

442. F. Paneth und W. Lautsch: Über freie organische Radikale im Gaszustand, III. Mitteil.: Über den Mechanismus des Reagierens der freien Radikale.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 19. September 1931.)

In den vorangegangenen beiden Mitteilungen ist gezeigt worden, daß sich bei der thermischen Zersetzung von Metallalkylen die freien Radikale Methyl und Äthyl bilden. Während ihr Entstehungs-Mechanismus für unsere Zwecke genügend durchsichtig ist¹⁾, bedarf der Weg, auf dem sie wieder verschwinden, einer eigenen Untersuchung, da wir nur dadurch zu einer näheren Kenntnis ihrer Reaktionsfähigkeit kommen können. Wie beschrieben, vereinigen sich die freien Radikale mit angreifbaren Metallen, z. B. Blei oder Zink, unter Bildung der entsprechenden metallorganischen Verbindungen; aber auch in Abwesenheit von Metallen verlieren sie beim Hindurchstreichen durch Glas- oder Quarzröhren im Verlauf von weniger als 0.1 Sek. vollständig ihre Wirksamkeit, sie wandeln sich also offenbar dabei in andere Produkte um. Wir haben uns bemüht, in den Mechanismus beider Reaktionen Einblick zu erhalten.

Zunächst haben wir untersucht, in welchem Maße das Verschwinden der Radikale in metall-freien Röhren sich mit dem Druck des Transportgases, der Konzentration des Radikals, der Weite des Rohres und der Natur des Transportgases ändert. Als Maß der Aktivität der Radikale haben wir dabei wie früher den reziproken Wert der Zeit genommen, die zum Aufzehren eines Metallspiegels von bestimmter Stärke nötig ist²⁾. Eine gewisse Schwierigkeit besteht darin, daß es nicht einfach ist, die aufzuzehrenden „Meßspiegel“ in immer gleichbleibender Dicke und Oberflächen-Beschaffenheit anzulegen. Am besten gehen die Versuche in vollkommen neuen Glas- oder Quarzröhren vor sich, obwohl auch hier sich gelegentlich ohne sichtbare Ursache die Spiegel verschiedenartig absetzen. Unter diesem Mangel der Methode litten besonders die Versuche mit Neon und Helium als Transportgas, da wir wegen der Knappheit unseres Vorrats an Edelgasen die Ungenauigkeit der Einzelmessungen nicht wie bei Wasserstoff durch eine große Anzahl von Versuchen kompensieren konnten. Wir betrachten daher diese Art der Aktivitäts-Messung nur als provisorisch; im hiesigen Institut sind Versuche zur Ausarbeitung anderer Meßmethoden für die Aktivität der Radikale im Gange³⁾.

Die Messung geschah im wesentlichen in gleicher Weise wie in Mitteil. I beschrieben. Als relatives Maß der Aktivität A wurde die reziproke Zeit-

¹⁾ Man wird annehmen dürfen, daß es sich unter gleichen Versuchs-Bedingungen bei der Zersetzung von Blei-tetraäthyl, ebenso wie bei der kürzlich genau studierten thermischen Zersetzung von Germanium-tetraäthyl um eine homogene monomolekulare Reaktion handelt (siehe R. L. Geddes u. E. Mack jr., Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4372 [1930]), doch ist zur Kenntnis der Eigenschaften der freien Radikale diese Frage von geringerem Interesse als die nach der Art ihres Reagierens.

²⁾ vergl. Mitteil. I, S. 1343.

³⁾ Nach Versuchen von K. Hahnfeld kann zur Aktivitäts-Messung die Gewichts-Abnahme von Metallspiegeln benutzt werden; als Metall scheint Tellur am besten geeignet, da es bei der vor dem Versuch stattfindenden Wägung nicht gegen Luft-Zutritt geschützt zu werden braucht, während die meisten andern, von Radikalen angreifbaren Metalle durch Spuren Sauerstoff bereits inaktiviert werden.

dauer t/d der Auflösung des Meßspiegels genommen. Beim graphischen Auftragen von $\log A$ gegen z ($z = \text{Zeitdifferenz}^4$) zwischen Entstehung und Reaktion des Radikals) ergaben sich in allen Fällen — abgesehen von der Streuung der einzelnen Meßpunkte — gerade Linien, woraus der monomolekulare Charakter der Reaktion folgt. Aus der Neigung der Geraden läßt sich die Reaktionskonstante k ermitteln nach der Formel:

$$k = 1/t \cdot \ln A_1/A_2 = 2.3 (\log A_1 - \log A_2)/t,$$

wobei A_1 und A_2 die Aktivitäten an zwei beliebigen Stellen der Geraden und $t = z_2 - z_1$ die entsprechende Zeitdifferenz bedeutet. Aus k ergibt sich die „Halbwertszeit“ $T = 0.69/k$.

Infolge der Unvollkommenheit der Meßmethode schwankten die aus je zwei Meßpunkten berechneten Werte von k bei einem Einzelversuch unregelmäßig bis 15% um einen Mittelwert. Zur Erläuterung sei eine Meßreihe mit Äthyl vollständig mitgeteilt (s. Tabelle 1), die unter sehr ähnlichen Bedingungen ausgeführt worden ist, wie die in *Mittelteil I* bei Methyl beschriebene (Rohrweite $2r = 0.48$ cm).

Tabelle 1: Äthyl in Wasserstoff.

Entfernung zwischen Entstehungsort und Reaktionsort, $l = x_2 - x_1$, in cm	Zeitdifferenz z zwischen Entstehung und Reaktion in 10^{-3} Sek.	Dauer d des Verschwindens der Spiegel in Sek.	Aktivität $A = 1000/d$	$\log A$
12	4.4	40	2500	1.40
15.7	5.9	55	1820	1.26
20	7.8	75	1330	1.12
24	9.4	105	953	0.98
28	11.2	140	715	0.85

Als Transportgas diente im vorliegenden Fall Wasserstoff, der Gasdruck p_0 am Anfang der Röhre betrug 2.0 mm, die diesem Anfangsdruck entsprechende Gasgeschwindigkeit war $v_0 = 2125$ cm pro sek., der Druckgradient war $a = 0.0017$ mm Hg pro cm Röhrlänge. In *Figur 1*, *Kurve I*, sind als Abszissen die Werte von z , als Ordinaten die von $\log A$ aufgetragen⁵⁾; aus der Neigung der Geraden ergibt sich: Reaktionskonstante $k = 178$, Halbwertszeit $T = 3.9 \times 10^{-3}$ sek. Man sieht, daß die Halbwertszeit des Äthyls der des Methyls sehr nahe liegt.

Tabelle 2 zeigt die Resultate von sieben in dieser Weise durchgeführten Versuchsreihen mit Äthyl, bei denen Wasserstoff als Transportgas verwendet wurde.

⁴⁾ Da es sich gezeigt hat, daß der Druck an verschiedenen Stellen des Reaktionsrohres nicht genügend konstant ist, sondern auf einer Strecke von 50 cm um ca. 1.5 mm linear abfällt, haben wir die sich hieraus ergebende Änderung der Strömungsgeschwindigkeit rechnerisch berücksichtigt. Bezeichnet man mit x_1 die Entfernung des Entstehungsortes der Radikale, und mit x_2 die Entfernung des Meßspiegels, vom Beginn der Röhre (wo der gemessene Druck p_0 herrscht), so gelangt das Gas von x_1 nach x_2 in der Zeit $z = 1/v_0 \cdot (x_2 - x_1) - a/2v_0p_0 \cdot (x_2^2 - x_1^2)$, worin v_0 die Strömungsgeschwindigkeit in cm pro Sekunde am Anfang der Röhre und $a = (p_0 - p_1)/L$ das Druckgefälle in der Röhre bedeutet ($p_0 =$ gemessener Druck am Anfang der Röhre, $L =$ Röhrlänge).

⁵⁾ vgl. *Kurve III* in *Figur 3* der *Mittelteil. I* (S. 1345).

Tabelle 2: Äthyl in Wasserstoff (Röhren aus Kaliglas).

Versuchsreihe Nr.	Rohrdurchmesser $2r$ in cm	Temp. des Beladungsgefäßes in °C	Am Anfang der Röhre		Reaktionskonstante k	Halbwertszeit T in 10^{-3} sec.	Haftkoeffizient $\alpha \cdot 10^3$
			Druck p_0 in mm Hg	Gasgeschwindigkeit v_0 in cm pro sec.			
1	0.37	-30	3.75	2430	134	5.2	1.1
2	0.42	-30	2.8	2520	86	8.5	0.75
3	0.45	-23	1.8	2350	129	5.3	1.3
4	0.45	-23	3.45	3150	130	5.3	1.3
5	0.48	-13	1.85	2070	181	3.8	2.0
6	0.48	-3.5	2.0	2125	178	3.9	1.9
7	1.45	-8.5	1.5	390	46-49	14-15	1.6

Auffällig ist die Diskrepanz zwischen Versuchsreihe 1 und 2, die unter fast gleich gewählten Bedingungen, aber in verschiedenen Röhren, ausgeführt wurden; da aus dem folgenden hervorgeht, daß die Vernichtung der Radikale an der Gefäßwand erfolgt, so ist die ungewöhnlich große Halbwertszeit bei Versuchsreihe 2 vermutlich auf Rechnung einer das Radikal besonders gut reflektierenden Wand zu setzen. Aus Versuchsreihe 3 und 4, die beide in demselben Rohr angestellt wurden, geht die Unabhängigkeit der Halbwertszeit von dem Druck des Trägergases innerhalb einer Variation im Verhältnis 1 : 2 hervor. Die Reihen 5 und 6 wurden bei einer erhöhten Temperatur des Beladungsgefäßes und daher größerer Radikal-Konzentration durchgeführt, Nr. 7 in einem Rohr von etwa 3-fachem Durchmesser. Vergleicht man die Halbwertszeit von Versuchsreihe 7 mit den vorigen, so sieht man, daß die Lebensdauer im weiten Rohr bedeutend größer ist. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß wir auch einzelne Versuche ausgeführt haben, bei denen wir als Rohrmaterial statt Kaliglas Quarzglas genommen haben, ohne einen Unterschied in der Lebensdauer der Radikale zu finden.

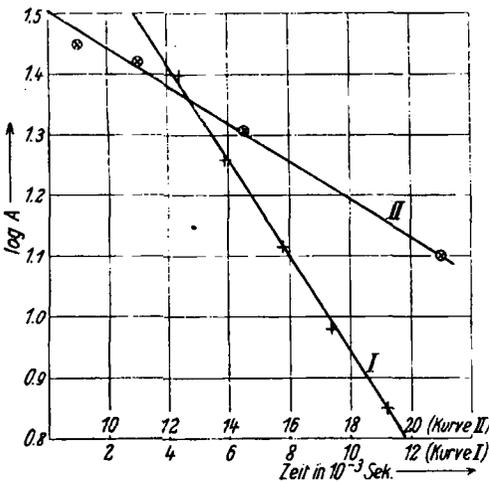


Fig. 1: Abklingungs-Kurve von C₂H₅ in Wasserstoff (Kurve I) und in Neon + Helium (Kurve II).

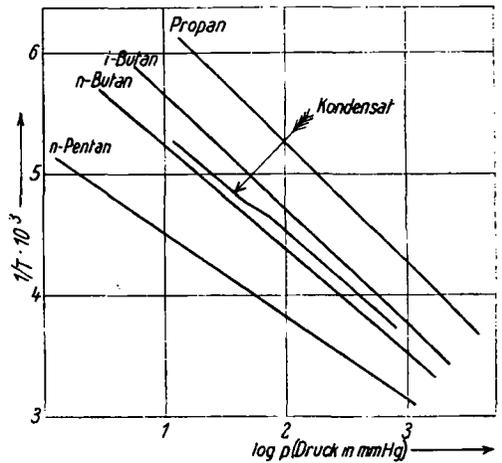


Fig. 2: Dampfdruck-Kurven.

Versuche im Neon-Helium-Strom⁶⁾ verliefen qualitativ gleichartig, nur wurden, wie erwähnt, mit Rücksicht auf die Knappheit des Materials bei jeder Versuchsreihe weniger Messungen ausgeführt, so daß die bei jeder einzelnen erhaltenen Werte von k unsicherer sind, als im Fall des Wasserstoffs; daher wurde aus den vier — unter fast gleichen Bedingungen angestellten — Meßreihen eine mittlere Reaktionskonstante und mittlere Halbwertszeit berechnet (s. Tabelle 3). Bemerkenswert ist die längere Lebensdauer gegenüber den Versuchen, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen Wasserstoff als Transportgas diente (s. Kurve II in Fig. 1; sie stellt die Einzelwerte von Versuchsreihe Nr. 4 der Tabelle 3 dar).

Tabelle 3⁷⁾: Äthyl in Neon + Helium (Röhren bei Versuchsreihe 1, 2 und 4 Kaliglas, bei 3 Quarzglas).

Nr.	2r	Temp.	p_0	v_0	k	T	$\alpha \cdot 10^3$
1	0.43	—15°	2.2	1020	49.5	14	0.46
2	0.43	—15°	2.4	1040	68.5	10	0.64
3	0.5	—15°	1.75	1000	58	12	0.63
4	0.48	—15°	2.5	905	69	10	0.72
im Mittel:					64	11	0.61

Schließlich haben wir zum Vergleich auch Versuche mit Methyl in verschiedenen Transportgasen angestellt; die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Methyl (Röhren aus Quarzglas).

Transportgas	2r	Temp.	p_0	v_0	k	T	$\alpha \cdot 10^3$
H ₂ ⁸⁾	0.5	—70°	2	1400	118	5.8	0.95
H ₂	0.5	—74°	2.5	720	79	8.8	0.61
He	0.5	—60°	1.95	960	rund 80	8	0.6
He	0.5	—60°	1.95	960	82	8.4	0.62
N ₂	0.5	—70°	2.10	860	97.5	7.1	0.75
N ₂	0.5	—70°	2.30	950	98.7	7.0	0.76

Aus dem Vergleich der in Tabelle 2, 3 und 4 niedergelegten Versuche geht bereits eindeutig hervor, daß beim Verschwinden des Radikals die Natur des Transportgases keine wesentliche Rolle spielen kann. Bei Wasserstoff wäre eine Reaktion im Gasraum von der Art: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ denkbar⁹⁾. Da in Stickstoff, Neon + Helium und reinem Helium aber die Geschwindigkeit der Inaktivierung des freien Äthyls und Methyls stets von derselben Größenordnung ist, kann auch im Wasserstoffstrom

⁶⁾ Das Verhältnis Ne: He war das der atmosphärischen Luft (3:1); für die Überlassung der Edelgase sind wir Hrn. Dr. F. Pollitzer von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth bei München, zu großem Dank verpflichtet.

⁷⁾ Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 2.

⁸⁾ Dieser Versuch ist bereits in Mittell. I, S. 1343ff. publiziert.

⁹⁾ s. H. v. Hartel u. M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 97, 132 [1930].

die Reaktion mit dem Transportgas höchstens eine ganz untergeordnete Bedeutung haben. Da ferner ein Zusammentreten zweier Radikale in der homogenen Gasphase nur möglich wäre, wenn unter Beteiligung eines Moleküls des Transportgases ein Dreierstoß erfolgt¹⁰⁾, solche Dreierstöße aber bei den hier vorliegenden niedrigen Drucken viel zu selten vorkommen, um eine Rolle spielen zu können¹¹⁾, dürfen wir aus den mitgeteilten Daten schon ohne nähere Berechnung schließen, daß das Verschwinden der Radikale eine Wandreaktion ist.

Verschwindet nun jedes Radikal beim ersten Auftreffen auf die Wand, oder wird es öfters reflektiert, ehe es seine Wirksamkeit verliert? Wir können, ebenfalls noch ohne genauere Berechnung, leicht beweisen, daß das erstere der Fall ist, und zwar unter Heranziehung der Versuche mit Metallspiegeln; denn es gelingt, durch einen Spiegel aus Blei von nur 1 cm Länge die Radikale völlig zu binden, während bei derselben Gasgeschwindigkeit im metall-freien Rohr auch noch nach 40 cm freie Radikale nachweisbar sind. Da zur völligen Vernichtung im Bereich des Metallspiegels jedes Radikal mindestens 1-mal auftreffen muß, zeigt schon diese rohe Betrachtung, daß in metall-freien Röhren die Radikale sehr oft reflektiert werden können, ohne ihre Wirksamkeit einzubüßen.

Es schien uns der Mühe wert, mit möglichster Genauigkeit festzustellen, wie lang ein Metallspiegel bei gegebener Gasgeschwindigkeit sein muß, um die freien Radikale vollständig zu binden. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß vor einem in der üblichen Weise angelegten „Meßspiegel“ ein „Schutzspiegel“ angebracht wurde, dessen Länge von Versuch zu Versuch verringert wurde. Es ergab sich, daß ein Schutzspiegel von 1 cm Länge den Meßspiegel praktisch völlig vor Angriff des Radikals bewahrt, daß eine Länge von $\frac{1}{2}$ cm aber nicht mehr genügt, um ein rasch merkliches Anfressen des Meßspiegels zu verhindern.

Die Möglichkeit, einerseits bei Schutzspiegeln die minimale Breite festzulegen, die zur praktisch völligen Bindung des Radikals nötig ist, und andererseits in metall-freien Röhren die Halbwertszeit des Radikals zu bestimmen, eröffnete den Weg, recht genau zu berechnen, das wievielte Auftreffen des Radikals in beiden Fällen zur Zerstörung der Aktivität führt. Die Ableitung der zu dieser Berechnung notwendigen exakten Formeln der kinetischen Gastheorie hat Hr. K. Herzfeld in Baltimore unternommen¹²⁾. Wir geben an dieser Stelle nur die Schlußformel für den „Haftkoeffizienten“ („Akkommodationskoeffizienten“) α an, worunter wir den Bruchteil

¹⁰⁾ vergl. K. F. Herzfeld, Ztschr. Physik 8, 132 [1922]; M. Born u. J. Franck, ebda. 31, 411 [1925]; M. Polanyi u. E. Wigner, ebda. 33, 429 [1925].

¹¹⁾ Unter unseren Versuchs-Bedingungen finden an der Entstehungsstelle der Radikale pro ccm nicht mehr als 10^8 Dreierstöße zwischen zwei C_2H_5 und einem H_2 im Laufe von $\frac{1}{100}$ sec. statt; während dieser Zeit zerfällt von der aus dem zersetzten Blei-äthyl stammenden Radikalmenge von rund $2 \cdot 10^{16}$ Molekülen bereits die Hälfte, also etwa 10^{15} . Man sieht daraus, daß die Zahl dieser Dreierstöße viel zu gering ist, um auf das Verschwinden der Radikale Einfluß zu haben. Noch viel seltener finden natürlich Zusammenstöße zwischen drei C_2H_5 statt, da die molare Konzentration des C_2H_5 sich zu der des H_2 wie 1 : 10000 verhält (vergl. Anmerkung 29 auf S. 2718).

¹²⁾ s. F. Paneth u. K. Herzfeld, Ztschr. Elektrochem. 37, 577 [1931].

der beim Auftreffen auf die Wand verschwindenden Radikale verstehen:

$$\alpha = kr/2\bar{v} + Dk^2r/2\bar{v}v^2.$$

Hierbei bezeichnet:

$\bar{v} = \sqrt{Rt/2\pi M} = 1/4$ der mittleren Molekulargeschwindigkeit des Radikals, k die bereits in den obigen Tabellen angegebene Reaktionskonstante, r den Rohrradius, v die Strömungsgeschwindigkeit, D die Diffusionskonstante des Radikals, M sein Molekulargewicht, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Bei Zimmer-Temperatur wird $\bar{v} = 1.63 \times 10^4$ für Methyl, und 1.15×10^4 für Äthyl.

Für geringe Werte von r zeigte sich bei der Zahlen-Rechnung, daß das zweite Glied in der Klammer vernachlässigt werden kann, so daß sich schließlich für α folgende einfache Formel ergibt: $\alpha = kr/2\bar{v}$, die weder Gasgeschwindigkeit noch Diffusionskonstante mehr enthält, so daß α demnach in erster Näherung von der Natur des Transportgases unabhängig sein müßte, wenn sich dieses nicht durch einen Einfluß auf k — etwa infolge seiner eigenen Adsorption an der Glaswand — bemerkbar macht.

Mit dieser Formel sind die Werte für α in den letzten Spalten von Tabelle 2, 3 und 4 berechnet, mit Ausnahme der Versuchsreihe 7 in Tabelle 2, bei der die Berücksichtigung des zweiten Gliedes erforderlich war. Man erkennt aus allen drei Tabellen, daß der Haftkoeffizient stets von der Größenordnung 10^{-3} ist, d. h. also, daß von 1000 auftreffenden Radikalen nur etwa eines von der Glaswand nicht reflektiert wird, sondern seine Wirksamkeit einbüßt. Im einzelnen ergibt sich, daß α auch unter anscheinend gleichen Versuchs-Bedingungen, wie etwa bei den Versuchsreihen 1 und 2 der Tabelle 2, im Verhältnis 1.1 : 0.75 sich ändern kann; in Anbetracht der vielen Einflüsse, von denen die Beschaffenheit der Glasflächen abhängt, ist dies nicht überraschend. Ob aus dem geringeren Wert des α bei den Versuchen in Neon-Helium, gegenüber denen in Wasserstoff, auf einen Einfluß der Gase auf die Wandbeschaffenheit geschlossen werden darf, möchten wir darum noch nicht entscheiden.

Bezüglich der Berechnungen über die Wirksamkeit der Schutzspiegel muß auf die Arbeit von Paneth und Herzfeld verwiesen werden. Dort wird gezeigt, daß unter der Voraussetzung $\alpha = 1$, also eines sofortigen Haftens aller Radikale, ein Schutzspiegel von 1 cm Breite nur mehr 0.6% der freien Radikale durchlassen kann, ein Spiegel von $1/2$ cm Breite aber bereits 8%. Da wir bei unseren Experimenten gerade beim Verringern der Breite des Schutzspiegels von 1 auf $1/2$ cm einen deutlichen Angriff auf die Prüfspiegel wahrgenommen haben, dürfen wir daher schließen, daß die Annahme $\alpha = 1$ bei den Metallspiegeln der Wahrheit sehr nahe kommt. An reaktionsfähigen Metallen bleibt also praktisch jedes Radikal bereits beim ersten Stoß haften.

Auf Grund der erreichten Einblicke in den Reaktions-Mechanismus können wir nun auch die Frage diskutieren, welche Möglichkeiten uns zur Verfügung stehen, um die Lebensdauer der Radikale zu vergrößern. Die letzte Reihe der Tabelle 2 läßt erkennen, daß im weiteren Rohr die Halbwertszeit wesentlich größer ist, daß aber der daraus berechnete Haftkoeffizient α sich nicht geändert hat. Umgekehrt hätten wir natürlich, unter der Annahme gleichen α , vorausberechnen können, daß die Halbwertszeit in dem weiteren Rohr 3–4-mal so groß sein wird; so kann man aus den For-

meln ableiten, Rohre welcher Form und Größe, und welcher Gasdruck, sich am besten bewähren müssen, wenn man Radikale möglichst lange konservieren will. Erhöhung des Gasdrucks muß zunächst durch Erschwerung der Diffusion der Teilchen an die Wand günstig wirken¹³⁾, doch muß vermieden werden, den Gasdruck so hoch zu steigern, daß Dreierstöße durch ihr häufiges Vorkommen die Rekombination der Radikale beschleunigen.

Ferner ist anzunehmen, daß der Haftkoeffizient α auch von der mehr oder weniger zufälligen Beschaffenheit der Glaswände abhängig ist. Hierauf beruht offenbar der große Unterschied in den Ergebnissen der Versuchsreihen 1 und 2 in Tabelle 2 und Tabelle 4, und das läßt Versuche erfolgversprechend erscheinen, die Glaswände eigens zu vergiften. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß zwischen Kaliglas und Quarzglas kein deutlicher Unterschied in bezug auf α zu bemerken war.

Sogar ein von den Radikalen nicht angreifbares Metall, wie Eisen, wirkt anscheinend nicht anders als Glas. Dafür sprechen Versuche, die wir über das Abklingen der Aktivität von freiem Methyl in Quarzröhren angestellt haben, in welche wir — abwechselnd zwischen Leerversuchen — dünne Platten aus Glas oder Eisen hineinlegten. Die Platten waren rund 30 cm lang und 0.3 cm breit. An glattem Glas, das in dieser Weise als Scheidewand in das Quarzrohr eingeführt war, trat eine Verminderung der Aktivität des Methyls um 23% ein (gemessen an der Gewichtsabnahme eines Tellurspiegels); mit Flußsäure geätzte Glasplatten gaben eine praktisch gleich große Aktivitäts-Verringerung, nämlich 20%; und Eisenplatten derselben Größe hatten eine Aktivitäts-Verringerung von 25% zur Folge. Daß alle eingeführten Scheidewände eine gewisse Abnahme der Aktivität bewirken müssen, folgt unmittelbar aus der durch sie verursachten Vergrößerung der Oberfläche¹⁴⁾; doch ist es bemerkenswert, daß Eisen gegenüber freien Radikalen nicht mehr zerstörend wirkt als Glas, während es bekanntlich¹⁵⁾ die Vereinigung von atomarem Wasserstoff zu H_2 katalytisch so sehr begünstigt, daß keine Spur aktiven Wasserstoffs bei unseren Versuchen das Eisenblech hätte passieren können¹⁶⁾.

Nach allgemeinen Erfahrungen¹⁷⁾ ist auch noch eine Temperatur-Abhängigkeit von α vorauszusehen. Abkühlen einer Stelle des Rohres auf die Temperatur der flüssigen Luft vernichtet, wie wir uns überzeugt haben, jede Aktivität¹⁸⁾; offenbar ist hier, wie zu erwarten, $\alpha = 1$. Vor-

¹³⁾ Die geringe Änderung des Gasdrucks, die wir vorgenommen haben (vergl. Tabelle 2, Zeile 3 und 4), macht diese Wirkung noch nicht deutlich.

¹⁴⁾ Wir haben größenordnungsmäßig die Wirkung einer solchen eingelegten Glasplatte abzuschätzen versucht, indem wir uns den durch den halben Umfang und den Durchmesser begrenzten Hohlraum durch eine kreisrunde Röhre gleicher Oberfläche ersetzt dachten. Die hierdurch bewirkte Verringerung der mittleren Lebensdauer beträgt in der Tat rund 20%.

¹⁵⁾ s. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 113, 199 [1924].

¹⁶⁾ Nebenbei sei bemerkt, daß der Einwand, die Metallspiegel bei unseren Versuchen würden möglicherweise nicht durch freie Radikale, sondern durch aktiven Wasserstoff aufgezehrt (s. G. Schultze u. E. Müller, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 267 [1930]), der schon aus anderen Gründen unhaltbar war (s. F. Paneth, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 155 [1930]), durch diese Versuche mit Eisen besonders anschaulich widerlegt wird.

¹⁷⁾ s. bes. B. R. Knudsen, Ann. Physik 84, 593, 632 [1911].

¹⁸⁾ vergl. Mittel. I, S. 1340.

läufige Versuche, umgekehrt durch eine Erhöhung der Temperatur α zu verkleinern, haben bereits aussichtsreiche Ergebnisse geliefert. Hr. W. Hofeditz hat bei Versuchen mit Methyl in einem Quarzrohr gefunden, daß beim Heizen des Rohres zunächst eine Vergrößerung und dann erst wieder eine Verringerung der Halbwertszeit eintritt; zwischen den absoluten Temperaturen 550° und 800° ist die Halbwertszeit um ein Mehrfaches größer als bei 300° .

Schließlich ist die Frage von Interesse, welche Produkte sich bilden, wenn die freien Radikale an Glas- oder Quarzrohren zum Verschwinden gebracht werden. Bei Methyl haben unsere Versuche, diese Produkte zu fassen, kein Resultat gehabt; wenn das Quarzrohr an einer Stelle, wo praktisch kein freies Methyl mehr vorhanden war, in ein Bad von flüssiger Luft getaucht wurde, erhielten wir kein Kondensationsprodukt. Dadurch sind aber nur relativ schwer flüchtige Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen, denn es ist wahrscheinlich, daß — infolge der großen Geschwindigkeit des bei unseren Versuchen zur Anwendung kommenden Gasstromes — z. B. Äthan bei einer Kühlung des Rohres auf die Temperatur der flüssigen Luft nicht zurückgehalten würde¹⁹⁾. Im Fall des freien Äthyls aber hatten unsere Versuche Erfolg; wir konnten nachweisen, daß sich bei seinem Verschwinden Butan bildet.

Die Versuche verliefen folgendermaßen: Bleitetraäthyl wurde in der üblichen Weise im H_2 -Strom in einer Röhre zersetzt; 50–60 cm hinter der Zersetzungsstelle befand sich ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr zur Kondensation der entstandenen Produkte. Wir haben zwei Versuche ausgeführt, beim ersten wurde 20 Stdn., beim zweiten 30 Stdn. kondensiert. Zwecks Fraktionierung wurden nach Beendigung jedes Versuches die gesamten entstandenen Kohlenwasserstoffe im Hochvakuum in ein Rohr B destilliert, das durch Hähne in Verbindung mit 2 senkrechten, unten geschlossenen Rohren A und C stand. Als wahrscheinliche Endprodukte vermuteten wir nach den alten Versuchen Franklands²⁰⁾ *n*-Butan, Äthan und Äthylen. Um die leichter flüchtigen Bestandteile (Äthan und Äthylen) herauszudestillieren, wurde B auf -130° , A auf -180° gekühlt. Nach 10 Min. war eine winzige Menge übergegangen. Dann wurde der Hahn zwischen A und B geschlossen, und B auf -90° , C auf -180° gekühlt. Innerhalb 4 Min. destillierte die Gesamtmenge bis auf kleine Reste nach dem Rohre C, das seinerseits in Verbindung mit einem Manometer stand, worauf das Rohrstück zwischen A und C abgeschmolzen wurde. Durch Eintauchen von C in Bäder bekannter Temperatur ließ sich nun in üblicher Weise die Dampfdruck-Kurve aufnehmen. In Fig. 2 (S. 2710) sind die Resultate eines Versuches graphisch dargestellt; der Logarithmus des Dampfdrucks ist gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Der zweite Versuch lieferte eine fast identische Kurve. Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Dampfdruck-Kurve ein wenig oberhalb der für *n*-Butan²¹⁾ verläuft. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven für Propan, *i*-Butan und *n*-Pentan eingezeichnet. Der höhere Dampfdruck unserer Substanz gegenüber *n*-Butan läßt sich zwanglos durch Beimengung eines leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffs

¹⁹⁾ Wir wollen die Versuche daher mit kälteren Bädern wiederholen.

²⁰⁾ s. Zitat in Mitteil. II, S. 2702 und 2703 Anm. 4 und 7.

²¹⁾ s. A. Burrell u. J. W. Robertson, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2181 [1915].

erklären, z. B. von Äthan, das sich bei den geringen, zur Verfügung stehenden Mengen (ca. 30 mg) kaum völlig abtrennen läßt.

Um einen weiteren Beweis für die Gleichheit der Hauptmenge unseres Stoffes mit Butan zu erbringen, haben wir sein Molekulargewicht bestimmt, sowie das Verhalten gegen Brom geprüft. Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurde er in ein Röhrchen eingeschmolzen, gewogen und in einem mit Manometer versehenen Kölbchen bekannten Volumens vergast; hierbei wurde das Öffnen des Röhrchens im Vakuum vorgenommen und auf diese Weise verlustloses Arbeiten ermöglicht. Das Gewicht g der Substanz betrug 28 mg, das Volumen v des Gefäßes 22.25 ccm, der abgelesene Druck p 390 mm Hg und die absolute Temperatur T 228° K; hieraus berechnet sich ein Molekulargewicht $M = gRT/pv = 58.0^{23}$, mit einem Meßfehler von 1%. Das Molekulargewicht von Butan beträgt 58.1. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Werte ist natürlich Zufall, zumal die Abweichung von den idealen Gasgesetzen nicht berücksichtigt ist, doch kann kein Zweifel darüber bestehen, daß wir es mit einem Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen zu tun haben.

Es war nun noch die Möglichkeit auszuschließen, daß ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen (Butylen) sich gebildet hätte, auf den die gefundene Dampfdruck-Kurve ebenso gut wie auf Butan stimmen würde²³). Zu diesem Zweck wurden in die abgekühlte Substanz einige Tropfen Brom in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und darauf das Röhrchen verschlossen. Es trat keine sichtbare Entfärbung ein, auch nicht nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur (Butadien lagert bei -30° momentan Brom an). Durch mehrfache fraktionierte Kondensationen ließen sich von den 28 mg Ausgangsprodukt 20 mg rein wiedergewinnen; die Dampfdruck-Kurve hatte sich praktisch nicht gegenüber der früher gemessenen verändert. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die Substanz ungesättigte Bestandteile in merklicher Menge nicht enthielt. Auch hätten sich Butylen-dibromide wegen ihrer hohen Siedepunkte (ca. 150°) leicht finden lassen.

Wir können demnach durch diese Versuche als bewiesen ansehen, daß sich bei der Desaktivierung von freiem Äthyl als einziges, in nennenswerter Menge durch flüssige Luft kondensierbares Produkt *n*-Butan bildet (identifiziert durch Dampfdruck-Kurve, Molekulargewicht, Inaktivität gegen Brom). Natürlich ist dabei nicht gesagt, daß andere, leichter flüchtige, Stoffe nicht entstehen können; mit der vorliegenden Anordnung wären z. B. Methan und vermutlich auch Äthan und Äthylen nicht faßbar. Aus der zersetzten Menge Bleitetraäthyl (bestimmt durch das Gewicht des abgeschiedenen Bleies) ergab sich die diesem entsprechende maximale Menge Butan zu 110 mg; als Reinprodukt lagen nur 28 mg vor, die Ausbeute betrug demnach nur 25%. In Wirklichkeit dürfte allerdings erheblich mehr entstanden sein, da bei der Fraktionierung und infolge Absorption durch das Schliff-Fett sicher merkliche Mengen verloren gegangen sind, und es außerdem wahrscheinlich ist, daß bei der großen Strömungs-Geschwindigkeit etwas Butan von Anfang an nicht im Kondensationsrohr festgehalten, sondern zerstäubt wurde. Immerhin spricht der vorliegende Versuch dafür, daß ein Teil des

²³) Gaskonstante $R = 62400 \text{ mm Hg} \times \text{ccm}$.

²³) Die Dampfdruck-Kurve von Butylen ist in der Figur 2 nicht eingetragen, da sie so nahe oberhalb der von *n*-Butan liegt, daß die Übersichtlichkeit leiden würde.

freien Äthyls sich nicht zu Butan dimerisiert, sondern auf andere Weise umsetzt²⁴⁾. Über die Größe dieses Anteils können wir einstweilen keine Angaben machen.

Es sei betont, daß die Entstehung von Butan als Endprodukt bei der thermischen Zersetzung von Bleitetraäthyl ganz im Einklang mit den oben bereits erwähnten Versuchen von Frankland²⁵⁾ steht; während er bei seiner Versuchs-Anordnung nur die Endprodukte fassen konnte und neben Butan Äthylen und Äthan erhielt, entsteht bei unseren Versuchen zunächst in der Hauptmenge freies Äthyl²⁶⁾. Es besteht zwar die Möglichkeit, daß sich ein Teil des von uns gefundenen Butans schon in der heißen Zone bei der Zersetzung des Bleitetraäthyls bildet, doch dürfte dieser Anteil nur gering sein. Dies geht daraus hervor, daß bei der Zersetzung von Bleitetraäthyl der Bleispiegel, der aufgezehrt werden soll, annähernd von derselben Stärke sein kann, wie der neu entstehende Bleispiegel; dies ist nur dann verständlich, wenn fast alle theoretisch möglichen freien Radikale sich tatsächlich auch bis zum Prüfspiegel in freiem Zustand halten.

Zum Schluß sei hervorgehoben, daß der von uns gefundene monomolekulare Abfall der Aktivität des Radikals zu seiner Erklärung nur verlangt, daß stets ein konstanter Bruchteil der vorhandenen Radikale beim Auftreffen auf die Wand verschwindet. Dies ist der zeitbestimmende Vorgang; in welcher Weise die von der Wand festgehaltenen Radikale dann weiter reagieren, ist ohne Einfluß auf den logarithmischen Abfall der von uns gemessenen Aktivität. Wenn wir uns über das weitere Schicksal der Radikale an der Wand eine Vorstellung bilden wollen, so ist es wahrscheinlich, daß sie in adsorbiertem Zustand an der Wandfläche diffundieren müssen, ehe es zu einer chemischen Reaktion kommt. Bei den Metallspiegeln ergibt sich dies aus der Überlegung, daß zwar, wie wir gefunden haben, $\alpha = 1$ ist, also jedes Radikal bei Berührung mit dem Metall festgehalten wird, daß aber zur Bildung von Diäthylzink zwei Radikale, zur Bildung von Tetraäthylblei

²⁴⁾ Es ist wahrscheinlich, daß die Art der aus den Radikalen entstehenden Kohlenwasserstoffe stark mit der Temperatur variiert, und da die Radikale infolge ihrer Erzeugungsmethode immer zunächst eine mehrere Zentimeter lange heiße Zone von 400° bis 450° durchstreichen und erst dann in Zimmer-Temperatur kommen, würde diese Tatsache allein das Auftreten mehrerer Reaktionsprodukte erklären. Auch ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß sich das freie Äthyl mit anderen Kohlenwasserstoffen in mannigfacher Weise umsetzt; s. hierüber H. S. Taylor u. W. H. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1111 [1930].

²⁵⁾ Frankland (A. 71, 171, 189 [1849]) gibt als Analysen-Ergebnis neben etwas Stickstoff 50% „Äthyl“ (= Butan), 26% „Methyl“ (= Äthan) und 22% „Elyl“ (= Äthylen) an; vergl. Mitteil. II, Anm. 7 auf S. 2703.

²⁶⁾ Beim Auftreten von freiem Äthyl ist stets die Möglichkeit zur Bildung nicht nur von Butan, sondern auch von Äthylen und Äthan durch Disproportionierung gegeben; siehe dazu H. Wieland und Mitarbeiter, A. 381, 200, 202 [1911]; B. 55, 1816, 1819 [1922]. Es sei an dieser Stelle besonders auch auf die Versuche von Hein verwiesen, welcher gezeigt hat, daß bei der Elektrolyse von Natrium-äthyl in Zink-äthyl sich als Zwischenprodukt an der Anode freies Äthyl bildet, das sich an unangreifbaren Elektroden in die drei Gase Äthylen, Äthan und — in einem geringen Maße — wahrscheinlich Butan verwandelt (F. Hein, Ztschr. Elektrochem. 28, 469 [1922]; F. Hein u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. Chem. 142, 179 [1924], 158, 153 [1926]). Die thermische Zersetzung von Natrium-äthyl liefert fast ausschließlich Äthylen und Äthan (P. Schorigin, B. 43, 1931 [1910]; W. H. Carothers u. D. D. Coffman, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 588 [1929]).

sogar vier an demselben Metallatom zusammenkommen müssen. Könnten die Radikale nur festgehalten werden, wenn tatsächlich aus dem Gasraum bereits vier gleichzeitig auf ein und dasselbe Bleiatom auftreffen, dann könnten wir nicht $\alpha = 1$, sondern nur einen um Größenordnungen geringeren Wert von α finden. Da aber aus den Versuchen von Volmer und seinen Mitarbeitern²⁷⁾ bekannt ist, daß adsorbierte Stoffe eine Beweglichkeit in der adsorbierenden Fläche besitzen, können wir mit gutem Recht annehmen, daß z. B. die auf einer Metallfläche adsorbierten Äthylradikale so lange in der Fläche diffundieren, bis sich vier an einem Bleiatom zusammenfinden, wodurch flüchtiges Bleitetraäthyl entsteht, und das Blei auf diese Weise verschwindet²⁸⁾.

Analog geht wahrscheinlich auch die Bildung des Butans an der Glaswand vor sich; die Konzentration der C_2H_5 -Radikale an der Glasoberfläche ist äußerst gering, so daß ein direktes Auftreffen eines Radikals auf ein schon adsorbiertes sehr unwahrscheinlich ist. Denn selbst wenn wir annehmen, daß alle Radikale sich an der Wand befinden und keines im Gasraum, könnte bei unseren Versuchs-Bedingungen auch unmittelbar hinter der Zersetzungsstelle nur etwa $1/1000$ der Glasoberfläche mit Äthylgruppen bedeckt sein²⁹⁾.

Zusammenfassend können wir uns demnach folgendes Bild von dem Mechanismus des Verschwindens der freien organischen Radikale machen: An einem reaktionsfähigen Metallspiegel, wie etwa Zink oder Blei, bleibt jedes Radikal beim ersten Auftreffen haften; nachdem durch Oberflächen-Diffusion sich die nötige Zahl von Radikalen an einem und demselben Metallatom zusammengefunden hat, entstehen definierte chemische Produkte, die im Fall ihrer Flüchtigkeit von dem Gasstrom fortgeführt werden. An Glas — und ebenso an Quarz oder Eisen — bleibt von den auftreffenden Radikalen nur ein kleiner Bruchteil — der Größenordnung nach $1/1000$ — haften. Dieser Haftkoeffizient (Akkommodationskoeffizient) ist von der Temperatur des Glases und von seiner zufälligen Beschaffenheit abhängig, innerhalb eines und desselben Rohres aber praktisch konstant. Dies erklärt den von uns beobachteten monomolekularen Verlauf des Verschwindens der Radikale. An der Glasoberfläche tritt dann in sekundärer Reaktion die Umwandlung der Radikale in inaktive Kohlenwasserstoffe ein.

Wir danken Hrn. K. Hahnfeld für die Anstellung verschiedener Versuche, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung bei der Beschaffung der Apparate und der flüssigen Luft.

²⁷⁾ s. besond. M. Volmer u. G. Adhikari, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 46 [1926].

²⁸⁾ Möglicherweise zeigt auch Trialkylblei schon eine gewisse Flüchtigkeit; vergl. die Versuche von G. Grüttner u. E. Krause, B. **49**, 1415 [1916]. Über den Nachweis der Existenz von Verbindungen des 3-wertigen Bleis mit Alkylen s. Th. Midgley, C. A. Hochwalt und G. Calingaert, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1821 [1923], mit Arylen E. Krause und M. Schmitz, B. **52**, 2165 [1919].

²⁹⁾ Die Konzentration der Radikale beträgt bei einer Beladungs-Temperatur von -23° maximal 10^{-11} Mol. pro ccm, bzw. ihre molare Konzentration 10^{-4} Mol. C_2H_5 pro Mol. H_2 . Würde sich diese Radikalmenge nicht im Gasraum, sondern an der Rohrwandung befinden, so würde sie unter Annahme eines Querschnitts für aliphatische Ketten von $20 \cdot 10^{-16}$ qcm (s. z. B. A. Eucken, Lehrbuch d. chemischen Physik, Leipzig 1929, S. 490) in unserem Versuch $1/500$ der Oberfläche einnehmen.