

Typ des Pseudocyanins). Alle Sensibilisatoren aus der Klasse der Cyaninfarbstoffe geben Sensibilisierungen erster Art, während das Auftreten der zweiten Art zwar sehr verbreitet zu sein scheint, aber doch nicht ganz allgemein nachgewiesen ist. Das liegt daran, daß nicht nur ein in weitem Umfang abgestufter und in seinen Einzelheiten noch unerforschter Einfluß der Farbstoffkonstitution wirksam wird, sondern daß auch häufig einschränkende Bedingungen bei der Anfärbung des Halogensilbers eingehalten werden müssen. In diesem Sinne ist die Konzentration des Sensibilisators wichtig, ebenso die Anfärbedauer, die Halogenionenkonzentration der Emulsion und vor allem eine zweckentsprechende Zusammensetzung und „Formierung“ des Adsorbens.

Die schon durch ihre Lichtabsorption auffallenden Mischpolymerisate verhalten sich auch in der Sensibilisierung wie neue Einheiten; das Sensibilisierungsmaximum liegt dementsprechend zwischen denen der Komponenten an einer Stelle, welche von deren Mischungsverhältnis abhängt.

Der Verlauf der Gesamtfarbenempfindlichkeit (gemessen z. B. hinter Gelbfilter) gestattet eine Unterscheidung zwischen Sensibilisierung erster und zweiter Art nicht mehr. Die Farbenempfindlichkeit steigt kontinuierlich mit steigender Anfärbung des Halogensilbers. Eine Sättigung tritt selten auf, meist jedoch ein Maximum, u. zw. schon bei Farbstoffkonzentrationen, die weit unterhalb der Sättigung der Adsorption liegen. Ein zweiter Anstieg der Sensibilisierung findet nicht statt.

## Die photochemischen Reaktionen der Halogene mit aliphatischen Kohlenstoffverbindungen II.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. HANS-JOACHIM SCHUMACHER, Inst. f. physikal. Chemie, Frankfurt a. M.

In einer früheren Arbeit (I) war ausgeführt worden, daß sich die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Kohlenstoffverbindungen durch allgemein gültige Reaktionsschemata darstellen lassen. Auf Grund einer Anzahl quantitativ durchgeführter reaktionskinetischer Untersuchungen entsprechender Reaktionen war gezeigt worden, daß die Hauptreaktionen der verschiedenen Reaktionstypen stets die gleichen waren, und daß lediglich die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen in den einzelnen Fällen häufig voneinander abweichen. Hierdurch werden die verschiedenen großen Quantenausbeuten und die häufig voneinander abweichenden Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Reaktionen bedingt.

Es war zwischen folgenden Reaktionstypen<sup>2)</sup> unterschieden worden:

I. Die Überführung einer C—H- in eine C—Hal-Bindung (Substitution) bzw. die Überführung einer Halogen, C—Hal-, in eine andere Halogen, C—Hal'-Bindung;

II. Die Überführung einer C=C-Doppelbindung in die entsprechende gesättigte Halogenverbindung (Addition) und

III. Die Überführung einer C≡C-Dreifachbindung in eine entsprechende Doppelbindung (C=C).

Hal Hal

In allen Fällen bestand die Primärreaktion in einer durch das absorbierte Licht hervorgerufenen Dissoziation der Halogenmoleküle in Atome, die je nach den Wellenlängen entweder spontan oder nach Stoß mit einem zweiten beliebigen Molekül erfolgt. Im ersteren Falle ist eins der Halogenatome angeregt. Bevor es zur Reaktion gelangt, wird es jedoch i. allg. durch Stoß mit anderen Molekülen seine Anregungsenergie verloren haben, so daß es nicht notwendig ist, zwischen den beiden primär gebildeten Halogenatomen hinsichtlich des Reaktionsvermögens zu unterscheiden.

Die 2. Reaktion bestand in der Reaktion des Halogenatoms mit der betreffenden Kohlenstoffverbindung. Es bildet sich hierbei stets ein Radikal mit 3wertigem Kohlenstoff. Im Falle des Reaktionstypus I handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, bei der neben dem Radikal der betreffende Halogenwasserstoff bzw. die gemischte Halogen-

verbindung Hal-Hal' entsteht. Bei den Reaktionstypen II und III lagert sich das Halogenatom direkt an die Doppel- bzw. Dreifachbindung an.

Die 3. Reaktion ist die des Radikals mit einem Halogenmolekül. Es ist dies eine Austauschreaktion, bei der unter Rückbildung eines Halogenatoms, das die Kette fortführt, das Endprodukt entsteht.

Hieran schließen sich, je nach der Art der Halogene, bisweilen Rückreaktionen der Radikale und Atome mit den gebildeten Produkten und in jedem Falle die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen an.

Voraussetzung für den Reaktionsablauf, wie er geschildert wurde, ist völlige Abwesenheit von Sauerstoff. Anwesender Sauerstoff hemmt die Halogenierung — wenigstens immer dann, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt —, während gleichzeitig in vielen Fällen eine sensibilisierte Oxidation der Kohlenstoffverbindung auftritt. Der Einfluß des Sauerstoffs ist bedingt durch die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung des Sauerstoffs an das Radikal.

Im folgenden sollen nun zusammenfassend die Fortschritte geschildert werden, die in den letzten Jahren bei der Untersuchung derartiger Reaktionen erzielt wurden.

Eingeg. 1. Juli 1940. [A. 73.]

verbindung Hal-Hal' entsteht. Bei den Reaktionstypen II und III lagert sich das Halogenatom direkt an die Doppel- bzw. Dreifachbindung an.

Die 3. Reaktion ist die des Radikals mit einem Halogenmolekül. Es ist dies eine Austauschreaktion, bei der unter Rückbildung eines Halogenatoms, das die Kette fortführt, das Endprodukt entsteht.

Hieran schließen sich, je nach der Art der Halogene, bisweilen Rückreaktionen der Radikale und Atome mit den gebildeten Produkten und in jedem Falle die den Kettenabbruch bedingenden Reaktionen an.

Voraussetzung für den Reaktionsablauf, wie er geschildert wurde, ist völlige Abwesenheit von Sauerstoff. Anwesender Sauerstoff hemmt die Halogenierung — wenigstens immer dann, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt —, während gleichzeitig in vielen Fällen eine sensibilisierte Oxidation der Kohlenstoffverbindung auftritt. Der Einfluß des Sauerstoffs ist bedingt durch die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Anlagerung des Sauerstoffs an das Radikal.

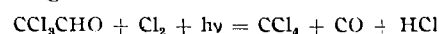
Im folgenden sollen nun zusammenfassend die Fortschritte geschildert werden, die in den letzten Jahren bei der Untersuchung derartiger Reaktionen erzielt wurden.

### I. Überführung einer C—H- in eine C—Hal-Bindung (Substitution).

a) Die Reaktionen des Chlors.

Hier ist die Chlorierung einer  $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ -Gruppe neu hinzugekommen<sup>3)</sup>. Um sicher zu sein, daß lediglich die Aldehydgruppe angegriffen wurde, wurde von Alexander u. Schumacher<sup>4)</sup> Trichloracetaldehyd (Chloral) ausgewählt.

Die Reaktion wurde zwischen 70° und 90° untersucht. Sie ist eine Kettenreaktion, die nahezu quantitativ gemäß der Bruttogleichung:



verläuft. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2] [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2}.$$

<sup>1)</sup> Arbeit I im folgenden als „I“ zitiert, H.-J. Schumacher, diese Ztschr. **40**, 613 [1936]. Siehe auch H.-J. Schumacher, X. Congresso Internazionale di Chimica Vol. IV, S. 464 [1939], im folgenden als Ia zitiert.

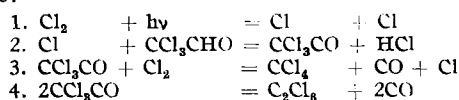
<sup>2)</sup> Siehe Ia, I. c. S. 406 ff.

<sup>3)</sup> Auf Grund vorläufiger Versuche kann ferner berichtet werden, daß die photochemische Chlorierung des Pentachloräthans zu Hexachloräthan unter den üblichen Bedingungen mit einer Quantenausbeute der Größenordnung 10<sup>9</sup> verläuft.

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. **44**, 57 [1939].

Die Quantenausbeute beträgt bei einer absorbierten Lichtmenge von  $1,5 \cdot 10^{12}$  hv/s. cm<sup>3</sup> und einem Chlordruck von 100 mm Hg rd. 800 Moleküle/hv. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,24 je 10° Temperaturerhöhung. Sauerstoff hemmt die Reaktion stark, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation auftritt.

Als Reaktionsschema für die Chlorierung ergab sich das folgende:



Hieraus erhält man als Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{k_3}{k_2^{1/2}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{Jabs}]^{1/2}$$

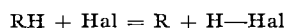
Über die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen lassen sich folgende Aussagen machen:  $q_3 < 6$  kcal;  $q_3 \sim 6$  kcal,  $q_4 \sim 1 \div 2$  kcal (Schätzung). Aus der Tatsache, daß das  $\text{CCl}_3\text{CO}$ -Radikal nicht unimolekular, sondern in bimolekularer Reaktion zerfällt, läßt sich abschätzen, daß die Aktivierungsenergie seines unimolekularen Zerfalls größer als 22 kcal sein muß.

Wie aus dem oben angeführten Reaktionsmechanismus eindeutig hervorgeht, verläuft also auch die Chlorierung des H-Atoms der Aldehydgruppe ganz entsprechend dem allgemeinen Schema für die Chlorierung von C—H-Bindungen.

#### b) Die Reaktionen des Broms.

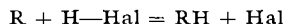
Allgemein ist über derartige Reaktionen im Vergleich mit denen des Chlors folgendes zu sagen:

Die Reaktion 2 des allgemeinen Schemas, also die Reaktion zwischen der Kohlenstoffverbindung und dem Halogenatom



ist im Falle des Chlors exotherm, dagegen im Falle des Broms schwach, im Falle des Jods sogar stark endotherm. Eine notwendige Folge hiervon ist, daß die Aktivierungsenergie  $q_2$  der Reaktion der Bromatome und der Jodatome größer sein wird als die der Chloratome. Im ersten Falle wird man erwarten, daß sie etwa  $5 \div 10$  kcal, im letzteren Falle, daß sie etwa  $25 \div 30$  kcal über der des Chlors liegen wird. Das heißt aber, daß, bezogen auf die gleiche Temperatur, die Reaktionen des Broms und erst recht die des Jods langsamer verlaufen werden als die entsprechenden des Chlors.

Es ist ferner mit Bestimmtheit anzunehmen, daß sich die der Reaktion 2 entsprechende, nunmehr exotherm verlaufende Rückreaktion 2'



bemerkbar machen wird. Außerdem ist gemäß der Tatsache, daß C—Br-Bindungen im besonderen dann, wenn mehrere Halogenatome am gleichen C-Atom sitzen, sehr viel schwächer sind als C—Cl-Bindungen, damit zu rechnen, daß Reaktionen der Endprodukte mit den Halogenatomen unter Rückbildung der Radikale auftreten.

Die im folgenden angeführten Untersuchungen zeigen nun mit aller Deutlichkeit, daß die Reaktionen des Broms ebenfalls dem allgemeinen Schema entsprechend verlaufen, daß die Reaktionsschemata aber gemäß den aus den oben angeführten Gründen zusätzlich auftretenden Reaktionen erheblich komplizierter sind als die der entsprechenden Reaktionen des Chlors.

Die ersten photochemischen Reaktionen des Broms dieser Art, über die quantitative reaktionskinetische Untersuchungen vorliegen, sind die mit Chloroform<sup>5)</sup> und Chloral<sup>6)</sup>.

Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloroform führt zur Bildung von Trichlorbrommethan. Die Reaktion, die zwischen 110 und 130° untersucht wurde, ist eine Kettenreaktion, die bei einem Chloroform-, Brom- und Bromwasserstoffdruck von je 100 mm Quecksilber, einer Temperatur von 130° und einer absorbierten Lichtmenge von  $2,5 \cdot 10^{13}$  hv/s. cm<sup>3</sup> eine Quantenausbeute von 19 Molekülen/hv besitzt. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,35 je 10° Temperaturerhöhung. Sauerstoff wirkt auch hier hemmend auf die Bromierung, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation eintritt.

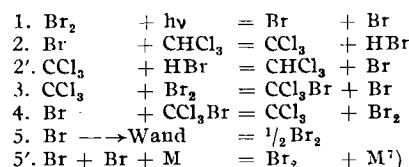
Als Geschwindigkeitsgleichung für die Bromierung erhält man für den Beginn der Reaktion ( $\text{CCl}_3\text{Br}$  Konz. gering) bei hohem Gesamtdruck ( $P > 200$  mm Hg) die folgende:

$$+\frac{d[\text{CCl}_3\text{Br}]}{dt} = k \frac{[\text{Jabs}]^{1/2} [\text{CHCl}_3]}{(1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]})} P^{1/2}$$

und für niederen Gesamtdruck ( $P < 80$  mm Hg)

$$+\frac{d[\text{CCl}_3\text{Br}]}{dt} = k \frac{[\text{Jabs}] [\text{CHCl}_3] P}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Das Reaktionsschema, das zu diesen Gleichungen führt, ähnelt weitgehend dem für die photochemische Bromwasserstoffbildung aus den Elementen.



Für hohe Drucke läuft der Kettenabbruch im wesentlichen über Reaktion 5'. Im erstenen Falle erhält man für den Beginn der Reaktion ( $[\text{CCl}_3\text{Br}] \sim 0$ )

$$+\frac{d[\text{CCl}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{k_5'}} \frac{[\text{Jabs}]^{1/2} [\text{CHCl}_3]}{(1 + \frac{k_2'}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]})} P^{1/2}$$

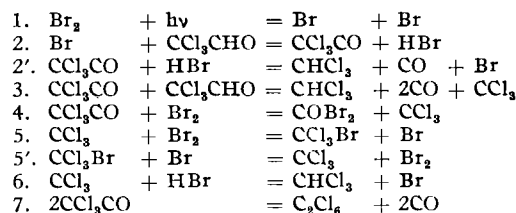
Für niedere Drucke erhält man:

$$+\frac{d[\text{CCl}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 [\text{Jabs}] [\text{CHCl}_3] \cdot P}{k_5 (1 + \frac{k_2'}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]})}$$

Für die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen erhält man folgende Werte:  $q_2 = 10 \pm 1$  kcal;  $q_3 = 6 \div 7$  kcal;  $q_2' \pm 6 \div 7$ ;  $q_4 = 6$  kcal.

Die photochemische Bromierung des Chlorals wurde zwischen 70 und 90° untersucht. Die Quantenausbeute beträgt bei 90°, Brom- und Chloraldrucken von 100 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von  $3,7 \cdot 10^{13}$  hv/s. cm<sup>3</sup> 140 Moleküle/hv. Der Temperaturkoeffizient je 10° hat einen Wert von 1,57.

Zum Unterschied zu der entsprechenden Reaktion des Chlors erhält man nicht als einheitliches Reaktionsprodukt ein äquimolekulares Gemisch von  $\text{CCl}_3\text{Br}$  und CO, sondern vielmehr in vergleichbarer Menge außerdem noch  $\text{COBr}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . Dementsprechend ist das Reaktionsschema auch erheblich komplizierter bzw. umfangreicher.



Es läßt sich ableiten, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion 2  $q_2 = 10 \div 11$  kcal beträgt.

#### Ia. Die Überführung einer Halogenbindung C—Hal in eine andere C—Hal'.

Eine Reaktion dieses Typs, nämlich die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Trichlorbrommethan und Chlor wurde von Vesper u. Rollefson<sup>8)</sup> untersucht. Die Reaktion ist ebenfalls eine Kettenreaktion. Sie weist einen Temperaturkoeffizienten von 1,4 je 10° auf und hat bei 50°, einem Chlordruck von 100 und einem Druck des Trichlorbrommethans von 20 mm Hg eine Quantenausbeute von etwa 30 Molekülen/hv<sup>9)</sup>. Die Geschwindigkeit steigt etwas stärker als mit der Wurzel aus der Lichtintensität an, wächst langsam mit zunehmendem Chlor- und Trichlorbrommethandruck und wird durch Bromchlorid stark gehemmt. Das Geschwindigkeitsgesetz, das nicht genau bekannt ist, ist also recht kompliziert.

<sup>5)</sup> M bedeutet ein beliebiges Molekül.

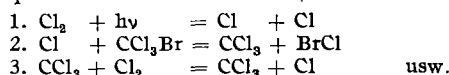
<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 1455 [1934].

<sup>9)</sup> Die Anzahl der absorbierten Lichtquanten ist in der Arbeit von F. u. R. nicht angegeben.

Das von V. u. R. vorgeschlagene Reaktionsschema enthält keine Radikale. Es enthält die Austauschreaktionen  $\text{Cl} + \text{CCl}_3\text{Br} = \text{CCl}_4 + \text{Br}$  bzw.  $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{Br} = \text{CCl}_4 + \text{Br} + \text{Cl}_2$ .

Es konnte jedoch von Schumacher<sup>9a)</sup> in eindeutiger Weise gezeigt werden, daß dieser Mechanismus nicht zutrifft, daß die Reaktion vielmehr entsprechend dem allgemeinen Schema für derartige Reaktionen verläuft.

Die Hauptreaktionen sind:



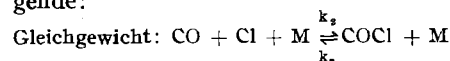
Die Reaktion wird durch Sauerstoff stark gehemmt, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation<sup>10)</sup> auftritt.

## II. Überführung einer C=C-Doppelbindung in eine C—C-Bindung.

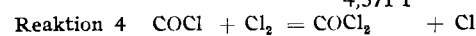
Hal Hal

### a) Die Reaktionen des Chlors.

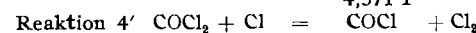
Hier ist zunächst zu erwähnen, daß die Konstanten der Teilreaktionen des die Phosgenbildung aus den Elementen darstellenden Schemas von Bodenstein, Brenschede u. Schumacher neu berechnet wurden<sup>11)</sup>. Die Ergebnisse sind folgende:



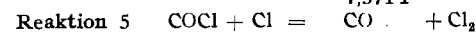
$$\log K_{\text{OOCI}} = -\frac{5657}{4,571 T} + 1,770$$



$$\log k_4 = -\frac{2612}{4,571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10,101 - 3,871^{12)}$$



$$\log k_4 = -\frac{23036}{4,571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10,101 - 0,171^{12)}$$



$$\log k_5 = -\frac{1940}{4,571 T} + \frac{1}{2} \log T + 10,106 - 0,976^{12)}$$

Die Bildung von  $\text{COCl}_2$  aus  $\text{CO}$  und  $\text{Cl}_2$  kann als Grenzfall zu der hier behandelten Reaktionsgruppe gezählt werden.

Neu untersucht wurde die Chlorierung des cis- und trans-Dichloräthylens<sup>13)</sup> und die des Trichloräthylens<sup>14)</sup>. Die ersten beiden Reaktionen verlaufen nach dem gleichen Reaktionsmechanismus und auch mit derselben Absolutgeschwindigkeit. Es ist dies offenbar dadurch bedingt, daß Reaktion 2 — das ist der einzige Schritt, in dem sich die beiden Reaktionsschemata unterscheiden, nämlich die Reaktion des Cl-Atoms mit dem cis- bzw. trans-Dichloräthylen — in beiden Fällen gleich schnell verläuft.

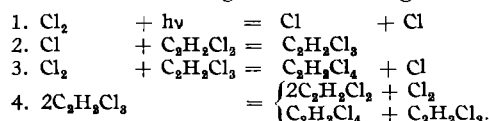
Die Reaktionen wurden zwischen 80 und 100° untersucht. Sie verlaufen bei Drucken des Äthylendichlorids oberhalb von 20 mm Hg nach einem Geschwindigkeitsgesetz der Form:

$$+ \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4]}{dt} = k [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{Cl}_2].$$

Bei geringeren Drucken des Äthylendichlorids geht dessen Konzentration mit in die Gleichung ein. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,13 je 10° Temperaturerhöhung, die Quantenausbeute für einen Chlordruck von 100 mm Hg und eine absorbierte Lichtmenge von  $10^{12} \text{ hv/s. cm}^3 \text{ rd. } 7 \cdot 10^3 \text{ Moleküle/hv}$ .

Sauerstoff wirkt hemmend, eine sensibilisierte Oxydation tritt dagegen nicht mit meßbarer Geschwindigkeit auf.

Als Reaktionsschema ergab sich das folgende:



Als Geschwindigkeitsgleichung erhält man hieraus

$$+ \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{J}_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{Cl}_2].$$

<sup>9a)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. **42**, 324 [1930].

<sup>10)</sup> W. Franke u. H.-J. Schumacher, ebenda **42**, 297 [1930].

<sup>11)</sup> Ebenda **40**, 121 [1938].

<sup>12)</sup> Die letzten Zahlen geben die sterischen Faktoren, die vorletzten die Stoßzahlen wieder.

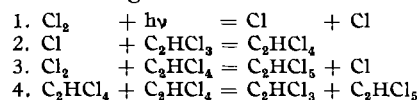
<sup>13)</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **35**, 285 [1937].

<sup>14)</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda **35**, 455 [1937].

und für die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen  $q_4 \sim \text{Null}$ ;  $q_3 \sim 3 \text{ kcal}$  und  $q_2 \sim 6 \text{ kcal}$  (Schätzung).

Die Chlorierung des Trichloräthylens, die zwischen 80 und 120° untersucht wurde, verläuft nach der gleichen Geschwindigkeitsgleichung wie die der Dichloräthylene und dementsprechend auch nach dem analogen Reaktionsmechanismus. Die Quantenausbeute ist geringer. Sie beträgt für die entsprechenden Bedingungen  $7 \cdot 10^2 \text{ Moleküle/hv}$ . Der Temperaturkoeffizient hat einen Wert von 1,20 je 10°. Sauerstoff wirkt außerordentlich stark hemmend, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation auftritt<sup>15)</sup>.

Für Trichloräthylendrucke oberhalb von 5 mm Hg gilt dementsprechend das folgende Reaktionsschema:



Für die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich die folgenden Werte ableiten:  $q_3 \sim 5,3 \text{ kcal}$ ;  $q_4 \sim \text{Null}$ ;  $q_2 \sim 6 \text{ kcal}$  (Schätzung).

### b) Die Reaktionen des Broms.

Genauer untersucht wurden hier die Bildung von Dibromdichloräthan<sup>16)</sup> und von Dibromtetrachloräthan<sup>17)</sup> aus Dichlor- bzw. Tetrachloräthylen<sup>17)</sup> und Brom und auch der durch Brom sensibilisierte Zerfall der Endprodukte. Wie nicht anders zu erwarten, verlaufen diese Reaktionen ganz analog denen des Chlors. Es sind Kettenreaktionen, die bei 100° mit mäßiger Quantenausbeute verlaufen. Charakteristisch ist, daß sich bereits bei den Versuchstemperaturen die Rückreaktionen, also die durch Brom sensibilisierten Zerfallsreaktionen der entsprechenden Halogenide, stark bemerkbar machen, ja bisweilen die Bildungsreaktionen weitgehend zurückdrängen<sup>18)</sup>.

Bildung und Zerfall des Dibromdichloräthans wurden zwischen 90 und 135° bei Drucken von 40–1400 mm Hg untersucht. Wie die Versuche zeigten, stellt sich bereits bei diesen Temperaturen zwischen Bildung und Zerfall ein Gleichgewicht ein, das bequem meßbar ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten läßt sich berechnen, daß die Anlagerung des Broms an die Doppelbindung um etwa 17 kcal exotherm ist.

Für die Bildung beträgt die Quantenausbeute bei 90° und Drucken von je 100 mm Dichloräthylen und Brom und einer absorbierten Lichtmenge von etwa  $5 \cdot 10^{11} \text{ hv/s. cm}^3 \text{ rd. } 10^3 \text{ Moleküle/hv}$ . Für den Zerfall beträgt diese bei 110° und Drucken von 50 mm Dichlordibromäthylen und 20 mm Brom und einer absorbierten Lichtmenge von  $2 \cdot 10^{13} \text{ hv/s. cm}^3$  etwa 12 Moleküle/hv.

Die Reaktionsgefäße waren zylindrische Quarzgefäße (Durchmesser: 5 cm, Länge: 10 cm). Bei niederen Drucken erfolgt der Kettenabbruch im wesentlichen durch Diffusion der Bromatome an die Wand, bei hohen Drucken dagegen im Dreierstoß. Dementsprechend wurden für hohe und niedere Drucke verschiedene Geschwindigkeitsgesetze aufgefunden.

#### A. Bildung:

$$\text{Kleine Drucke: } + \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_4} \text{J}_{\text{abs}} [\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2] + k_2'/k_3}$$

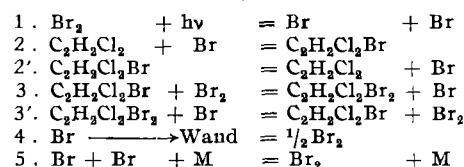
$$\text{Große Drucke: } + \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2\text{J}_{\text{abs}}}{k_6 M}} [\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2] \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2] + k_2'/k_3}$$

#### B. Zerfall:

$$\text{Kleine Drucke: } - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]}{dt} = \frac{2k_2'k_3}{k_3k_4} \text{J}_{\text{abs}} [\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2] \frac{1}{[\text{Br}_2] + k_2'/k_3}$$

$$\text{Große Drucke: } - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k_2'k_3}{k_3} \sqrt{\frac{2\text{J}_{\text{abs}}}{k_6 M}} [\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2] \frac{1}{[\text{Br}_2] + k_2'/k_3}$$

Diese Geschwindigkeitsgleichungen lassen sich aus folgendem Reaktionsschema ableiten:



<sup>15)</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. **37**, 305 [1937].

<sup>16)</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda **42**, 327 [1939].

<sup>17)</sup> J. L. Carrico u. R. G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1343 [1935].

<sup>18)</sup> Siehe hierzu diese Arbeit S. 502.

Für die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich folgende Werte angeben:  $q_3 \sim 5$  kcal. (Annahme);  $q'_2 \sim 11$  kcal;  $q_2 \sim 0$  kcal;  $q_3' \sim 11$  kcal.

Die Reaktionen des Broms mit Tetrachloräthylen bzw. Tetrachlordibromäthan verlaufen ganz analog den eben behandelten Reaktionen. Dementsprechend erhält man auch die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen und auch die entsprechenden Reaktionsschemata. Die Versuche wurden zwischen 100 und 150° durchgeführt.

Die Quantenausbeute des Zerfalls beträgt bei 135°, einem Bromdruck von 10 mm und einem Dibromtetrachloräthandruck von 30 mm Hg bei einer absorbierten Lichtmenge von etwa  $10^{13}$  hv/s·cm<sup>2</sup> rd. 25 Moleküle/hv.

### III. Die Überführung einer C≡C in eine C=C-Bindung

#### Hal Hal

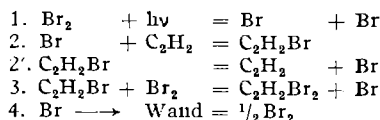
Die Reaktion zwischen Acetylen und Chlor ist wegen häufig auftretender, wenig kontrollierbarer Explosionserscheinungen zur Durchführung einer kinetischen Untersuchung nicht geeignet. Die entsprechende Reaktion mit Brom zeigt dagegen ein sehr viel günstigeres Verhalten. Sie ist dementsprechend auch recht genau untersucht worden<sup>19,20,21</sup>. In einer neueren Arbeit von Müller u. Schumacher<sup>22</sup> ist es gelungen, aller experimentellen Schwierigkeiten Herr zu werden und den Mechanismus voll und ganz aufzuklären.

Die Versuche wurden zwischen 60 und 120° ausgeführt und die Gesamtdrucke zwischen 50 und 1400 mm Hg variiert. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur langsam abnimmt — der Temperaturkoeffizient ist also etwas kleiner als 1 — und daß sie im gesamten Konzentrationsgebiet nach der Gleichung

$$+ \frac{d[C_2H_2Br_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_4} [J_{abs}] [C_2H_2] \cdot \frac{[Br_2]}{[Br_2] + \frac{k_2'}{k_3}}$$

verläuft. Es ist ferner ein charakteristischer Druckeinfluß vorhanden derart, daß die Geschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen zunächst mit steigendem Gesamtdruck anwächst, um dann einen vom Totaldruck unabhängigen Wert anzunehmen. Die Quantenausbeute beträgt bei 90° und Brom- und Acetylendruck von je 100 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von etwa  $5 \cdot 10^{11}$  hv/s·cm<sup>2</sup> rd.  $4 \cdot 10^4$  Moleküle/hv. Bereits Spuren von Sauerstoff lassen die Reaktion einen unregelmäßigen Verlauf annehmen.

Die Reaktion wird durch folgenden Reaktionsmechanismus dargestellt:



Über die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich folgende Aussagen machen:  $q_2 \sim 0$  kcal;  $q'_2 - q_3 = 5,8 \pm 0,5$  kcal;  $q_3 \sim 5$  kcal (Annahme) und dementsprechend  $q'_2 \sim 11$  kcal.

Die Ergebnisse zeigen in eindeutiger Weise, daß die Anlagerung von Halogenen an eine Dreifachbindung ebenfalls nach dem eingangs aufgeführten allgemeinen Schema verläuft.

### Zusammenfassung und allgemeine Erörterungen.

Im folgenden findet sich in Tab. 1 unter gleichzeitiger Angabe der jeweiligen Quantenausbeute eine Zusammenstellung aller der Lichtreaktionen der

Halogene mit aliphatischen Verbindungen, die vom reaktionskinetischen Standpunkt aus genauer untersucht sind. Alle Reaktionen verlaufen nach dem eingangs aufgestellten allgemeinen Schema. Es dürfte demnach als sicher anzusehen sein, daß dieses Schema für die in Frage stehenden Reaktionen von genereller Gültigkeit ist.

Tabelle 1.  
Zusammenstellung der bisher quantitativ untersuchten Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Verbindungen<sup>23</sup>.

I. Reaktionen mit gesättigten Verbindungen (Substitution).					
1. $CH_4$	+ $Cl_2 \rightarrow CH_3Cl$	+ $HCl$	QA <sup>24</sup>	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
2. $CH_3Cl$	+ $Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
3. $CH_2Cl_2$	+ $Cl_2 \rightarrow CHCl_3$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
4. $CHCl_3$	+ $Cl_2 \rightarrow CCl_4$	+ $HCl$	QA	$\sim 2 \cdot 10^2$	Moleküle/hv
5. $ROOCH_2$	+ $Cl_2 \rightarrow ROOCH_2Cl$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2 \pm 10^4$	Moleküle/hv
6. $ROOCH_2Cl$	+ $Cl_2 \rightarrow ROOCH_2Cl_2$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2 \pm 10^4$	Moleküle/hv
7. $ROOCH_2Cl_2$	+ $Cl_2 \rightarrow ROOCH_2Cl_3$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2 \pm 10^4$	Moleküle/hv
8. $O_2HCl$	+ $Cl_2 \rightarrow O_2Cl_2$	+ $HCl$	QA	$\sim 10^2 \pm 10^4$	Moleküle/hv
9. $COCl_2$	+ $Cl_2 \rightarrow COCl_3$	+ $HCl$ + $CO$	QA	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
10. $COCl_2Br$	+ $Cl_2 \rightarrow COCl_3$	+ $BrCl$	QA	$\sim 2 \cdot 10^3$	Moleküle/hv
11. $O_2HCl_2$	+ $Br_2 \rightarrow O_2Br_2$	+ $HBr$	QA	$\sim 2 \cdot 10^3$	Moleküle/hv
12. $COCl_2$	+ $Br_2 \rightarrow COCl_3$	+ $CO$ + $HBr$	QA	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
II. Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen (Addition).					
13. $CO$	+ $Cl_2 \rightarrow COCl_2$		QA	$\sim 10^2$	Moleküle/hv
14. $C_2H_2Cl_2$ (cis)	+ $Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
15. $C_2H_2Cl_2$ (trans)	+ $Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
16. $C_2H_2Cl_2$	+ $Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
17. $C_2H_2$	+ $Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_2$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
18. $C_2H_2Cl_2$	+ $Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_2$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
18a. Rückreaktion von 18.			QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
19. $C_2H_2$	+ $Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_2$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
19a. Rückreaktion von 19.			QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
20. $C_2H_2$	+ $J_2 \rightarrow C_2H_2J_2$		QA	$\sim 10^4$	Moleküle/hv
(in Lösung von $COCl_2$ )					
20a. Rückreaktion von 20.			QA	$\sim 1$	Molekül/hv
21. $C_2H_2$	+ $Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_2$		QA	$\sim 5 \cdot 10^4$	Moleküle/hv

In Tab. 2 sind die Aktivierungsenergien einiger Teilreaktionen, die von allgemeinerem Interesse sind, angegeben. Es handelt sich hier mit wenigen Ausnahmen um Elementar- bzw. Austauschreaktionen, also um solche zwischen Atomen bzw. Radikalen und Molekülen, bei denen wieder Atome oder Radikale entstehen. Ein großer Teil der Aktivierungsenergien läßt sich nur abschätzen, insofern als die Versuchsdaten vielfach nur obere bzw. untere Grenzwerte anzugeben gestatten.

Anlagerungsreaktionen von Halogenatomen an Mehrfachbindungen verlaufen, falls sie nicht im Dreierstoß erfolgen, mit großer Geschwindigkeit. Da die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen i. allg. nicht in der Geschwindigkeitsgleichung der Gesamtreaktion auftreten, so kann die Aktivierungsenergie dieser Reaktionen nur abgeschätzt werden.

<sup>23</sup> Die Literaturangaben befinden sich in dieser bzw. in der Arbeit I.

<sup>24</sup> Die Quantenausbeuten sind auf vergleichbare Bedingungen bezogen, u. zw. auf je 100 mm Hg der Reaktionsteilnehmer bei Versuchstemperatur und eine absorbierte Lichtmenge von  $10^{12} - 10^{13}$  hv/s·cm<sup>2</sup>. Die Temperaturen liegen durchweg zwischen 50° und 100°.

Tabelle 2.  
Zusammenstellung der Aktivierungsenergien einiger Teilreaktionen.

Reaktion	q in kcal.	Reaktion	q in kcal
$OH_2 + Cl = OH_2Cl + Cl^{25}$	< 8	$OH_2 + Cl_2 = OH_2Cl + Cl^{25}$	< 5
$OH_2Cl + Cl = OH_2Cl_2 + Cl^{25}$	< 8	$OH_2Cl + Cl_2 = OH_2Cl_2 + Cl^{25}$	< 5
$OH_2Cl_2 + Cl = OH_2Cl_3 + Cl^{25}$	< 8	$OH_2Cl_2 + Cl_2 = OH_2Cl_3 + Cl^{25}$	< 5
$OH_2Cl_3 + Cl = OH_2Cl_4 + Cl^{25}$	$8 \pm 1$	$OH_2Cl_3 + Cl_2 = OH_2Cl_4 + Cl^{25}$	$8 \pm 1,5$
$OOH_2 + Cl = OOH_2Cl + Cl^{25}$	< 8	$OOH_2 + Cl_2 = OOH_2Cl + Cl^{25}$	6
$OOH_2Cl + Cl = OOH_2Cl_2 + Cl^{25}$	< 8	$OOH_2Cl + Cl_2 = OOH_2Cl_2 + Cl^{25}$	2,6
$OOH_2Cl_2 + Cl = OOH_2Cl_3 + Cl^{25}$	23,0	$C_2H_2Cl_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + Cl^{25}$	3,5
$OOH_2Cl_3 + Cl = OOH_2Cl_4 + Cl^{25}$	1,95	$C_2H_2Cl_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_4 + Cl^{25}$	5,5
$OH_2Cl_2 + Br = OH_2Br + HBr^{26}$	$10 \pm 1$	$COCl_2 + Br_2 = COCl_2Br + Br^{26}$	6-7
$OOH_2Cl + Br = OOH_2Br + HBr^{26}$	< 8	$COCl_2 + Br_2 = COCl_2Br + Br^{26}$	> 16
$OOH_2Br + Br = OOH_2Br_2 + Br^{26}$	6	$C_2H_2Br + Br_2 = C_2H_2Br_2 + Br^{26}$	5-10
$OBr_2 + Br = OBr_3 + Br^{26}$	< 5		
$C_2H_2Cl_2Br_2 + Br = C_2H_2Cl_2Br_3 + Br^{26}$	> 11		
$nC_2H_5J + J = nC_2H_5J_2 + J^{27}$	$20 \pm 2$	$COCl + O = CO + Cl^{28}$	5,6
$sekC_2H_5J + J = C_2H_5J_2 + J^{27}$	17	$O_2H_2Cl_2Br = O_2H_2Cl_2 + Br^{28}$	$14 \pm 3$
$C_2H_5J_2 + J = C_2H_5J_3 + J^{27}$	11,8	$C_2H_2Br = C_2H_2 + Br^{28}$	$14 \pm 3$

<sup>25</sup> Aus Angaben von Coehn u. Cordes, Z. physik. Chem. Abt. B. 9, 1 [1930], geschätzt.

<sup>26</sup> H.-J. Schumacher u. D. Sundhoff, ebenda 34, 307 [1936].

<sup>27</sup> W. Franke u. H.-J. Schumacher, ebenda 42, 297 [1939].

<sup>28</sup> M. Bodenstern, W. Brenschede, H.-J. Schumacher, ebenda 40, 121 [1938].

<sup>29</sup> F. Braunwarth u. H.-J. Schumacher, Kolloid-Z. 89, 184 [1939].

<sup>30</sup> H. Klug u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. im Druck (geschätzt).

<sup>31</sup> W. Koblitz, H. Meißner u. H.-J. Schumacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1080 [1937].

<sup>32</sup> K. L. Müller u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. 42, 344 [1939].

<sup>33</sup> Berechnet aus Angaben von J. L. Jones u. R. A. Ogg, J. Amer. chem. Soc. 59, 1931 [1937].

<sup>34</sup> R. A. Ogg u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 483 [1935].

<sup>35</sup> H.-J. Schumacher u. E. O. Wittig, Z. physik. Chem. Abt. B. 11, 53 [1930].

<sup>36</sup> W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, ebenda, Abt. A. 177, 245 [1936].

<sup>37</sup> K.-L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda 35, 285 [1937].

<sup>38</sup> K.-L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda 40, 318 [1938].

<sup>39</sup> H.-J. Schumacher u. K. Wolff, ebenda, Abt. B. 25, 161 [1934].

<sup>40</sup> K.-L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda 35, 455 [1937].

<sup>41</sup> K.-L. Müller u. H.-J. Schumacher, ebenda 42, 327 [1939].

Als obere Grenze kann ein Wert von 8 kcal angegeben werden. Es ist aber anzunehmen, daß die Reaktionen erheblich schneller verlaufen, als diesem Wert entspricht, und daß ihre Aktivierungsenergien nicht sehr von Null verschieden sein werden.

Reaktionen der Halogene bei gleichzeitiger Anwesenheit ungesättigter und gesättigter Verbindungen.

Belichtet man bei Anwesenheit von Halogenen ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Verbindungen derart, daß sowohl Additions- als auch Substitutionsreaktionen auftreten können, so wird man i. allg. damit rechnen können, daß die Additionsreaktion die schnellere ist. Ein Olefin z. B. wird in einem solchen Falle bereits nahezu vollständig in die entsprechende gesättigte Halogenverbindung übergeführt sein, bevor eine Substitution von H-Atomen durch Hal-Atome in größerem Maße stattgefunden haben wird. In den in dieser Arbeit angegebenen Beispielen war z. B. nach vollständigem Ablauf der Reaktionen 14, 15, 16, 18, 20, 21 (Tab. 1) noch keinerlei Substitutionsreaktion festzustellen.

Dies ist offenbar dadurch bedingt, daß die Anlagerung von Halogenatomen an Mehrfachbindungen mit einer erheblich geringeren Aktivierungsenergie verläuft als die entsprechende Elementarreaktion:  $RH + Hal = R + HHal$ . Dieser Unterschied

in der Aktivierungsenergie hat zur Folge, daß, falls die übrigen Teilreaktionen des gesamten Kettenmechanismus gleich schnell verlaufen, die eine Gesamtreaktion praktisch beendet sein kann, bevor die andere in meßbarem Maße vonstatten gegangen ist. Dies bedeutet aber zunächst noch keineswegs, daß die eine (z. B. Substitution) durch die andere (Additionsreaktion) gehemmt wird. Eine Hemmung liegt erst dann vor, wenn durch die zusätzliche Anwesenheit der anderen Substanz auch der Kettenabbruch beschleunigt wird. Wenn z. B. durch das Beimischen eines Olefins zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Kettenabbruch bei der Halogenierung beschleunigt wird, etwa durch das Auftreten einer weiteren kettenabbrechenden Reaktion, dann wird die Halogenierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs durch das Olefin gehemmt. Solche Fälle sind durchaus denkbar. Ist z. B. bei der einen Reaktion (gesättigter Kohlenwasserstoff) der Kettenabbruch durch Diffusion der Halogenatome an die Wand bzw. durch deren Rekombination im Dreierstoß bedingt und bei der anderen (Olefin) durch bimolekulare Reaktion der Radikale, so dürfte, da die letztere Reaktion i. allg. sehr viel schneller verlaufen wird als die erstere, in diesem Falle durch die Anwesenheit des Olefins eine Hemmung der Chlorierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs bedingt sein. *Eingeg. am 3. Juli 1940. [A. 76.]*

## Über die Bestimmung der Porengröße von porösen Stoffen, insbesondere nach dem Gasdurchströmungsverfahren von H. Adzumi\*)

Von Dipl.-Ing. G. LOCHMANN, Anorganisches Institut der T. H. Berlin

An einem porösen Stoff ausgeführte Bestimmungen der Dichte, des Raumgewichtes und des Aufnahmevermögens für Flüssigkeiten erlauben die Berechnung des Porenvolumens und dessen Trennung in offene und geschlossene Poren, was J. A. Lavergne<sup>1)</sup> besonders eingehend darlegt. Wenn poröse Stoffe unter kaltem Wasser gelagert werden, so zeigt die Geschwindigkeit, mit der das Wasser allmählich die in den Poren anfangs vorhandene Luft ersetzt, Unterschiede auch bei Stoffen, die im Porenvolumen übereinstimmen; genauere Rückschlüsse auf verschiedene Bauarten des Porengefüges können hieraus jedoch nicht gezogen werden. G. Graue u. N. Riehl<sup>2)</sup> verwandten bei der Dichtebestimmung als Pyknometerfüllung emanationshaltige Luft statt der sonst üblichen Flüssigkeiten und wiesen so an Zinksulfid nach, daß es im undeutlich kristallisierten Zustand feinere Klüfte enthält als sie bisher bekannt waren, bis zur Größe von Gitterstörungen herab.

Bei allen Meßverfahren für lineare Abmessungen der Poren bestimmt man nicht die meist sehr vielfältige wahre Form und Anordnung des Porengefüges; man wählt vielmehr ein Modell eines porösen Stoffes aus, das durch wenige Maßangaben beschrieben werden kann, z. B. denkt man sich, wie es H. Adzumi<sup>3)</sup> tat, eine Platte n mal pro Quadratzentimeter senkrecht durchbohrt. Diese Porenzahl pro Quadratmeter, die Plattenfläche f, der Radius r der Bohrungen und die Länge l der Bohrungen (d. i. die Plattenstärke) genügen zur Beschreibung des Modells. Als dann besteht das Messen der Porengröße in folgendem: Man untersucht, welche Abmessungen das Modell besitzen muß, damit es sich bei dem jeweils benutzten Meßverfahren ebenso verhält wie der zu untersuchende poröse Stoff. Wenn die wahre Form und Anordnung der Poren anders ist als am Modell, so werden verschiedene Meßverfahren nicht immer übereinstimmende Abmessungen des Modells liefern können. Solche vergleichenden Messungen nach verschiedenen Verfahren sind, meist unter Darlegung der Störungsmöglichkeiten und Anwendungsgrenzen u. a. veröffentlicht worden von F. E. Bartell u. H. J. Osterhof<sup>4)</sup>, G. Jander u. J. Zakowski<sup>5)</sup>, P. H. Prausnitz<sup>6)</sup>, P. Haller<sup>7)</sup> und jüngst von H. Witzmann<sup>8)</sup>, wo auch kompliziertere Modelle, wie sie besonders von E. Manegold<sup>9)</sup> ersonnen worden sind, genannt werden. In diesen Arbeiten werden folgende Meßverfahren für Porenradien angeführt:

1. Man filtriert disperse Systeme bekannter Teilchengröße, z. B. Goldsol oder die neuerdings von H. Friess<sup>9)</sup> benutzten isodispersen Aerosole von Titandioxyd.

2. Man mißt den Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit, die in dem porösen Stoff durch Capillarkondensation zurückgehalten wird. Die Entscheidung, ob Capillarkondensation oder molekulare Adsorptionskräfte das Zurückhalten verursachen, ist nicht immer leicht zu treffen; vgl. hierzu Messungen an porösen Kohlearten von W. Lemcke u. U. Hofmann<sup>10)</sup>.

3. Das Blasendruckverfahren: Man mißt den Gasdruck, der das capillare Aufsteigen einer Flüssigkeit von bekannter Oberflächenspannung eben zu verhindern vermag und aus dem benetzten Ende der Capillare eine halbkugelförmige Gasblase hervortreten lassen kann; hat der Gasdruck die Halbkugelform erzeugt, so vermag er auch die Blase weiter zu vergrößern bis zum Abreißen und Sichtbarwerden.

4. Man mißt die Steiggeschwindigkeit von capillar aufsteigenden Flüssigkeiten: Die Oberflächenspannung am Oberende der steigenden Flüssigkeitssäule liefert die bewegungserzeugende Kraft in der Steigrichtung. Entgegengesetzt gleich bildet sich eine Reibungskraft aus, die sich im jeweils mit Flüssigkeit erfüllten Teil der Pore (etwa von Rohrform) der Flüssigkeitsströmung darbietet und nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille mit der jeweils herrschenden Steiggeschwindigkeit verknüpft ist.

5. Man mißt die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit bekannter Zähigkeit  $\eta$  durch den porösen Stoff hindurchgepreßt werden kann. An dem oben beschriebenen, von Adzumi benutzten Modell würde das Anlegen eines Druckes  $p_1$  an die eine Plattenseite und eines kleineren Druckes  $p_2$  an die andere Seite bewirken, daß in der Zeit t durch die n · f Poren des Modells folgendes Flüssigkeitsvolumen V durchgepreßt wird:

$$V = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot n \cdot f \quad (1)$$

(Gesetz von Hagen-Poiseuille). Der Zahlenfaktor  $\frac{\pi}{8}$  gilt, wenn alle

Größen in cgs-Einheiten gemessen werden, also  $\eta$  in Poisen und die Drucke in dyn/cm<sup>2</sup>. Gleichgültig, ob man die Messung des Durchflußvolumens bei verschiedenen Druckdifferenzen oder nur einmal ausführt, erhält man nur eine Gleichung für die vier Modellabmessungen r, l, n, f. Unter der Voraussetzung, daß man einen wie das Modell gebauten porösen Stoff untersucht, kann man l und f an der Untersuchungsplatte ausmessen, die Porenzahl n [cm<sup>-2</sup>] durch den Porenradius und das gesondert meßbare Gesamtporenvolumen ausdrücken und endlich r als einzige noch unbekannte Größe errechnen.

6. Man mißt die Geschwindigkeit, mit der ein bestimmtes Gas durch den porösen Stoff hindurchgepreßt werden kann. Im laminaren Strömungszustand gilt die für Flüssigkeiten benutzte Gl. (1) auch für Gasgemenge, die durch das beschriebene Modell hindurchtreten, n. zw. zahlenmäßig genau, sofern das durchgetretene Gasvolumen V

\*) Vorgetragen im Colloquium des Anorgan. Instituts der T. H. Berlin am 13. März 1940.

<sup>1)</sup> Rev. Mat. Construct. Trav. publ. 1937, 1 B—4 B, 17 B—21 B. Ref. Chem. Ztbl. 1937 I, 4412.

<sup>2)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 12, 304 [1937].

<sup>3)</sup> Naturwiss. 25, 428 [1937].

<sup>4)</sup> J. phys. Chem. 32, 1553 [1928].

<sup>5)</sup> Membranfilter, Oella- und Ultrafilter, Leipzig 1929.

<sup>6)</sup> Glas- und keramische Filter, Leipzig 1933.

<sup>7)</sup> Diskussionsbericht 111 der Eidgen. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich 1937.

<sup>8)</sup> Chem. Fabrik 12, 345 [1939].

<sup>9)</sup> Gasmaske 10, 29 [1938]

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. 47, 37 [1934].