

Werk

Titel: Theoretische und praktische Probleme auf dem Gebiete der Reaktionskinetik

Autor: Eucken, A.

Jahr: 1937

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_1937_0018|log9

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Theoretische und praktische Probleme auf dem Gebiete der Reaktionskinetik.

Von

A. Eucken.

1. Nur auf wenigen Gebieten der Naturwissenschaften sind die Aufgaben wissenschaftlicher Forschung und der Technik so eng miteinander verknüpft wie im Bereiche der physikalischen Chemie. Es sei insbesondere erinnert an das Gebiet der Metallkunde, dessen wissenschaftliche Grundlagen in erster Linie von G. TAMMANN in Göttingen geschaffen wurden, und das für die technische Verwendung von Metallen als Werkstoffe für die mannigfaltigsten Zwecke von größter Bedeutung geworden sind. Einen technisch überaus bedeutungsvollen Zweig der physikalischen Chemie bietet auch die Elektrochemie, deren Entwicklung hinsichtlich ihrer theoretischen Grundlagen von W. NERNST während seiner Göttinger Tätigkeit entscheidend gefördert wurde. Für die rein chemische Produktion wurde die physikalische Chemie im Laufe der vergangenen Jahrzehnte zunächst bedeutungsvoll durch wissenschaftliche Arbeiten über das chemische Gleichgewicht. Die Untersuchungen waren teils experimenteller Natur (M. BODENSTEIN), teils vorwiegend theoretischer Natur; insbesondere bedeutete der von W. NERNST 1906 aufgestellte Wärmesatz einen sehr wichtigen Fortschritt, da er die Möglichkeit einer absoluten Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Daten eröffnete. Einen der bedeutsamsten praktischen Erfolge der wissenschaftlichen Arbeiten über chemische Gleichgewichte bildet die Entwicklung der Hochdruckhydrierungsverfahren zur technischen Erzeugung von Ammoniak, Methanol und Benzin. Indessen ist die theoretische und experimentelle (laboratoriumsmäßige) Untersuchung der chemischen Gleichgewichte in der letzten Zeit zu einem gewissen Abschluß gelangt, da man dieses Gebiet jetzt zum mindesten soweit beherrscht, daß man in der Lage ist, mit einiger Sicherheit diejenigen Aussagen (z. B. hinsichtlich der prinzipiellen Durchführbarkeit bestimmter chemisch-technischer Produktionsprozesse und der Wahl günstiger Bedingungen des Druckes und der Temperatur)

zu machen, welche von der chemischen Gleichgewichtslehre überhaupt erwartet werden können. Dagegen bleibt noch eine sehr wesentliche Lücke: Die chemische Gleichgewichtslehre vermag *nicht* vorauszusagen, mit welcher Geschwindigkeit eine Reaktion ablaufen wird. Und doch ist auch diese Frage technisch von allergrößter Bedeutung, denn eine chemische Großapparatur (z. B. ein Reaktionsofen) arbeitet unwirtschaftlich, wenn in ihm der an sich (auf Grund der Gleichgewichtslehre) maximal mögliche Umsatz der Ausgangsstoffe nur langsam erreicht wird. So tritt denn gegenwärtig in der physikalischen Chemie das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit als eines der bedeutsamsten stark in den Vordergrund. Damit soll freilich keineswegs gesagt sein, daß nicht schon in früheren Jahren grundlegende Untersuchungen über reaktionskinetische Fragen ausgeführt worden seien, doch kann von einer wirklichen, sei es theoretischen, sei es praktischen Beherrschung des Gesamtgebietes der Reaktionskinetik gegenwärtig noch nicht die Rede sein.

2. Die Schwierigkeit der Behandlung reaktionskinetischer Fragen beruht darauf, daß sich für sie kein einigermaßen einfaches allgemein gültiges theoretisches Schema entwickeln läßt, wie dieses in der chemischen Gleichgewichtslehre der Fall ist. Vielmehr treten von Fall zu Fall, selbst bei chemisch ähnlichen Stoffen sehr erhebliche Unterschiede in bezug auf das reaktionskinetische Verhalten auf, deren Verständnis zwar wohl nicht prinzipiell unmöglich ist, welches aber doch eine sehr starke Berücksichtigung individueller Eigenschaften der einzelnen Molekülarten erfordert. Beispielsweise ist der Reaktionsablauf bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff durchaus anders geartet (erheblich komplizierter) als der bei der Jodwasserstoffbildung aus gasförmigem Jod und Wasserstoff. Immerhin wird die Überwindung dieser Schwierigkeiten, die abgesehen von praktischen Erfolgen vor allem auch eine genauere und mehr ins Einzelne gehende Kenntnis der Eigenschaften zahlreicher Molekülarten und ihrer Wechselwirkungen erhoffen läßt, im Laufe der Zeit durch mühevollen und langjährige Arbeit erreichbar sein. Freilich kommt es hierbei darauf an, die Gesamtaufgabe von vornherein planmäßig in Angriff zu nehmen. Vor allem erscheint es unvorteilhaft, zu frühzeitig solche technischen Reaktionen als unmittelbare Objekte wissenschaftlicher Untersuchungen zu wählen, deren Mechanismus von vornherein als recht verwickelt anzusehen ist, vielmehr empfiehlt es sich, zunächst einfachere verwandte Reaktionen auszuwählen, an diesen zu prüfen, ob und wie sich bei diesen Ergebnisse

herausschälen lassen, die als typisch und verallgemeinerungsfähig anzusehen sind, und dann erst zu den komplizierteren Fällen überzugehen.

Unglücklicherweise ist gerade eine der technisch wichtigsten Reaktionen, nämlich der für Explosionsmotoren so bedeutungsvolle *Verbrennungsprozeß von organischen Verbindungen*. (Kohlenwasserstoffen usw.) in ihrem Ablauf recht verwickelt. Zwar ist über dieses Thema bereits eine außerordentlich große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht worden, doch steht das bisher erzielte Ergebnis nur in einem bescheidenen Verhältnis zu der aufgewandten Arbeit, so daß „diese Prozesse sowohl bezüglich der Aufklärung ihres Chemismus, ihrer Kinetik — und noch mehr ihrer Elementarakte — in ersten Anfängen stehen“¹⁾.

Wenn nun speziell das Problem der Kinetik der Verbrennungsprozesse organischer Körper auf hinreichend breiter Basis erneut in Angriff genommen werden soll, wozu freilich die Möglichkeiten eines einzelnen Institutes schwerlich ausreichen, so wird es zunächst erforderlich sein, im Hinblick auf die erwähnten Schwierigkeiten der Aufgabe zunächst die erforderlichen reaktionskinetischen Grundlagen einer sorgfältigen Nachprüfung zu unterwerfen. Denn gewisse Grundlagen und Grundvorstellungen über den Verbrennungsmechanismus sind nach den bisher ausgeführten Arbeiten zwar vorhanden, doch haben diese noch keineswegs zu einer einheitlichen Auffassung über den Gesamtprozeß, vor allem auch über diejenigen Einflüsse geführt, welche die Verbrennung verlangsamen (Antiklopfmittel) und welche sie beschleunigen (Katalysatoren). Nach den bisherigen Erfahrungen pflegt man anzunehmen, daß *größere organische Moleküle in den meisten Fällen unmittelbar vor ihrer Oxydation in kleinere Spaltstücke zerfallen*²⁾; zwar ist die Möglichkeit einer unmittelbaren Oxydation der intakten Molekeln keineswegs auszuschließen, doch scheint es, als ob dieser (wahrscheinlich relativ langsam sich abspielende) Prozeß, bei explosionsartigen Verbrennungen, wie sie in den Zylindern der Automobil- und Flugzeugmotore auftreten, nur von untergeordneter Bedeutung sei. Auf alle Fälle wird es daher zweckmäßig sein, zunächst den *Mechanismus des Zerfalls organischer Molekeln*, der bei höheren Temperaturen stets eintritt, auch wenn sich keine Verbrennung der entstandenen

1) W. FRANKENBURGER, *Katalytische Umsetzungen*, Leipzig 1937, S. 110.

2) Vgl. hierzu insbesondere PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1839 (1929); **56**, 2034 (1934).

Spaltprodukte anschließt, einer möglichst eingehenden und vielseitigen Untersuchung zu unterwerfen. Übrigens bietet der thermische Zerfall größerer organischer Molekeln auch als solcher insofern unmittelbares technisches Interesse, als in neuerer Zeit die *Herstellung leichter Benzine aus schweren Kohlenwasserstoffen durch „Krackung“*, d. h. durch kurze Erwärmung auf hohe Temperatur von erheblicher Bedeutung geworden ist.

3. Bei einer einigermaßen umfassenden *Untersuchung des thermischen Zerfalls organischer Stoffe* beginnt man selbstverständlich zweckmäßig mit relativ kleinen und einfach gebauten Molekeln. Ein besonders einfaches Beispiel bildet das Formaldehyd (H_2CO), aus dem beim Zerfall als Endprodukt molekularer Wasserstoff (H_2) und Kohlenoxyd (CO) entstehen³⁾. Für den Zerfallsmechanismus bestehen hier nur zwei Möglichkeiten: a) Die beiden H-Atome treten untereinander in Wechselwirkung und vereinigen sich miteinander; gleichzeitig wird die Bindung zwischen ihnen und dem C-Atom zunächst gelockert und bald darauf völlig gelöst; der molekulare Wasserstoff bildet sich hiernach somit in einer Stufe. b) Es wird zunächst von einer Formaldehydmolekel ein einzelnes H-Atom abgespalten; dieses trifft auf eine zweite Formaldehydmolekel und bildet mit ihr molekularen Wasserstoff, während zunächst das Radikal $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ zurückbleibt. Dieses ist aber außerordentlich unbeständig und zerfällt daher bald in Kohlenoxyd und ein weiteres H-Atom. Nunmehr kann dieses eine dritte Formaldehydmolekel zum Zerfall bringen, wobei sich wiederum ein H-Atom bildet usw. Das Spiel dieses „Kettenmechanismus“ setzt sich solange fort, bis zufällig zwei H-Atome zusammentreffen und sich unter Bildung von H_2 miteinander vereinigen. Zwar erfordert die Abtrennung des ersten H-Atoms einen relativ hohen Energiebetrag (etwa 92 kcal) und kann daher nur relativ selten eintreten, dennoch kann der Gesamtprozeß einen ansehnlichen Umsatz zur Folge haben, da ja die einmalige Abtrennung eines H-Atoms den Zerfall einer großen Anzahl von Formaldehydmolekeln nach sich zieht⁴⁾.

3) Freilich wird gerade in diesem Falle das durch die unmittelbare Beobachtung sich ergebende Gesamtbild des Zerfalls durch andere Effekte noch etwas gestört, vor allem dadurch, daß ein Teil der Formaldehydmolekeln sich polymerisiert.

4) Die Erklärung von Zerfallsreaktionen durch einen Kettenmechanismus rührt von F. O. RICE her (Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1959 (1931); **55**, 3055 (1933)) und wurde von diesem Forscher gemeinsam mit K. F. HERZFELD (Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 284 (1934)) eingehend zu begründen versucht.

Eine Entscheidung zwischen den beiden geschilderten Möglichkeiten können nun Versuche bringen, durch welche festgestellt wird, ob während des Reaktionsablaufes wirklich freie H-Atome auftreten oder nicht. Derartige Bestimmungen freier H-Atome, deren Konzentration selbstverständlich nur sehr gering sein kann, ist nach GEIB und HARTECK möglich, wenn man der Reaktionsmischung Parawasserstoff beimischt. Dieser hat das Bestreben, sich größtenteils in Orthowasserstoff zu verwandeln, doch geht die Umwandlung nur vor sich, wenn H-Atome anwesend sind, und zwar ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der jeweiligen H-Konzentration unmittelbar proportional. Infolgedessen kann die Umwandlungsgeschwindigkeit des zugesetzten Parawasserstoffs unmittelbar als Indikator für die Zahl der anwesenden H-Atome benutzt werden.

Die zur Entscheidung zwischen den Möglichkeiten a) und b) mittels der Parawasserstoffmethode angestellten Versuche ergaben eindeutig, daß beim langsamen Zerfall des Formaldehyds *keine* H-Atome in merklicher Menge auftreten, daß also der von RICE und HERZFELD vorgeschlagene Kettenmechanismus — wenigstens im Gebiete relativ tiefer Temperaturen, wo der gesamte Zerfall langsam vor sich geht — keine merkliche Rolle spielt (1). Der Zerfall erfolgt danach unmittelbar in H_2 -Molekeln und CO. Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf eine Reihe weiterer Zerfallsreaktionen [(4) bis (7)] führte zu dem Ergebnis, daß auch in den meisten anderen Fällen die unmittelbare Abspaltung von Molekeln zum mindesten überwiegt, solange man sich auf Temperaturgebiete beschränkt, in denen der Gesamtzerfall langsam (noch nicht explosionsartig) vor sich geht^{5) 6)}. Beispielsweise hat man anzunehmen, daß die Dehydrierung des Äthans (unter Bildung von Äthylen) in

5) Freilich muß man in vielen Fällen vom Standpunkte der RICE-HERZFELD-schen Auffassung annehmen, daß nicht H-Atome, sondern CH_3 -Radikale die sog. „Kettenträger“ bilden. Der Nachweis dieser Radikale gelingt, wie eingehende diesbezügliche Untersuchungen [(5 b) und (7)] lehren, gleichfalls, wenn auch indirekt mittels der Parawasserstoffmethode, doch erfordert die numerische Auswertung in diesen Fällen noch Voraussetzungen, die z. T. noch einer experimentellen Sicherstellung bedürfen. Einen Beitrag zu dieser Frage liefert die Untersuchung (9).

6) Bisher konnte (auch bei niedrigen Temperaturen) das Überwiegen eines Kettenmechanismus nur beim Zerfall des Dioxans (10) und des Dimethyläthers (HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. A 159, 192 (1937) sichergestellt werden. In einigen Fällen läßt sich zwar die primäre Bildung von Radikalen nachweisen, ohne daß es jedoch zur Ausbildung von Ketten kommt; ein Beispiel hierfür bietet der thermische und photochemische Azomethanzerfall (3).

der Weise vor sich geht, daß zwei (verschiedenen Methylradikalen angehörenden) H-Atome noch während sie an die C-Atome gebunden sind, in Wechselwirkung miteinander treten und sich dann unter gleichzeitiger Lösung der Bindungen mit den C-Atomen vereinigen, während sich zwischen den C-C-Atomen gleichzeitig eine Doppelbindung ausbildet. Beim Acetaldehyd, aus dem beim langsamen thermischen Zerfall Methan und Kohlenoxyd entsteht, hat man anzunehmen, daß das H-Atom der Carbonylgruppe zunächst mit dem Kohlenstoff des Methylradikals in Verbindung tritt. Das Zerfallsschema der drei voranstehend besprochenen Beispiele möge durch folgende Figur veranschaulicht werden;



4. Zu einem vollständigen Verständnis eines Reaktionsmechanismus genügt nun keineswegs die genaue Festlegung der rein chemischen (stofflichen) Einzelvorgänge, vielmehr ist von nahezu gleicher Bedeutung auch die Frage nach dem *Energiebedarf sowohl des Gesamtprozesses, wie auch der Teilvorgänge*⁷⁾. Führen die (freilich zuweilen auch nur indirekt oder durch Abschätzung zu gewinnenden) Angaben über den Energiebedarf der Einzelvorgänge zu Widersprüchen, so ist das angenommene stoffliche Reaktionsschema offenbar unrichtig.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun in vielen Fällen der *Energiebedarf der ersten Reaktionsstufe*, da oft die Folgereaktionen (wenn solche überhaupt vorhanden sind) sogar unter Energieabgabe, also spontan, ablaufen⁸⁾. In der Regel ist der fragliche Energiebedarf nicht unbeträchtlich im Vergleich zur mittleren Wärmeenergie der Molekeln, und es entsteht daher die Frage, woher die

7) Dabei ist unter „Energiebedarf“ im allgemeine die sog. „Aktivierungswärme“ zu verstehen, die sich in der Regel (z. B. für den Gesamtprozeß) aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermitteln läßt.

8) Beispielsweise zerfällt das Stickoxydul (N_2O) zweifellos primär in Stickstoffmolekeln (N_2) und Sauerstoffatome. Letztere vereinigen sich dann aber spontan mit einer Wärmetönung von 117 kcal pro Mol. Beim Zerfall der in Fig. 1 dargestellten Molekeln existiert überhaupt nur eine Reaktionsstufe.

zerfallenden Molekeln den erforderlichen Energiebetrag beziehen. Zu einer Antwort gelangt man durch eines der wichtigsten Gesetze der kinetischen Gastheorie, das MAXWELL'sche Geschwindigkeits- oder Energieverteilungsgesetz, nach welchem die gesamte thermische Energie eines Gases keineswegs gleichmäßig auf die einzelnen Molekeln verteilt ist, welches vielmehr aussagt, daß stets einer gewissen, wenn auch vielleicht nur sehr kleinen, Anzahl von Molekeln kurze Zeit hindurch abnorm hohe Energiewerte zukommen. Diese wenigen energiereichen Molekeln kommen somit für einen Zerfall nur in Frage. Betrachtet man den gesamten Vorgang etwas näher, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Energie zunächst in einer Molekel (durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln) bis zu einem gewissen (der Aktivierungswärme entsprechenden) Betrage angehäuft werden muß, dann verweilt sie eine kurze Zeit in diesem Zustand und kann während desselben zerfallen. Bleibt der Zerfall aus, so hat man damit zu rechnen, daß bei späteren Zusammenstößen mit anderen Molekeln die angehäuften Energie wieder zum mindesten teilweise abgegeben wird, und daß damit die Molekel ihre Reaktionsfähigkeit verliert. Der Gesamtprozeß setzt sich somit aus zwei Stufen zusammen: a) der Energieanhäufung, b) dem eigentlichen Zerfall der energiereichen Molekeln. Daher ist es einleuchtend, daß der Gesamtprozeß relativ langsam erfolgen muß, wenn die Energieanhäufung irgendwie gehemmt wird, etwa dadurch, daß man das Gas stark verdünnt und auf diese Weise die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekeln herabsetzt. Unter Umständen ist daher für die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion überhaupt nicht die spontane (von der Anwesenheit sonstiger Molekeln unabhängige) Zerfallswahrscheinlichkeit der energiereichen Molekeln, also eine durchaus chemische Eigenschaft derselben, maßgebend, sondern der rein physikalische Prozeß der Energieanreicherung durch Zusammenstöße mit anderen Molekeln.

Auf diese Weise wird für die chemische Reaktionskinetik das *Problem der Energieübertragung von einer Molekel zu einer anderen* von Bedeutung. Da unsere Kenntnisse über dieses bis vor kurzem durchaus unzureichend waren, entstand die Aufgabe, diese Lücke durch entsprechende Untersuchungen auszufüllen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen und Gasmischungen bei hohen Frequenzen, d. h. bei Verwendung von Ultraschallwellen. Es zeigt sich nämlich, daß in diesem Gebiet die Schallgeschwindigkeit (im Gegensatz zu ihrem Verhalten im hörbaren Gebiet) innerhalb gewisser Bereiche von der Frequenz

abhängig wird. Dieser Effekt rührt nun daher, daß die Molekeln in bezug auf ihre Schwingungsenergie den adiabatischen Temperaturschwankungen, welche die Schallwellen in dem Gase erzeugen, nur um so unvollständiger zu folgen vermögen, je rascher die Frequenz dieser Schwankungen ist. Das ganze in Frage kommende Erscheinungsgebiet ist sowohl theoretisch wie experimentell vielfach und mit gutem Erfolge bearbeitet worden, sodaß man bereits in einer Reihe von Fällen aus quantitativen Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Schallgeschwindigkeit mit der Schallfrequenz berechnen konnte, wieviel Stöße eine Molekel durch andere Molekeln erleiden muß, damit sie ein Energiequant der Schwingung aufnimmt oder abgibt. Die bisher erhaltenen zahlenmäßigen Ergebnisse, auf deren Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann [(vgl. hierzu (11) (12) (14)], sind in mancher Hinsicht bemerkenswert und überraschend. Z. B. muß ein Kohlendioxidmolekel bei Zimmertemperatur etwa eine Million Zusammenstöße mit anderen (unangeregten) Kohlendioxidmolekeln erleiden, ehe es einmal genügend Energie aufnimmt, um in den ersten Schwingungszustand versetzt zu werden.

Merkwürdigerweise wird diese Zahl aber etwa 1000-mal kleiner, wenn man die CO_2 -Molekeln mit Wasserdampfmolekeln zusammenstoßen läßt. Hier tritt also ein ausgesprochen individuelles Verhalten einzelner Molekülarten deutlich zu Tage.

Freilich ist es sehr wahrscheinlich, daß bei der Anhäufung von Schwingungsenergie vor dem chemischen Zerfall nicht nur Translationsenergie auf eine bestimmte Molekel übertragen wird, sondern gleichzeitig auch Schwingungsenergie [näheres hierüber in (13)]. Leider liefern die Schallgeschwindigkeitsmessungen unmittelbare Aussagen nur über den Übergang von Translationsenergie in Schwingungsenergie und umgekehrt, immerhin lassen sich, wie eine neuere Untersuchung lehrt (14), wenigstens indirekt aus derartigen Beobachtungen einige Angaben über die Übertragung von Schwingungsenergie von Molekül zu Molekül gewinnen.

5. Die im Vorangehenden geschilderten Untersuchungen, die eine Aufklärung des molekularen Reaktionsmechanismus zum Ziele haben, würden — ihre erfolgreiche Durchführung vorausgesetzt — zunächst zu einer vorwiegend theoretischen Beherrschung dieser Vorgänge führen. Zwar wird sich hieraus in einer Reihe von Fällen unmittelbar die Möglichkeit ergeben, die Leistungsfähigkeit technischer Apparaturen zu erhöhen; in anderen Fällen ist aber die Übertragung irgendwelcher theoretisch oder laboratoriumsmäßig

gewonnener Erkenntnisse auf technische Großapparaturen keineswegs selbstverständlich, da bei letzteren häufig noch Effekte wirksam sind, die bei Messungen an Laboratoriumsapparaturen keine wesentliche Rolle spielen.

Hier klafft somit noch eine fühlbare Lücke zwischen Laboratoriumsexperiment und Großapparatur, die in der Praxis meist dadurch überbrückt zu werden pflegt, daß man die Versuchsapparaturen nach und nach vergrößert. Aber offenbar ist ein derartiges Vorgehen sehr unrationell (sowohl zeitraubend als auch kostspielig), und es erscheint daher die Frage berechtigt, ob man nicht einen erheblich kürzeren Weg einschlagen kann, indem man diejenigen Einflüsse *rechnerisch* zu ermitteln versucht, welche gewisse Unterschiede zwischen der Arbeitsweise chemischer Großapparaturen und Laboratoriumsapparaturen bedingen. Faßt man speziell die für zahlreiche chemische Produktionszweige wichtigen Kontaktöfen ins Auge, so sind bei diesen nicht allein der eigentliche chemische Prozeß, sondern auch die Strömungsverhältnisse, vor allem auch die Bedingungen für die Ableitung der entwickelten Reaktionswärme sorgfältig zu berücksichtigen, wenn man zu einer leistungsfähigen Konstruktion gelangen will.

Merkwürdigerweise wurde erst vor kurzem ein einigermaßen umfassender Versuch gemacht, diese Aufgabe der Berechnung sämtlicher für die Leistung von Kontaktöfen wirksamen Einflüsse einer Lösung zuzuführen (15) und (16); freilich wird man die bisher erhaltenen Ergebnisse teilweise noch als provisorisch ansehen müssen, da zur Durchführung der Berechnungen vereinfachende (vielleicht z. T. nicht ganz willkürfreie) Annahmen unvermeidlich waren. Eine wesentliche Klärung ließe sich erreichen, wenn die Ergebnisse der Berechnungen mit den an *technischen* Kontaktöfen angestellten Beobachtungen unmittelbar verglichen werden könnten, doch pflegen letztere der Öffentlichkeit nicht zugänglich gemacht zu werden. Es bleibt unter diesen Umständen nichts übrig, als zu versuchen, diese Lücke gleichfalls durch Laboratoriumsversuche wenigstens teilweise auszufüllen. Wenn auch bei diesen selbstverständlich bei weitem nicht die Dimensionen der technischen Apparaturen erreicht werden können, so läßt sich doch, wie aus einer neueren diesbezüglichen Experimentalarbeit (17) hervorgeht, durch systematisches Variieren der Versuchsbedingungen ein ungefähres Urteil darüber gewinnen, ob und wie weit die oben erwähnten Berechnungen zutreffend sind und wie weit sie einer Ergänzung bedürfen.

Im Augenblick befindet sich somit die Aufgabe, den zweckmäßigsten Bau von Kontaktöfen und ähnlicher Apparaturen vor auszurechnen, noch in ihren Anfängen; es ist aber zu hoffen, daß durch weitere Untersuchungen schließlich ein befriedigendes und für die Technik wertvolles Endergebnis erreicht werden wird.

**Neuere reaktionskinetische Untersuchungen aus dem
physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.**

a) *Reine Reaktionskinetik und Photochemie.*

- (1) F. PATAT u. H. SACHSSE. Der Primärprozeß beim thermischen Zerfall von Formaldehyd und Ameisensäure. Gött. Nachr. Math.-phys. Klasse, Fachgr. III. N. F. Bd. 1, S. 41—48 (1935).
- (2) H. GUTSCHMIDT u. K. CLUSIUS. Über kritische Explosionsgrenzen bei der Oxydation von Kohlenoxysulfid und Monosilan. Ztschr. f. phys. Chem. B 30, 265 (1935).
- (3) F. PATAT. Der Primärprozeß des photochemischen und thermischen Zerfalls von Azomethan.
 - a) Naturwissenschaften 23, 801 (1935).
 - b) Gött. Nachr. II N. F. Bd. 2, S. 77—90 (1936).
- (4) H. SACHSSE.
 - a) Der thermische Zerfall des Aethans I. Die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls in 2CH_3 bzw. C_2H_4 und H_2 . Z. f. phys. Chemie B 31, 79—86 (1936).
 - b) Der thermische Zerfall des Aethans II. Stoßausbeute bei der Aktivierung und mittlere Lebensdauer im aktivierten Zustand. Z. f. phys. Chemie B 31, 87—104 (1936).
- (5) F. PATAT u. H. SACHSSE.
 - a) Der thermische Zerfall von Acetaldehyd und Propionaldehyd. Naturwissenschaften 23, 247 (1935).
 - b) Über das Auftreten von Radikalen beim thermischen Zerfall organischer Moleküle. Z. f. phys. Chemie B 31, 105—124 (1936).
- (6) F. PATAT. Homogene monomolekulare Zerfallsreaktionen von Gasen I u. II. Z. f. Elektrochemie Bd. 42, 85—97; 265—276 (1936).
- (7) F. PATAT.
 - a) Über das Auftreten von Radikalen beim Zerfall von Molekülen und die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Naturw. 24, 62/63 (1936).
 - b) Die Größe der Radikalkonzentrationen beim homogenen thermischen Zerfall organischer Moleküle.
 - I. Die Berechnung der mit Hilfe der Parawasserstoffmethode gefundenen Radikalkonzentrationen und die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Z. f. phys. Chem. B 32, 274—293 (1936).
 - II. Die Radikalkonzentrationen beim Zerfall von Dimethylether und Propan und die Diskussion des gesamten Versuchsmaterials. Z. f. phys. Chem. B 32, 294—304 (1936).

- (8) A. EUCKEN u. F. PATAT. Die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonbildung. *Ztschr. f. phys. Chem. B* **33**, 459—474 (1936).
- (9) L. KÜCHLER. Die Quantenausbeute des photochemischen Azomethanzerfalls und die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Erscheint demnächst in den *Nachr. d. Gött. Ges. d. Wissensch.*
- (10) L. KÜCHLER u. J. D. LAMBERT. Der thermische Zerfall des Dioxans. *Ztschr. f. phys. Chem. B* **36** (1937).

b) *Stoßanregung.*

- (11) A. EUCKEN u. R. BECKER. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen auf Grund von Schalldispersionsmessungen.
 - I. Versuchsmethodik und Auswertung bei exakten Messungen der Schallgeschwindigkeit im Ultraschallgebiet. *Z. f. phys. Chem. B* **27**, 219—234 (1934).
 - II. Die Schalldispersion bei verschiedenen Temperaturen in Chlor und Kohlendioxyd (rein und mit Fremdgaszusätzen). *Z. f. phys. Chem. B* **27**, 235—262 (1934).
- (12) A. EUCKEN u. H. JAACKS. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen usw. III. Messungen am Stickoxydul. *Z. f. phys. Chem. B* **30**, 85—112 (1935).
- (13) F. PATAT u. E. BARTHOLOMÉ. Über die direkte Übertragung von Schwingungsenergie zwischen Gasmolekülen beim Stoß. *Z. f. phys. Chem. B* **32**, 396—406 (1936).
- (14) A. EUCKEN u. E. NÜMANN. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen usw. IV. *Z. f. phys. Chem. B* **36** (1937).

c) *Technische Reaktionskinetik.*

- (15) G. DAMKÖHLER. Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen.
 - I. Allgemeine Gesichtspunkte für die Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Kleinen ins Große. *Z. f. Elektrochem.* **42**, 846 (1936).
 - II. Die isotherme raumbeständige homogene Reaktion erster Ordnung. *Zschr. f. Elektrochem.* **43**, 1—8 (1937).
 - III. Zur Frage der maximalen Übertemperatur in einem rohrförmigen Kontaktofen bei exothermen Reaktionen. *Z. f. Elektrochem.* **43**, 8—13 (1937).
 - (16) G. DAMKÖHLER. Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei technischen Reaktionen. Sonderabdruck aus dem Werk „Der Chemieingenieur“, Bd. III, 1 (Leipzig 1937).
 - (17) G. DAMKÖHLER u. G. DELKER. Über den Temperaturverlauf im Kontaktofen bei der katalytischen Zersetzung von N_2O am Kupferoxydkatalysator; erscheint demnächst.
-