration des beteiligten Produktes sollte während des Durchganges der kalten Flamme jäh abfallen. Peroxide verhalten sich in einigen Systemen [15, 25, 51, 55] tatsächlich so: Dihydroperoxide sind z. B. das peroxidische Hauptprodukt im Vorstadium der Kaltflammen-Reaktion (pre-cool-flame reaction) von Heptan/Sauerstoff (1:1; bei 160 Torr und 255 °C) und werden beim Durchgang der kalten Flamme vollständig zerstört [14]. Da diese Verbindungen als Agentien für entartete Verzweigungen (degenerate branching) [*] der langsamen Verbrennung bei relativ niedrigen Temperaturen angesehen werden, entsteht der Eindruck, daß kalte Flammen in mechanistischer Hinsicht der langsamen Verbrennung ähneln und nicht als Seitenprozesse betrachtet werden sollten. Die ebenfalls für entartete Verzweigungen bei der Kohlenwasserstoffverbrennung verantwortlichen Aldehyde wirken bei der Entstehung kalter Flammen in ähnlicher Weise [58–60]. Es scheint deshalb, daß der normale Ablauf der langsamen Verbrennung zu einem nicht-isothermen, mehrfach wiederholbaren Vorgang führen kann. Zwei Erklärungen wurden dafür vorgebracht.

Die Theorie „thermischer Ketten“ („chain-thermal“ theory) [12, 61] erklärt die Oszillationen durch den Einfluß des von der kalten Flamme herrührenden Temperaturanstiegs auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Bildung und Zerfall eines einzigen Zwischenproduktes (X) [55, 58, 59].

Dieses kann unter geeigneten Druck-/Temperatur-Bedingungen (p_0 , T_0) mehrfach kalte Flammen auslösen, wenn seine Bildung und Zersetzung so verlaufen, daß $\Delta H_2 >$

[54] J. Chamboux u. M. Lucquin, J. Chim. physique 59, 797 (1962); 60, 521, 527 (1963).

[55] J. Bardwell u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 205, 375 (1951).

[56] I. E. Salnikof, Ž. fiz. Chim. 23, 258 (1949).

[57] L. A. Repa u. V. Ya. Shtern, Doklady Akad. Nauk SSSR 91, 309 (1953); Ž. fiz. Chim. 28, 415 (1954).

[*] Unter entarteten Verzweigungen versteht man, daß die Geschwindigkeit des Kettenabbruches größer ist als die der Verzweigung.

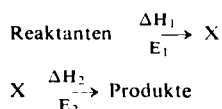
[58] R. G. W. Norrish, Discuss. Faraday Soc. 10, 269 (1951).

[59] J. H. Knox u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 221, 151 (1954).

[60] Z. G. Szabo u. D. Gal, Acta. chem. Hung. 16, 29 (1958).

[61] R. N. Pease, J. Amer. chem. Soc. 62, 2234 (1940).

ΔH_1 und $E_2 > E_1$. Wenn sich X anreichert, verläuft die zweite Reaktion schneller. Das führt zu einer gesteigerten Wärmeabgabe und infolgedessen zu einer Temperaturerhöhung. Die zweite Reaktion wird dann gegenüber der ersten beschleunigt, da $E_2 > E_1$, und die X-Konzentration nimmt

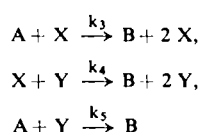


ab. Wenn [X] klein wird, fällt die Temperatur wieder, und die erste Reaktion wird relativ zur zweiten beschleunigt, was erneut [X]-Zuwachs und somit eine periodische thermokinetische Erscheinung bedingt.

Die alternative Erklärung besteht darin, daß ungerade und gerade Anzahlen kalter Flammen von unterschiedlichen Zwischenprodukten (X und Y) in kritischer Konzentration verursacht werden, wobei jedes dieser Zwischenprodukte an Verzweigungsreaktionen teilnimmt [12,62].

Diese „Zwei-Produkte“-Erklärung hat somit rein kinetischen Charakter.

Das Reaktionsschema



(A = Reaktant, B = Produkt) liefert die Geschwindigkeitsbeziehungen

$$\begin{aligned} d[\text{X}]/dt &= k_3 [\text{A}] [\text{X}] - k_4 [\text{X}] [\text{Y}], \\ d[\text{Y}]/dt &= k_4 [\text{X}] [\text{Y}] - k_5 [\text{A}] [\text{Y}]. \end{aligned}$$

Wenn [X] den kritischen Wert $k_5 [\text{A}]/k_4$ erreicht, wird $d[\text{Y}]/dt$ positiv und [Y] wächst auf Kosten von [X]. Wenn umgekehrt [Y] den kritischen Wert $k_3 [\text{A}]/k_4$ annimmt, wird $d[\text{X}]/dt$ negativ, und [X] sinkt eventuell unter den Wert von $k_5 [\text{A}]/k_4$ ab; [Y] beginnt dann seinerseits zu fallen, und für [Y] $< k_3 [\text{A}]/k_4$ steigt [X] wieder an. Wenn deshalb das Kriterium für die erste, dritte, usw. kalte Flamme darin besteht, daß [X] einen kritischen Wert übersteigt, bzw. für die zweite, vierte, usw. kalte Flamme gilt, daß [Y] einen kritischen Wert überschreitet, dann ist das periodische Phänomen erklärbar. Es wird angenommen [62,63], daß $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{B} + 2 \text{Y}$ eine Kondensationsreaktion ist, welche die Zersetzung des Hydroperoxids X zum Aldehyd Y katalysiert.

Beide Erklärungen benutzen Konkurrenzreaktionen (entsprechend der relativen Größe von E_1 und E_2 , bzw. von k_3 und k_5). Wenn deshalb Y mit der bei den Reaktionen von X freigesetzten Wärme in Beziehung gebracht werden könnte [64], würden beide Theorien einander sehr ähnlich werden. Keine dieser Theorien deutet jedoch alle Merkmale der Periodizität kalter Flammen zufriedenstellend.

Die Zweiprodukte-Theorie läßt offen, warum periodische Phänomene ausschließlich in nicht-isothermen Oxidationsbereichen auftreten. Die Theorie thermischer Ketten verlangt wiederum, daß infolge des graduellen Verbrauchs der Reaktanten die Intensität aufeinanderfolgender kalter Flammen abnehmen muß; dagegen fordert die Zweiprodukte-Deutung lediglich, daß die Intensität in der Reihe ungeradzähliger und geradzähliger kalter Flammen abnimmt, und in

[62] B. Lewis u. G. von Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases. Academic Press, New York 1951, S. 125.

[63] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 42, 264 (1946).

[64] R. Ben-Aim, J. Chim. physique 57, 683 (1960).

einigen Systemen sind aufeinanderfolgende Flammen tatsächlich nicht äquivalent. Bei der nicht-isothermen Butanoxidation [25] ist z.B. die zweite kalte Flamme bei 284 °C mit einer abrupten Abnahme der Peroxid-Konzentration verknüpft, was bei der ersten nicht der Fall ist. Ein Vergleich der Abnahme der Produktkonzentration während des Durchganges jeder einzelnen kalten Flamme von 2-Methylpentan [51] zeigt, daß einige auf Peroxidreaktionen, andere auf Aldehydreaktionen zurückzuführen sind.

3. Mechanismus der Entstehung kalter Flammen

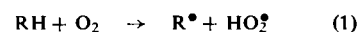
3.1. Elementarschritte der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen

Die langsame Oxidation von Kohlenwasserstoffen im Gas- und Flüssigkeitszustand zählt zu den am besten bekannten Beispielen für entartete Kettenverzweigungen. Man unterscheidet vier Stufen: Startvorgang, Fortpflanzung, Kettenabbruch und Verzweigung. Dem sehr langsamen Startvorgang schließt sich ein ziemlich rascher linearer Kettenprozeß an, der zu einem metastabilen Produkt P (dem Agens für die entartete Verzweigung) führt; darauf folgt eine wieder langsame Schlußphase mit Zerfall oder weiterer Reaktion von P, welche schließlich zur Kettenverzweigung führt.

Wenn der Verzweigungsprozeß echt entartet ist, dann muß der reziproke Wert von Φ (Netto-Verzweigungsfaktor [*]) größer sein als die mittlere Lebensdauer der die Kettenreaktion fortführenden Radikale, d.h. die Verzweigung muß langsam erfolgen. Bei Reaktionsbedingungen mit $\Phi > 0$ (genauer: Φ hat einen kleinen positiven Wert, damit der Reaktantenverbrauch kompensiert wird) nimmt die Konzentration der Kettenträger exponentiell zu, und die Temperatur des Gemisches steigt; dies führt dann zur Zündung durch thermische Ketten. Bei niedrigen Temperaturen ist die erste nichtisotherme Stufe einer solchen Zündung die Kaltflammenreaktion.

3.1.1. Startphase

Der erste Angriff von Sauerstoff auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff erfolgt gewöhnlich durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms unter Bildung eines Alkyl- und eines Hydroperoxyl-Radikals (Gl. (1)).

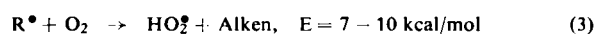
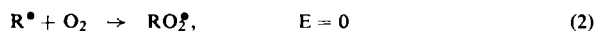


Da die Aktivierungsenergie für derartige Abspaltungsreaktionen hoch ist (40–55 kcal/mol), verlaufen sie sowohl langsam als auch selektiv. Wie aufgrund der Stärke der C–H-Bindung in verschiedenen intramolekularen Anordnungen zu erwarten ist, sind tertiäre Wasserstoffatome die am meisten, und primäre die am wenigsten angreifbaren Stellen. Isopentan ergibt z.B. ein Gemisch von vier Alkylradikalen, in dem $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ vorherrscht. Diese Unterschiede sind natürlich bei tiefen Temperaturen am stärksten ausgeprägt.

[*] Unter Netto-Verzweigungsfaktor versteht man die Netto-Bildungsgeschwindigkeit neuer Ketten.

3.1.2. Fortpflanzung

Alkylradikale können zerfallen, rekombinieren, disproportionieren, isomerisieren oder mit Brennstoff- oder Sauerstoffmolekülen reagieren. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen verläuft die letztgenannte Reaktion genügend rasch, was zum faktischen Ausschluß der anderen Reaktionen führt. Der erste Schritt bei der Wechselwirkung von R^\bullet mit O_2 ist die Bildung einer Spezies, die als $R^\bullet \cdots O_2$ formuliert wird. Das kann ein ziemlich stabiles, relativ langlebiges freies Radikal sein, oder auch lediglich ein Stoßkomplex, der bereits während der Periode einer einzigen Schwingung zerfällt. Die Beständigkeit hängt im wesentlichen von der Temperatur ab; im allgemeinen wird angenommen, daß bei $< 300^\circ C$ RO_2 -Radikale ziemlich stabil sind, daß aber der ursprüngliche Stoßkomplex $> 400^\circ C$ meist sofort in ein HO_2 -Radikal und ein Alken zerfällt. Die Konkurrenz zwischen den Reaktionen (2) und (3) ist zum Teil für den beobachteten Temperatureinfluß auf die Produktbildung verantwortlich.



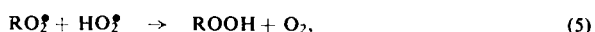
Der primäre Fortpflanzungsprozeß bei niedrigen Temperaturen wird deshalb durch Reaktionen von RO_2^\bullet vervollständigt, die möglicherweise zur Abspaltung eines H-Atoms von einem anderen Brennstoffmolekül führen und zur Regeneration eines Alkylradikals R^\bullet . Wenn die RO_2 -Radikale eine genügend große Lebensdauer haben, können sie verschiedene Schicksale erleiden.

Zum Beispiel kann eine Reaktion mit dem Brennstoff eintreten unter Bildung eines Hydroperoxids (Gl. (4)); die Abspaltung von tertiär-gebundenem Wasserstoff dominiert, da die Aktivierungsenergien für die Spaltung von tertiären, sekundären und primären C-H-Bindungen durch RO_2^\bullet 8, 10,5 bzw. 14 kcal/mol betragen.



Diese Reaktion hat bei der Oxidation in flüssiger Phase Bedeutung. Bei der Gasphasen-Oxidation gibt es Hinweise für die Entstehung kleiner $ROOH$ -Mengen aus bestimmten Verbindungen RH ^[65,66], jedoch können derartige Produkte auch aus relativ unwichtigen Seitenreaktionen stammen und nicht aus einem Hauptschritt der Kettenfortpflanzung.

So stammen bei der Oxidation von Äthan und Isobutan^[67,68] die entsprechenden Hydroperoxide aus der Abbruchreaktion (5),



[65] J. Carlidge u. C. F. H. Tipper, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 261, 388 (1961).

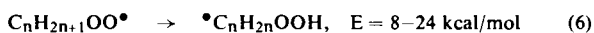
[66] G. W. Taylor, Canad. J. Chem. 36, 1213 (1958).

[67] K. M. Bell u. C. A. McDowall, Canad. J. Chem. 39, 1424 (1961).

[68] J. S. Watson u. B. deB. Derwent, J. phys. Chem. 61, 577 (1957).

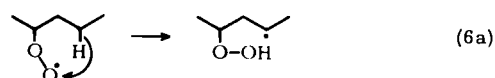
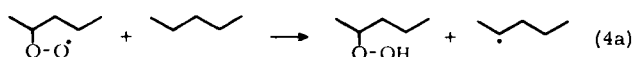
und Methylhydroperoxid bildet sich bei der Oxidation von Methan^[69,70] durch CH_3O_2 -Radikale, die Formaldehyd (und nicht Methan) angreifen. Ferner kann bei der Oxidation von Isopentan kein Monohydroperoxid nachgewiesen werden^[71].

Man nimmt im allgemeinen daher an, daß sich bei ziemlich niedrigen Temperaturen RO_2 -Radikale bilden, die derart weiterreagieren, daß sich Reaktionsketten fortpflanzen können, ohne daß die RO_2 -Radikale ihrerseits mit einem Brennstoffmolekül reagieren. Sie können beispielsweise isomerisieren, indem ein Wasserstoff-Übergang von einem Kohlenstoffatom zum äußeren Sauerstoffatom der Peroxy-Gruppe stattfindet (Reaktion (6)).



Diese Reaktion verläuft genügend schnell, um erfolgreich mit der intermolekularen Wasserstoff-Abspaltung (unterhalb Atmosphärendruck und bei ca. $300^\circ C$) konkurrieren zu können.

Man betrachte z. B. die Konkurrenz der Reaktionen (4a) und (6a).



Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der intra- und intermolekularen H-Abspaltung durch RO_2^\bullet ist $k_{6a}/k_{4a} [RH]$. Wenn der Partialdruck von RH 200 Torr beträgt, ist $[RH] = 10^{18.5}$ Moleküle·cm⁻³. Nimmt man freie Rotation im Übergangszustand der Reaktion (4a) an, dann ist $k_{4a} \approx 10^{-13}$ ·e^{-10500/RT} cm³·Molekül⁻¹·sec⁻¹ (ohne freie Rotation resultiert ein beträchtlich niedrigerer Wert). Da Reaktion (6a) den Transport eines sekundären Wasserstoffatoms um einen Sechsring erfordert, ist $k_{6a} \approx 10^{11}$ ·e^{-11100/RT} sec⁻¹. Für $600^\circ K$ ist $k_{6a}/k_{4a} [RH] \approx 10^{5.3}$, und intramolekulare Abspaltung herrscht vor. Selbst für weniger begünstigte intramolekulare H-Übergänge, wie für den Transport eines primären H um einen Fünfring, hat dieses Verhältnis Werte der Größenordnung 10^2 .

Experimentell wurde wiederholt nachgewiesen^[4, 18, 51, 72-80], daß diese Isomerisierung einer der wesentlichen

[69] M. Shanin u. K. O. Kutsche, J. phys. Chem. 65, 189 (1961); Canad. J. Chem. 39, 73 (1961).

[70] I. P. Fisher u. C. F. H. Tipper, Nature (London) 195, 489 (1962); Trans. Faraday Soc. 59, 1163, 1174 (1963).

[71] C. F. Cullis u. E. Fersht, Combust. and Flame 7, 353 (1963).

[72] A. Fish, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 243 (1964).

[73] C. F. Cullis, F. R. F. Hardy u. D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 251, 265 (1959).

[74] J. H. Jones u. M. R. Fenske, Ind. Engng. Chem. 51, 262 (1959).

[75] J. H. Jones, H. D. Allendorf, D. G. Hutton u. M. R. Fenske, J. chem. Engng. Data 6, 620 (1961).

[76] A. P. Zeelenberg u. A. F. Bickel, J. chem. Soc. (London) 1961, 4014.

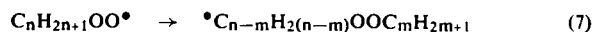
[77] A. P. Zeelenberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 720 (1962).

[78] A. P. Zeelenberg u. H. W. de Bruijn, Combust. and Flame 9, 281 (1965).

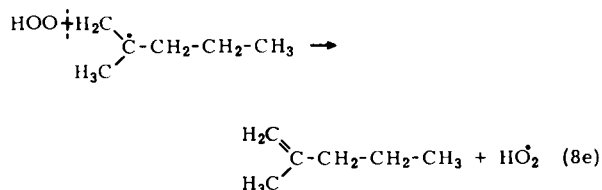
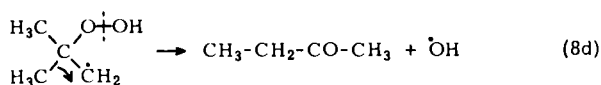
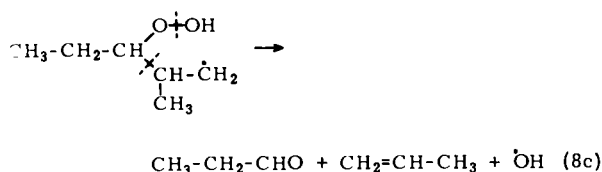
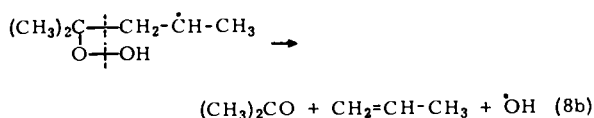
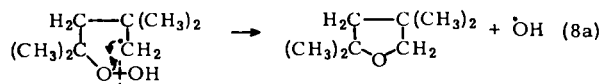
[79] C. F. Cullis, A. Fish u. D. L. Trimm, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 273, 427 (1963).

[80] V. E. Schroeder, G. Ohlmann u. E. Leibnitz, Z. physik. Chem. (Leipzig), 225, 175 (1964).

Schritte bei der Kettenfortpflanzung ist. In ähnlicher Weise, doch seltener, trägt ein Alkylgruppen-Übergang zur Isomerisierung bei (Reaktion (7)) [51, 72, 77, 78].



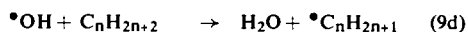
Das nach Gl. (6) erzeugte Hydroperoxyalkyl-Radikal kann verschiedenartig zerfallen oder mit Sauerstoff weiter reagieren. Die Zersetzungsmöglichkeiten solcher Radikale wurden bereits früher gezeigt [51, 72]; hier sollen nur einige Beispiele angeführt werden (Reaktionen (8a)–(8c)).



Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die Hauptzersetzungsprodukte der Hydroperoxyalkyl-Radikale Carbonylverbindungen, Alkene und O-Heterocyclen (Oxirane, Oxetane, Tetrahydrofurane und Tetrahydropyrane) sind. Da ferner die O–O-Bindung die schwächste Stelle im zerfallenden Radikal ist, entsteht bevorzugt (doch nicht ausnahmslos) das Hydroxyl-Radikal. Die entsprechende Aufspaltung der nach (7) gebildeten Alkylperoxyalkyl-Radikale liefert Alkoxy-Radikale (und letztlich Alkohole).

Das Hydroxyl-Radikal reagiert mit einem Kohlenwasserstoffmolekül unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Wasserbildung sowie Regeneration eines Alkyl-Radikals, womit die primäre Reaktionskette abgeschlossen ist. Dieser Abspaltungsprozeß hat eine niedrige Aktivierungsenergie (1–2 kcal/mol) [81]; der Angriff von $\bullet OH$ auf ein Brennstoffmolekül ist deshalb viel weniger selektiv als der von RO_2^\bullet oder HO_2^\bullet . Wenn $\bullet OH$ die vorherrschende Komponente bei der Ketten-Fortpflanzung ist, dominiert die Bildung tertiärer Alkyl-Radikale nicht mehr, und es entstehen Folge-

produkte jedes möglichen, aus dem Brennstoff ableitbaren Alkyl-Radikals in entsprechendem Verhältnis. In den Oxidationsbereichen, in denen die Alkylperoxy-Radikale bevorzugt isomerisieren, in denen sich die dabei gebildeten Hydroperoxyalkyl-Radikale leicht zersetzen, läßt sich der primäre lineare Kettenprozeß wie folgt formulieren:

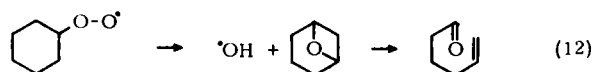
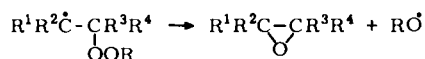
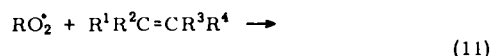


Die weitere Oxidation der Hydroperoxyalkyl-Radikale (Reaktion (10)) konkurriert mit deren Zerfall und erhält bei α -Hydroperoxyalkyl-Radikalen [51] eine besondere Bedeutung. Das nach



entstehende Hydroperoxyalkylperoxy-Radikal vermag aus einem Brennstoffmolekül unter Bildung von Dihydroperoxiden ein Wasserstoffatom abzuspalten, wodurch die Reaktionskette linear fortgesetzt wird, oder es kann sich zersetzen, was zur Kettenverzweigung führt. Die Erzeugung von Dihydroperoxiden durch intramolekularen H-Übergang wird aus Untersuchungen [14, 82] wahrscheinlich, bei denen eine Verbindung (HBr) mit leicht abspaltbarem Wasserstoff dem System zugegeben wurde. Unter diesen Bedingungen konkurriert der intermolekulare H-Transfer mit intramolekularen H-Übergängen, und es bilden sich nur Monohydroperoxide, nicht aber Dihydroperoxide.

Alkylperoxy-Radikale isomerisieren bei der Gasphasen-Oxidation jedoch nicht ausschließlich. Bei Anwesenheit von Alkenen entstehen noch Oxirane (Gl. (11)), und, wie gezeigt wurde [71, 78], kann RO_2^\bullet auch ohne vorangehende Isomerisierung zerfallen (12).



Jeder einzelne dieser Schritte führt ebenfalls zur Fortpflanzung der Reaktionskette.

Bei höheren Temperaturen, bei denen sich Alkyl-Radikale vorzugsweise mit Sauerstoff unter Bildung eines Olefins und eines HO_2^\bullet -Radikals umsetzen, müssen einige Reaktionen von HO_2^\bullet an der Ergänzung der Primärkette beteiligt sein. Dieses Radikal spaltet von einem Alkan ein Wasserstoffatom ab und erzeugt Wasserstoffperoxid (Reaktion (13)).

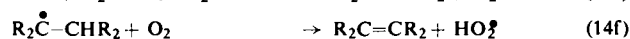
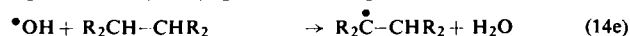
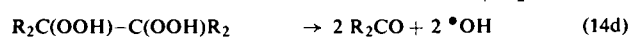
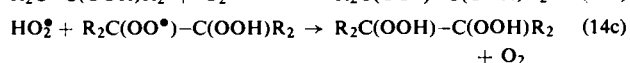
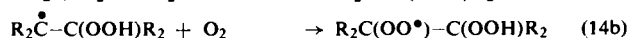
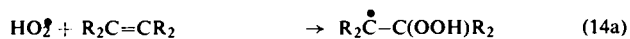


[81] T. Berces u. A. F. Trotman-Dickenson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4281.

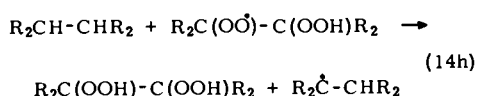
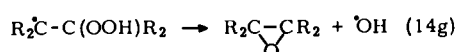
[82] L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan, A. B. Nalbandyan u. N. N. Semenov, Ž. fiz. Chim. 34, 562 (1960).

Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion wurde experimentell noch nicht genau ermittelt, sie liegt aber wahrscheinlich^[10,83] zwischen 6 und 14 kcal/mol. Der Angriff von HO₂[•] auf RH ist darum selektiver als der Angriff von [•]OH, und die Selektivität sollte mit steigender Temperatur zunehmen, wenn (13) dann stärkeren Einfluß gewinnt.

Es ist jedoch festgestellt worden^[83], daß die Reaktion von HO₂[•] mit Alkenen (die sich im gleichen Stadium der Ketten-Fortpflanzung bilden wie HO₂[•]) unter Bildung von α-Hydroperoxyalkyl-Radikalen so rasch abläuft, daß sie zur Hauptreaktion dieses Radikals für die Fortpflanzung der Reaktionskette zwischen 300 und 400 °C wird. Folgender Ketten-Zyklus wurde vorgeschlagen^[83]:



Hierin ist wiederum [•]OH die wirksame Angriffskomponente, und die Oxidation verläuft unselektiv. Es scheint jedoch, daß (14c) genaugenommen als eine Kettenabbruchreaktion und (14d) als Verzweigungsschritt anzusehen ist. Unter dieser Voraussetzung repräsentieren die Reaktionen (14a)–(14f) nicht einen Ketten-Fortpflanzungsprozeß, sondern lediglich einen langsam ablaufenden Mechanismus für die Umwandlung von HO₂[•] in [•]OH. Ein echter Fortpflanzungsprozeß würde sich ergeben, wenn man (14g) an die Stelle von (14b)–(14d) treten läßt, oder wenn (14h) die Teilschritte (14c)–(14e) ersetzt.



In diesem Falle erhält man Schemata, die dem Fortpflanzungsschema unter Einschluß der Alkylperoxyl-Radikalisomerisierung ähneln, nur daß die beteiligten Hydroperoxyalkyl-Radikale notwendigerweise die Hydroperoxy-Gruppe und das ungepaarte Elektron an benachbarten Kohlenstoffatomen tragen.

3.1.3. Entartete Verzweigung

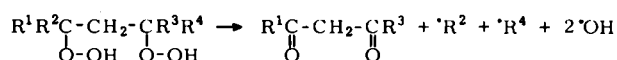
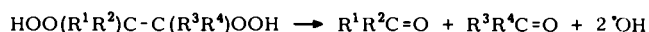
Einzelne Verbindungstypen aus der eben diskutierten Phase der Kettenfortpflanzung können eine entartete Kettenverzweigung hervorrufen. Zwei Arten von Verzweigungsreaktionen sind möglich: Die erste umfaßt nur nichtradikalische Reaktanten (einschließlich molekularen Sauerstoffs), die zweite schließt auch Radikale mit ein. Die letztgenannte Reaktionsgruppe hat niedrigere Aktivierungsenergien als die erste und ist wahr-

[83] J. H. Knox, Combust. and Flame 9, 297 (1965).

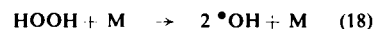
scheinlich nur bei schnellen Reaktionen bedeutsam. Die Peroxid-Pyrolyse wird häufig als eine zur entarteten Verzweigung führende Reaktion bei der Oxidation von Alkanen angesehen. Monohydroperoxide zerfallen unter Bildung eines Alkoxy- und eines Hydroxyl-Radikals (Reaktion (15)); die Aktivierungsener-



gien liegen bei 35–40 kcal/mol (z. B. für t-Butyl-hydroperoxid^[84] 37,8 ± 0,7 kcal/mol). Dihydroperoxide zersetzen sich analog durch Homolyse beider O–O-Bindungen. Bei α-Dihydroperoxiden wird diese Aufspaltung von der einer C–C-Bindung begleitet, was zu zwei Carbonyl-Verbindungen und zwei OH-Radikalen führt (Reaktion (16)), wogegen β-, γ- oder δ-Hydroperoxide zu Dicarbonyl-Verbindungen abgebaut werden (Reaktion (17)).



Wasserstoffperoxid zersetzt sich unter Mitwirkung eines Promotors (Reaktion (18)) mit einer Aktivierungsenergie von 45 kcal/mol^[85].



Dieser Verzweigungsprozeß ist deshalb möglicherweise bei etwas höheren Temperaturen als für die Zersetzung organischer Peroxide erforderlich sind, von Bedeutung.

Molekularer Sauerstoff greift metastabile Produkte mit schwachen C–H-Bindungen wesentlich schneller als Alkane (beim Start) an; solche Reaktionen führen daher zu entarteter Kettenverzweigung. Das beste Beispiel dafür bieten Aldehyde (Reaktion (19))^[58–60].



Für Formaldehyd beträgt die Aktivierungsenergie dieser Reaktion 32 kcal/mol, wogegen sie für Acetaldehyd^[86] bis auf 14 kcal/mol abnehmen kann. Höhere Aldehyde, einschließlich verzweigter und ungesättigter Aldehyde, sind im allgemeinen weniger reaktiv als Acetaldehyd^[87].

Die Peroxid-Pyrolyse und die Aldehyd-Oxidation sind die beiden fundiertesten Beispiele für entartete Verzweigung bei der Oxidation von Alkanen. Verzweigungsreaktionen unter Beteiligung freier Radikale als Reaktanten haben bisher weniger Beachtung gefunden, doch wurde kürzlich entdeckt, daß derartige Reaktionen eine beachtliche Rolle spielen können.

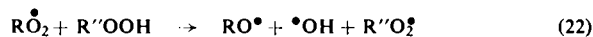
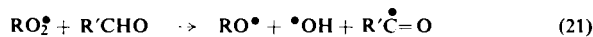
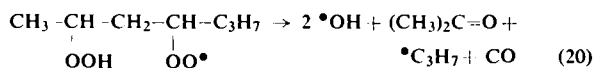
[84] A. D. Kirk u. J. H. Knox, Trans. Faraday Soc. 56, 1296 (1960).

[85] D. E. Hoare, J. B. Protheroe u. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 55, 548 (1959).

[86] C. A. McDowall u. J. H. Thomas, J. chem. Soc. (London) 1949, 2208, 2217; 1950, 1462.

[87] K. C. Salooja, Combust. and Flame 9, 373 (1965).

Zum Beispiel kann sich das bei der Oxidation von Heptan^[14] entstehende Hydroperoxyheptylperoxyl-Radikal so rasch zersetzen (Reaktion (20)), daß eine Konkurrenz mit der unter Bildung eines Dihydroperoxids verlaufenden Wasserstoff-Abspaltung eintritt. Auch die Reaktionen freier Radikale mit Molekülen (Reaktion (21) und (22)) können zur Verzweigung führen.

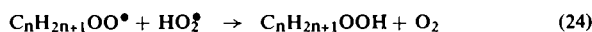
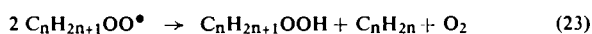


Zwischen solchen Reaktionen und der bei der Zweiprodukte-Erklärung kalter Flammen diskutierten Gleichung $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{B} + 2 \text{Y}$ (Abschn. 2.7) besteht eine wichtige Analogie.

3.1.4. Kettenabbruch

Für den Kettenabbruch gibt es zwei Wege. Die Radikale können in der Gasphase entweder miteinander reagieren und so für die Kettenfortpflanzung ausscheiden, oder sie können zu den Gefäßwandungen diffundieren, wo sie eingefangen oder zu inaktiven Produkten umgewandelt werden. Während der langsamen Verbrennung sind die Radikalkonzentrationen gering; homogene Kettenabbruchvorgänge, deren Geschwindigkeit proportional dem Produkt von zwei Radikalkonzentrationen ist, verlaufen aus diesem Grunde langsam, und heterogene Abbruchreaktionen dominieren. Bei höheren Radikalkonzentrationen (wie sie beispielsweise für nicht-isotherme Oxidationsvorgänge charakteristisch sind) können auch homogene Abbruchreaktionen durch Disproportionierung von relativ langlebigen Radikalen wie $\text{RO}_2\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ bedeutsam werden. Die Untersuchung der Oberflächeneinflüsse auf die Kinetik der Gesamtreaktion gibt einen Einblick in die Natur des Kettenabbruchs.

Die wichtigsten homogenen Abbruchreaktionen bei der Alkan-Oxidation in der Gasphase sind

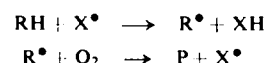


Beim heterogenen Kettenabbruch diffundieren die Kettenträger und Verzweigungsagentien (z. B. $\text{HO}_2\cdot$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OO}\cdot$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OOH}$, $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , ROOH) an die Gefäßwandungen und zersetzen sich dort. Diese Vorgänge können entweder durch die Wirksamkeit der Wandreaktion (kinetisch-kontrolliert) oder durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen zu den Wandungen (diffusionskontrolliert) gesteuert werden^[10, 12].

3.2. Wirksame Schritte im Kaltflammen-Bereich

Im Temperaturbereich der Kaltflammen-Entstehung (250–400 °C) sind beide Reaktionsweisen der Alkyl-Radikale mit Sauerstoff für die Fortpflanzung der

Reaktionskette in Betracht zu ziehen. Wird der primäre Reaktionszyklus durch die allgemeinen Gleichungen



repräsentiert, dann folgt aus der besonders geringen Selektivität der Oxidationsprozesse im Kaltflammen-Bereich, daß die in diesem Gebiet vorherrschende Teilchenart $\text{X}\cdot$ sich offensichtlich von den bei anderen Temperaturen dominierenden unterscheidet und sehr wahrscheinlich mit $\cdot\text{OH}$ identisch ist, während bei anderen Temperaturen $\text{RO}_2\cdot$ - oder $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale die Funktion von $\text{X}\cdot$ übernehmen.

Zwei Fortpflanzungs-Schemata ((9) und (14)) mit $\text{X} = \text{OH}$ wurden schon diskutiert. Ihr Hauptunterschied besteht darin, daß in (14) die Hydroperoxyalkyl-Radikale notwendigerweise α -Hydroperoxyalkyl-Radikale sind, während in (9) sowohl α - als auch β -, γ - und δ -Hydroperoxyalkyl-Radikale gebildet werden. Wenn ausschließlich (14) gilt, dürfen sich als O-Heterocyclen ausschließlich Oxirane bilden. Trifft dagegen (9) zu, können sowohl Oxirane als auch Oxetane, Tetrahydrofurane und Tetrahydropyran entstehen. Letzteres wurde experimentell bestätigt^[33, 51, 72, 88–91].

Der Primärprozeß der Kettenfortpflanzung bei der Kaltflammen-Oxidation von Alkanen wird deshalb wahrscheinlich durch das Schema (9) dargestellt, aber auch die Reaktionsfolgen (14a), (14g), (14e), (14f) und (11) können Anteil an der Oxiran-Bildung haben, und die Folge (14b, 14h, 16) kann zur Erhöhung der Ausbeute an Carbonyl-Verbindungen führen. Eine detaillierte Untersuchung^[51] dieses Reaktionsschemas hat ergeben, daß es im Einklang mit der komplexen Produktverteilung bei der Kaltflammen-Oxidation von 2-Methylpentan steht. Möglicherweise konkurriert die Kette (14a), (14g), (14e), (14f) mit (9), besonders bei der Oxidation niederer Alkane.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Zyklus (9) ist (9b), die Umlagerung des Alkylperoxyl-Radikals. Falls sich die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Umlagerungsmöglichkeiten voneinander unterscheiden, kann diese Reaktion zur Erklärung der komplizierten Abhängigkeit der Eigenschaften kalter Flammen von der Temperatur wie auch zur Deutung der Änderung von Gestalt und Größe des Tieftemperatur-Zünddiagramms als Funktion der Molekülstruktur des Brennstoffs dienen^[3]. Zwei Faktoren, welche die in Frage stehende Aktivierungsenergie beeinflussen, können unterschieden werden: die Stärke der aufgespaltenen C–H-Bindung und die Spannungsenergie des cyclischen Übergangszustandes.

Setzt man den Temperaturbereich, in dem die Ausbeute jedes Einzelprodukts der Kaltflammen-Oxidation von 2-Methylpentan^[51] einen Maximalwert annimmt, in Beziehung mit der Art und Weise der Umlagerung bei der Entstehung dieses Produkts, dann zeigt sich, daß die drei Lappen des Zweistufen-Zündbereichs in Richtung steigender Temperatur vor-

[88] C. F. Cullis, A. Fish, M. Saeed u. D. L. Timm, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 289, 402 (1966).

[89] W. S. Affleck u. A. Fish: Eleventh Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, S. 1003.

[90] H. C. Bailey u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 212, 311 (1952).

[91] G. Kyriacos, H. R. Menapace u. C. E. Boord, Analytic. Chem. 31, 222 (1959).

wiegend mit 1:5-, 1:6- und 1:4-H-Übergängen verbunden sind; daraus geht hervor, daß die Spannungsenergie im Übergangsstadium von ausschlaggebender Bedeutung ist. Ein gegebener H-Übergang kann indessen nicht ausschließlich einem bestimmten Lappen zugeordnet werden. In den beiden niedrigeren Lappen tritt z. B. eine beträchtliche Vermischung von 1:5- und 1:6-H-Übergängen auf.

Die Spannungsenergien bei vier-, fünf-, sechs-, sieben- und achtegliedrigen Cycloalkan-Ringen betragen 26, 6,5, 0,6, 6,5 bzw. 10 kcal/mol. Nimmt man an, daß die Spannungsenergien der cyclischen Übergangszustände vergleichbarer Größe parallele Werte aufweisen, dann sollte der 1:5-H-Übergang in Alkylperoxyl-Radikalen bei der niedrigsten Temperatur stattfinden, gefolgt von 1:6-, 1:4- und schließlich 1:7-H-Übergängen. Die energetischen Voraussetzungen für die Zerfallsreaktionen der dabei entstehenden Hydroperoxyalkyl-Radikale können jedoch die effektive Reihenfolge ändern. Zum Beispiel wohnt der Reaktion (8a), bei der sich ein um zwei Glieder engerer Ring als bei der entsprechenden Reaktion (6) bildet, eine beträchtliche Spannungsenergie inne. Radikale, die durch den leichten 1:5-H-Übergang unter Bildung eines Vierringes entstehen, zerfallen deshalb nur langsam, und dieser Schritt kann geschwindigkeitsbestimmend werden. Die durch 1:6-H-Übergänge entstehenden und einen Fünfring aufweisenden Radikale zersetzen sich dagegen relativ rasch. Derartige Betrachtungen können die „Vermischung“ von 1:5- und 1:6-H-Übergängen in den Lappen L_1 und L_2 des 2-Methylpen'an-Systems erklären und liefern eine Begründung dafür, daß Gesamtreaktionen unter Beteiligung eines 1:6-H-Übergangs im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen ablaufen als diejenigen mit 1:5-Übergängen.

Die Abhängigkeit der Form der Tieftemperatur-Zündhalbinsel von der Molekülstruktur des Brennstoffes läßt sich in chemischer Hinsicht recht gut durch die Zahl der Wasserstoffatome erklären, die über einen Ring gegebener Größe in jedes einzelne Alkylperoxyl-Radikal übergehen, welches sich aus dem Brennstoff-Gerüst ableiten läßt; die Zusammenfassung dieser Vorgänge ergibt ein Bild von den Eigenschaften des Brennstoffs (vgl. Tab. 1). Es ist erforderlich, jedes Alkylperoxyl-Radikal einzeln zu betrachten, weil OH mit dem Brennstoff unselektiv reagiert.

Aus Butan lassen sich z. B. zwei Alkylperoxy(1-Butylperoxyl- und 2-Butylperoxyl-)Radikale ableiten. Im 1-Butylperoxyl-Radikal stehen zwei H-Atome für den 1:4-, zwei für den 1:5- und drei für den 1:6-H-Übergang zur Verfügung. Das 2-Butylperoxyl-Radikal besitzt fünf, drei bzw. keine entsprechenden Wasserstoffatome. Ohne Berücksichtigung energetischer Erfordernisse stehen die Tendenzen von Butan, über 1:4-, 1:5- und 1:6-H-Übergänge zu reagieren, im Verhältnis 7:5:3; seine Zündgrenze sollte deshalb alle drei Lappen aufweisen. Äthan liefert dagegen nur ein Alkylperoxyl-Radikal, und dieses vermag nur durch einen 1:4-H-Übergang zu isomerisieren; in diesem Falle sollte nur ein Lappen vorhanden sein. Ebenso sollte Neopentan nur einen Lappen zeigen, der dem 1:5-H-Übergang entspricht.

Die Voraussagen dieser Theorie werden in Tabelle 1 mit den experimentellen Befunden verglichen, wobei man annimmt, daß die 1:6- und 1:5-H-Übergänge den Lappen L_1 und L_2 entsprechen und daß der 1:4-gemeinsam mit 1:n-H-Übergängen ($n > 6$) für den L_3 -Lappen verantwortlich ist. Die mit steigendem Molekulargewicht eines n-Alkans zunehmende Anzahl sowie die Lage der Lappen und die „unvollständigen“ Diagramme von Isobutan und Neopentan werden korrekt vorhergesagt; für 3-Methylpentan fordert die Theorie jedoch mehr Lappen als gefunden wurden.

2,3-Dimethylbutan ist ein besonders interessanter Fall. Eine Isomerisierung von Alkylperoxyl-Radikalen ist durch 1:6-,

1:5- und 1:4-H-Übergänge möglich, aber es bleibt zweifelhaft, welches Radikal entsteht. Ein aus diesem Brennstoff abgeleitetes Alkyl-Radikal hat notwendigerweise ein tertiär-gebundenes Wasserstoffatom in α -Stellung zum ungepaarten Elektron. Die Abspaltung dieses H-Atoms durch Sauerstoff (Reaktion (3)) erfolgt leicht und kann mit der Sauerstoff-Addition erfolgreich konkurrieren. Unter dieser Voraussetzung sollte der Tieftemperatur-Zündbereich von 2,3-Dimethylbutan entweder gar nicht existieren oder aber sehr klein sein; das wurde auch experimentell bestätigt.

Cyclische Kohlenwasserstoffe haben wahrscheinlich infolge der unter hoher Spannung stehenden stark gespannten Konfiguration des zur Umlagerung des Alkylperoxyl-Radikals notwendigen Übergangskomplexes „unvollständige“ Diagramme. Bei der Oxidation von Cyclohexan tritt ein zu 5-Hexen-1-al^[78] führender 1:5-H-Übergang auf, während die 1:6- und 1:4-H-Übergänge relativ unbedeutend sind. Cyclopentylperoxyl-Radikale isomerisieren nur sehr schwer. In Tabelle 1 wurden die aus solchen Gründen auszuschließenden Isomerisierungsreaktionen von Cycloalkylperoxyl-Radikalen in Klammern gesetzt und bei der Vorhersage für das Auftreten von Lappen nicht berücksichtigt.

Die Theorie der Alkylperoxyl-Radikalumlagerung beschreibt also recht gut sowohl die Produkte kalter Alkan-Flammen als auch die Abhängigkeit der Feinstruktur des Zweistufen-Zündbereichs von der Molekülgröße und Struktur des Brennstoffs. Ebenso läßt sich die Änderung der Oxidationscharakteristika von Ketonen und Estern mit der Molekülstruktur aufgrund dieser Theorie verstehen^[92].

An den Verzweigungsreaktionen im Kaltflammen-Gebiet ist sowohl die Pyrolyse peroxidischer Verbindungen als auch die Aldehydoxidation beteiligt (vgl. Abschn. 2.5. und 2.6.).

Die kalten Flammen von Butanon^[55] und Cyclohexan^[15] wurden z. B. als pyrolytische Explosion akkumulierter Peroxide angesehen, während andere Autoren^[60] solche Vorgänge als kalte Aldehyd-Flammen interpretieren. Die mögliche Rolle, die Peroxiden und Aldehyden bei der Zweiprodukte-Erklärung der Entstehung kalter Flammen zukommt, hängt davon ab, ob die Verbindungen sich ineinander umwandeln lassen. Verzweigungsreaktionen aufgrund der homogenen Zersetzung von Peroxid/Aldehyd-Additionsverbindungen können an der Umwandlung ebenso beteiligt sein wie Radikalreaktionen, z. B. (20), (21) und (22).

Die wahrscheinlichen mechanistischen Gründe für die temperaturabhängigen Geschwindigkeits- und Selektivitätsänderungen bei der Gasphasen-Oxidation von Alkanen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Bei niedrigen Temperaturen reagieren Alkyl-Radikale mit Sauerstoff unter Bildung von Alkylperoxyl-Radikalen, die ihrerseits Brennstoffmoleküle selektiv angreifen, wobei Hydroperoxide entstehen. Verzweigungseffekte ergeben sich aus der Pyrolyse der Hydroperoxide. Wenn die Temperatur steigt, ändert sich die Reaktionsweise der Alkylperoxyl-Radikale, und das ist der Hauptgrund für die Entstehung kalter Flammen. Homogene Isomerisierungsreaktionen, die zu Hydroperoxyalkyl-Radikalen führen, herrschen vor; die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Reaktionen können für die Feinstruktur der Kaltflammen-Region verantwortlich sein. Wenn sich die Hydroperoxyalkyl-Radikale direkt oder nach weiterer Zugabe von Sauerstoff zersetzen, entstehen zahlreiche

[92] D. E. Hoare, T. M. Li u. A. D. Walsh: Eleventh Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, S. 879.

stabile und mäßig stabile Produkte sowie das OH-Radikal als dominierendes Agens für die Kettenfortpflanzung; das Brennstoffmolekül wird rasch und unselektiv angegriffen. Die Reaktionskette verzweigt sich durch Reaktionen der Aldehyde, Hydroperoxide und Dihydroperoxide. Die Existenz einer oberen Temperaturgrenze für kalte Flammen ist wahrscheinlich eine Folge der sich ändernden Reaktionsweise zwischen Alkyl-Radikalen und Sauerstoff; mit zunehmender Temperatur gehen Additionsreaktionen in Abspaltungsreaktionen über. Bei Temperaturen oberhalb des Kaltflammen-Bereiches setzen wahrscheinlich Hydroperoxyl-Radikale die Reaktionskette fort, wobei Wasserstoffperoxid entsteht; dies führt zu einer Selektivitätserhöhung und zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Kettenverzweigung ergibt sich hier wahrscheinlich aus der homogenen Zersetzung des entstandenen Wasserstoffperoxids.

4. Kalte Flammen und Verbrennungsvorgänge in Motoren

Die Eigenschaften der Kohlenwasserstoff-Brennstoffe im Selbstentzündungsbereich (> 15 atm und $> 400^\circ\text{C}$) sind für das Verständnis anomaler Verbrennungsercheinungen in Verbrennungsmotoren von großer Bedeutung. Die Selbstentzündung des Endgases wird vielfach für das Klopfen wie auch für das „Dieseln“ (run-on) von Benzinmotoren verantwortlich gemacht^[93 bis 95]. Bei Dieselmotoren wiederum wird der Normalbetrieb der Maschine durch die Länge des Zündver-

zugs und durch die Art der Wärmeabgabe während des Zündvorganges kontrolliert. Zwischen der Klopfneigung eines reinen Kohlenwasserstoffs und seinem Tieftemperatur-Zünddiagramm besteht eine enge, qualitative Beziehung^[13, 72]. Daraus würde folgen, daß der Zweistufen-Zündprozeß auch noch bei Drucken, die weit in die Zündzone hineinreichen, aufrechterhalten wird. Neue experimentelle Arbeiten haben dies bestätigt.

Bei einer Drucksteigerung von 1 atm auf ca. 15 atm wird die Zündverzögerung um einen Faktor 10^{-3} – 10^{-4} reduziert, und dennoch wird die allgemeine Form der Zündgrenze im Aussehen der Kurven gleicher Zündverzögerung (isolag curves) bei hohem Druck reflektiert^[96]. Die „Feinstruktur“ der Tieftemperatur-Zündgrenze geht dabei verloren (Abb. 8a). Durch Unterteilen der Gesamtverzögerungszeit für die Zündung einer stöchiometrischen Mischung von 60% Isooctan und 40% Heptan mit Luft bei hohem Druck in die Einzelkomponenten τ_{cf} und τ_{hf} , sowie durch Extrapolation der p/T-Orte der Bedingungen $\tau_{hf} = 0$, $\tau_{total} = \text{Minimum}$ und $\tau_{hf} = \text{Maximum}$ auf die für die Zündgrenze charakteristischen Drücke und Temperaturen erhält man Kurven, die sogar die Feinstruktur der Zündgrenze widerspiegeln (Abb. 8b und 8c). Die Beziehung zwischen der Zweistufen-Zündung bei niedrigen Drucken einerseits und unter Motorbedingungen andererseits zeigt sich auch in den Indices n und m der Gleichungen

$$\tau_{cf} = k' p_0^{-n} + c' \quad (\text{Seite 58})$$

und

$$\Delta p_{cf} = k p_0^m \quad (\text{Seite 57})$$

welche die Abhängigkeit der Induktionsperiode und des Druckanstiegs vom Anfangsdruck wiedergeben. Für kalte 2-Methylpentan-Flammen ähnelt der n-Wert bei Drucken, die in Verbrennungsmotoren auftreten (10–50 atm), dem Minimalwert von n an der Zündgrenze^[18]; die Übereinstimmung

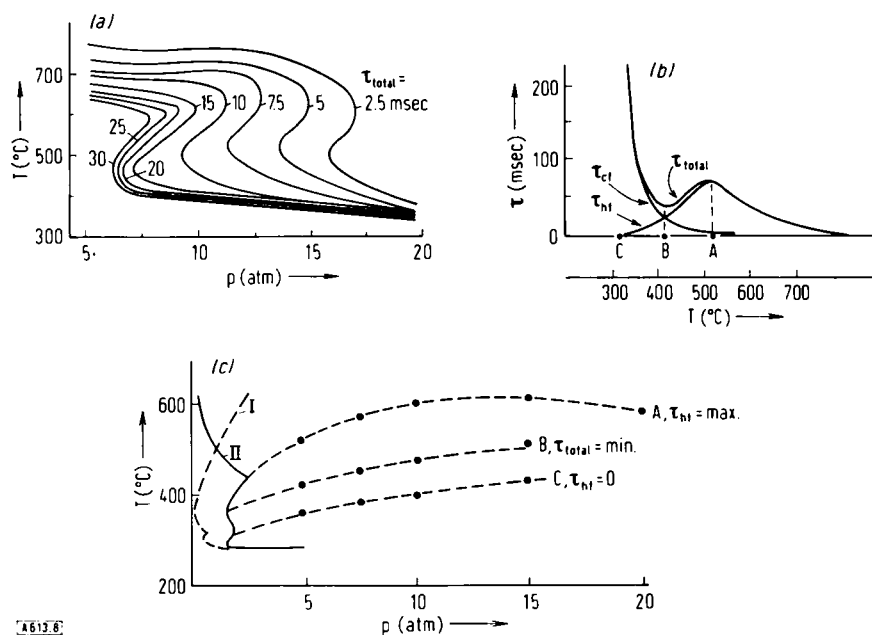


Abb. 8. Zündung einer stöchiometrischen Mischung aus 40% Heptan und 60% Isooctan mit Luft bei hohem Druck:

(a) Kurven gleicher Zündverzögerung (Isolag curves), (b) Temperaturabhängigkeit der Zweistufen-Induktionsperiode bei $p_0 = 5$ atm, (c) Extrapolation der Wendepunkte von τ auf die Zünd-Grenzbedingungen^[96]. I – Kaltflammen-Grenze; II – Zündgrenze.

[93] L. S. Echols, V. E. Yust u. J. L. Bame: Proc. Fifth World Petroleum Congress. World Petroleum Congress, New York 1959, Section 6, S. 159.

[94] W. W. Haskell u. J. L. Bame, Soc. Automotive Engineers Mid-year Meeting, Chicago 1965, paper 650506.

[95] W. S. Affleck u. A. Fish, Combust. and Flame, im Druck.

von m unter diesen beiden völlig unterschiedlichen Bedingungen ist bemerkenswert (Abb. 3).

Eine sehr überzeugende Demonstration der Ähnlichkeit zwischen der Zweistufen-Zündung bei niedrigen Drucken und der unter Motorbedingungen ergibt sich aus der Analyse der chemischen Produkte des jeweiligen Kaltflammen-Stadiums^[18].

Die kalten Flammen von 2-Methylpentan wurden bei zwei sehr unterschiedlichen Bedingungen erzeugt: Die Niederdruck-Experimente wurden in einem konventionellen Pyrex-Reaktor, die Hochdruckversuche in einer Schnellkompressionsmaschine durchgeführt. Das Reaktantenverhältnis variierte bis zum 15-fachen Überschuß einer Komponente.

Im effektiven Radius (ausgedrückt in mittleren freien Weglängen) unterschieden sich die beiden Reaktoren um einen Faktor von 100, der Druckunterschied war von der Größenordnung $5 \cdot 10^2$, und die gemessene Induktionsperiode differierte um einen Faktor 10^4 . Ungeachtet dieser großen Unterschiede sind sich die chemischen Produkte des ersten Stadiums der Zweistufen-Zündung in beiden Bereichen so ähnlich, daß es kaum Zweifel über das Vorliegen eines gemeinsamen Phänomens gibt (von 42 organischen Verbindungen sind nicht weniger als 39 beiden Verbrennungsbereichen gemeinsam). Die Kaltflammen-Produkte der Oxidation von 2-Methylpentan bei hohen Drucken enthalten beträchtliche Mengen Dimethyltetrahydrofurane, deren Gegenwart auf eine Alkylperoxyl-Radikaliserisierung schließen läßt. Die sehr kleine Oberfläche (Reaktionsradius ca. 10^6 mittlere freie Weglängen) und die kurze Reaktionszeit (ca. 10^{-3} sec) zeigen, daß der Isomerisierungsprozeß nicht eine unbedeutende Wandreaktion ist (wie vorgeschlagen worden war^[11,83]), sondern eine zur Fortpflanzung der Reaktionskette fähige homogene Reaktion. Die Hochdruck-Experimente wurden unter Verwendung eines Versuchsmotors (Ricardo E 6) fort-

[96] A. N. Voinov, D. I. Skorodelov u. F. P. Sokolov, Kinetika i Kataliz 5, 388 (1964).

gesetzt und erweitert^[18]; wiederum waren die Reaktionsprodukte ähnlich.

Diese Übereinstimmung ist nicht an den Brennstoff 2-Methylpentan gebunden. Die Vorflammen-Reaktionsprodukte von Isooctan im Motor enthalten große Mengen 2,2,4,4-Tetramethyltetrahydrofuran und 2-tert.-Butyl-3-methyloxetan^[97]. Diese Ringäther entstehen auch im Verlaufe der funkengezündeten Verbrennung von Isooctan im Motor^[98] zusammen mit 2-Isopropyl-3,3-dimethyloxetan und 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyloxiran als Endprodukte der langsamen Oxidation; kleinere Mengen dieser Produkte überleben sogar den Durchgang der Flamme^[99,100].

Die Relation zwischen dem Klopfverhalten eines Brennstoffs und dessen Tieftemperatur-Zünddiagramm überrascht kaum, denn dieselben chemischen Vorgänge, welche das Diagramm bestimmen, treten in den frühen Stadien des zum Klopfen führenden Selbstentzündungsprozesses auf. Deshalb konnte auch eine ganze Reihe wechselseitiger Beziehungen zwischen der Molekülstruktur eines Brennstoffs, der Tendenz zur Bildung der daraus ableitbaren Alkylperoxyl-Radikale und deren Isomerisierung, der Form und Größe seines Tieftemperatur-Zünddiagramms sowie seiner Oktanzahl hergestellt werden.

Eingegangen am 23. März 1967 [A 613]
Übersetzt von Dr. D. Ertel, Karlsruhe

[97] J. B. Maynard, C. E. Legate u. L. B. Graiff, Combust. and Flame 11, 155 (1967).

[98] M. Alperstein u. R. L. Bradow, Soc. Automotive Engineers Mid-year Meeting, Detroit 1966, paper 660410.

[99] M. Alperstein u. R. L. Bradow, Soc. Automotive Engineers Fuels and Lubricants Meeting, Houston 1966, paper 660781.

[100] R. L. Bradow u. M. Alperstein, Combust. and Flame 11, 26 (1967).

Die Photolyse aromatischer Jodverbindungen

VON R. K. SHARMA UND N. KHARASCH [*]

Durch Photolyse von Jodaromaten sind Biphenyl- und Phenanthren-Derivate sowie Elementorgano-Verbindungen zugänglich. Ringschlußreaktionen ermöglichen die Umwandlung von o-Terphenyl in Triphenylen und von Benzaniliden in Phenanthridone. Bei der Photolyse von 1,2-Dijodbenzol in Lösung wurde Dehydrobenzol nachgewiesen. Zahlreiche freie Radikale sind durch die Photolyse substituierter aromatischer oder verwandter Jodverbindungen wie CH_3J , JCN, JCH_2COOH , $\text{RC}\equiv\text{CJ}$ zugänglich. Auch aromatische Bromverbindungen lassen sich leicht photolysieren. Photochemisch ausgelöste Reaktionen gestatten den Austausch von Jod gegen ^{131}J , H, D, Cl oder Br.

1. Einleitung

Daß sich aromatische Jodverbindungen bei Belichtung zersetzen können, ist seit längerer Zeit bekannt^[1]; vor allem Bryce-Smith und Mitarbeiter wiesen freie Radikale bei der Bestrahlung dieser Verbindungen

[*] Dr. R. K. Sharma und Prof. Dr. N. Kharasch
Department of Chemistry, University of Southern California
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

[1] A. Job u. G. Emschwiller, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 179, 52 (1924); G. Z. Razuvaev u. M. A. Shubenko, Ž. obšč. Chim. 21, 1974 (1951); O. P. Semenova u. G. S. Tshiknnou, J. phys. Chem.

nach. Die photolytische Dissoziation ist aber erst in den letzten Jahren für Synthesen benutzt worden. Wir referieren hier neuere Arbeiten über die Photolyse aromatischer und anderer Jodverbindungen (JCN, JCH_2COOH , CH_3J usw.) sowie ausgewählter aromatischer Bromverbindungen. Dabei werden wir auch auf den Mechanismus der Photolyse zu sprechen kommen.

(USSR) 18, 311 (1944); Chem. Abstr. 39, 3206 (1945); M. Badoche, Bull. Soc. chim. France 9, 393 (1942); Chem. Abstr. 37, 4970 (1943); N. A. Prilezhayeva, Ž. fiz. Chim. 30, 1044 (1956).