

# Versuche über die langsame Oxydation einiger Olefine und Ketone und den Einfluß von Blei auf die Kohlenwasserstoffoxydation

Von Ludwig von Müffling  
(teilweise nach Versuchen von H. Maeb)

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen beschäftigen sich mit der Kinetik der zur Selbstzündung führenden Oxydationsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen, die zur leichteren Versuchsdurchführung unter niedrigen Drucken von 1 at und darunter ausgeführt wurden. Bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> wurde bereits über das Verhalten von *n*- und *i*-Paraffinen unter diesen Bedingungen berichtet. Analoge Versuche wurden seinerzeit auch an einer Reihe anderer Verbindungen ausgeführt, und in der vorliegenden Mitteilung wird über die Ergebnisse an einigen isomeren Olefinen sowie den Einfluß eines Bleizusatzes in verschiedener Form auf den Reaktionsverlauf berichtet.

Die Versuchsmethode war bei einem Teil der Versuche die gleiche, die schon bei den Paraffinen beschrieben wurde<sup>1)</sup> und soll daher hier nur noch einmal ganz kurz zusammengefaßt werden. Der Kohlenwasserstoffdampf wurde mit Luft oder anderen Gasen im gewünschten Verhältnis in einem Vorratskolben gemischt und aus diesem durch plötzlichen Druckausgleich in das evakuierte Reaktionsgefäß gebracht, das sich in einem elektrischen Ofen auf der gewünschten Versuchstemperatur befand. Nach der vorgesehenen Reaktionsdauer wurde die Reaktion plötzlich unterbrochen, indem man wieder durch plötzlichen Druckausgleich die Gase aus dem Reaktionsgefäß in einen evakuierten Behälter strömen ließ, von dem aus sie der Analyse zugeführt wurden. Der sich aus der Analyse ergebende Sauerstoffverbrauch dient als Maß für den Umsatz; er ist in den nachfolgenden Diagrammen in Prozenten der zur vollständigen Verbrennung zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erforderlichen Menge an-

<sup>1)</sup> Bericht auf der Arbeitstagung der Arbeitsgruppe für Verbrennungsfragen der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung am 26. 9. 1941. Schr. d. Dt. Akad. d. Luftfahrtforschg H. 54.

gegeben, die, da es sich durchweg um stöchiometrische Gemische handelt, gleichzeitig den Verbrauch der tatsächlich vorhandenen Menge wiedergeben.

Ein Teil der Versuche, besonders die mit Bleizusatz, wurden nach der dynamischen Methode, d. h. mit strömenden Gasen, durchgeführt. Hierbei wurde einem Luftstrom die gewünschte Brennstoffmenge mittels einer Art Vergaservorrichtung zugemischt und dieses Gemisch dann durch das in einem Ofen befindliche Reaktionsgefäß geleitet; die Analyse und Versuchsauswertung ist im übrigen die gleiche wie oben beschrieben. Die nach beiden Methoden erhaltenen Versuchsergebnisse sind weitgehend identisch; gewisse Verschiebungen der Kurven im Temperaturbereich sind bedingt durch die andere Verweilzeit bei der Reaktionstemperatur.

Es wurden untersucht die isomeren Heptene 1-Hepten, 3-Hepten, 3-Äthylpenten-2, ferner Diisobutylene, das in der Kohlenstoffkette dem i-Oktan entspricht; die hier verwendete Probe ist ein Gemisch zweier Isomere, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden (Abbildung 1). Die Ergebnisse über die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Temperatur bei den genannten Verbindungen sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

- 1 1-Hepten ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) - Luftgemisch stöchiometrisch ( $P=300\text{mmHg}$  bei  $300^\circ\text{C}$ )  
 2 3-Hepten ( $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) - " " " " " " " "  
 3 3-Äthylpenten-2 ( $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ) " " " " " " " "  
 4 Diisobutylene ( $\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$  u.  $\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ ) " (• ~ 275 • " " " )

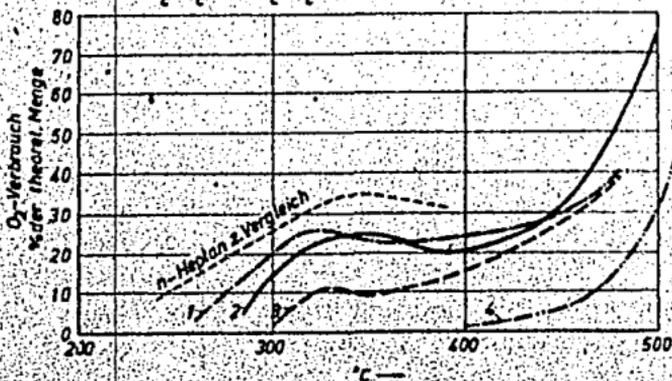


Abb. 1  
Oxydation isomerer Olefine

Aus den Kurven ist ersichtlich (z. Vgl. ist die seinerzeit für *n*-Heptan gefundene Kurve miteingetragen), daß gradkettige Verbindungen durch Einführung der Doppelbindung gegen Sauerstoffangriff unter diesen Bedingungen beständiger werden, und zwar um so mehr, je weiter die Doppelbindung in die Mitte des Moleküls ver-  
 zogen wird, wie aus dem Vergleich der Kurven für 1- und 3-Hepten hervorgeht: diese zunehmende Beständigkeit kommt z. B. ja auch in den Oktanzahlen zum Ausdruck, die sich in der gleichen Reihenfolge ändern. Man hat sich wohl vorzustellen, daß bei der Oxydation der gradkettigen Verbindungen die kettenabbrechende und damit reaktionsverzögernde Wirkung der Doppelbindung die ketteneinleitende überwiegt. Dies Verhalten ändert sich, wenn man zu sehr stark verzweigten Verbindungen übergeht: beim Diisobutylen z. B. ist die Reaktionsfähigkeit höher als bei dem entsprechenden Paraffin, dem *i*-Oktan, das unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen erst oberhalb 500° C von Sauerstoff merklich angegriffen wird. Anscheinend macht sich hier die geringere thermische Beständigkeit des Olefins bemerkbar. Bei der Besprechung der *n*- und *i*-Paraffine wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei den stark verzweigten Verbindungen die Oxydationsreaktion durch den thermischen Zerfall eingeleitet wird, und bekanntlich sind bei den höheren Aliphaten die Olefine thermisch weniger beständig als die entsprechenden Paraffine. Hier scheint also die durch Einführung der Doppelbindung bedingte höhere Reaktionsfähigkeit des Moleküls die kettenabbrechende Wirkung zu überwiegen, die aber auch noch durchaus vorhanden sein kann; dafür spricht z. B., daß beim Diisobutylen der Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindend gering ist im Gegensatz zum *i*-Oktan. Man könnte sich also vorstellen, daß die Ketten beim Diisobutylen vorwiegend in der Gasphase abgebrochen werden durch die olefinische Doppelbindung und der Kettenabbruch an der Wand eine wesentlich geringere Rolle spielt als bei der Oxydation des *i*-Oktans.

Im übrigen erkennt man auch bei den Olefinen wieder die Wirkung zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette. Die Reaktion setzt erst bei höheren Temperaturen ein, das erste, im unteren Temperaturgebiet liegende Maximum wird kleiner, um schließlich, hier beim Diisobutylen, gänzlich zu verschwinden. Es konnte bei der Besprechung der Paraffine gezeigt werden, daß diese Reaktionen im unteren Temperatur-

gebiet bei den gradkettigen und wenig verzweigten Verbindungen unter diesen Versuchsbedingungen durch heterogene Vorgänge bestimmt werden, die bei den stark verzweigten ausbleiben.

Bei der Untersuchung der Entwicklung des Umsatzes mit zunehmender Reaktionsdauer ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den Paraffinen. Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffaufnahme bei einem stöchiometrischen 3-Hepten-Luft-Gemisch bei drei ver-

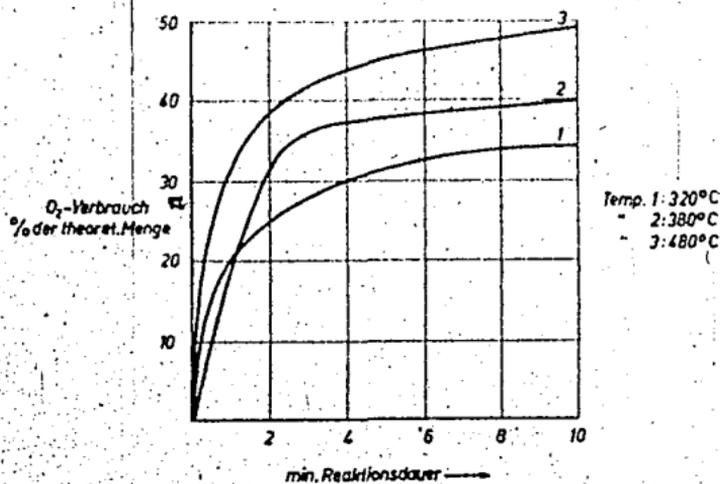


Abb. 2

3-Hepten-Luftgemisch stöchiometrisch;  $p_0 = 300$  mm Hg (bei  $300^\circ\text{C}$ )

schiedenen Temperaturen; auch hier fällt die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Anfangswert rasch ab und erreicht, je nach der Temperatur, nach einem Verbrauch von 30 bis 50 % der theoretischen Sauerstoffmenge einen scheinbar stationären Zustand. Man erkennt, daß auch hier das Auftreten des negativen Temperaturkoeffizienten eine Frage der Reaktionsdauer ist, indem sich hier nach etwas über einer Minute die Kurven für 320 und  $380^\circ\text{C}$  überschneiden; bei längerer Reaktionsdauer wird man hier an Stelle des negativen einen kleinen positiven Temperaturkoeffizienten beobachten.

Als Vertreter der als klopffest bekannten Gruppe der Ketone wurde das Diäthylketon auf seine Beständigkeit gegen Sauerstoffangriff unter den hier angewandten Versuchsbedingungen untersucht. Die Kurve des Sauerstoffverbrauchs in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 3.

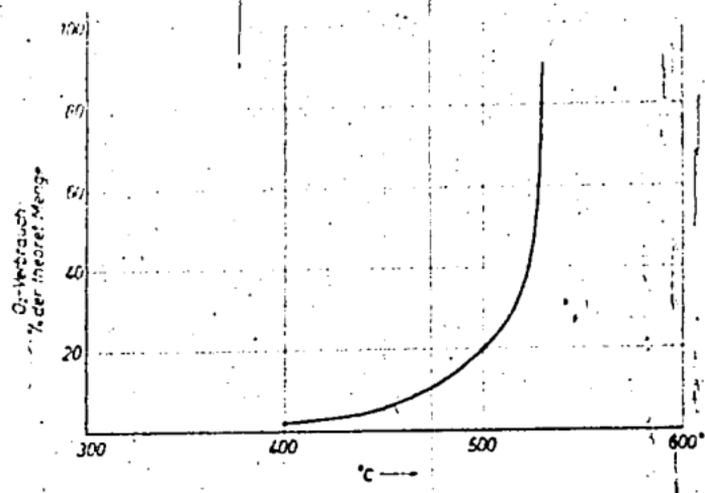


Abb. 3

Diäthylketon-Luftgemisch stöchiometrisch; Reaktionsdauer 1 min,  $p_0 = 300$  mm Hg (bezogen auf 300° C)

Wie bei den anderen klopfesten Verbindungen fehlt hier das Reaktionsgebiet im unteren Temperaturbereich mit dem negativen Temperaturkoeffizienten, der Sauerstoffverbrauch wird erst bei relativ hoher Temperatur merklich und durch Temperatursteigerung ständig erhöht und geht in einem verhältnismäßig engen Temperaturbereich schließlich in Entzündung über, im Prinzip das gleiche Bild wie bei den stark verzweigten Paraffinen. Beim Diäthylketon konnte ein Zusammenhang zwischen Oxydation und thermischem Zerfall direkt gezeigt werden, indem der Ketondampf einmal mit Luft, einmal mit reinem Stickstoff vermischt unter sonst gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht und der mit der Reaktion verbundene Druckanstieg gemessen wurde. Es zeigte sich im gleichen Temperaturgebiet, in dem die Oxydationsreaktion einen merklichen Druckanstieg verursachte, auch im Gemisch mit Stickstoff eine deutliche Druckzunahme (Abbildung 4), die nur auf den thermischen Zerfall des Ketonmoleküls zurückgeführt werden kann; beim thermischen Zerfall tritt in diesem Falle auch CO auf, doch liegt seine Menge an der unteren Grenze der Nachweisbarkeit, so daß der Druckanstieg für einen quantitativen Vergleich geeigneter schien.

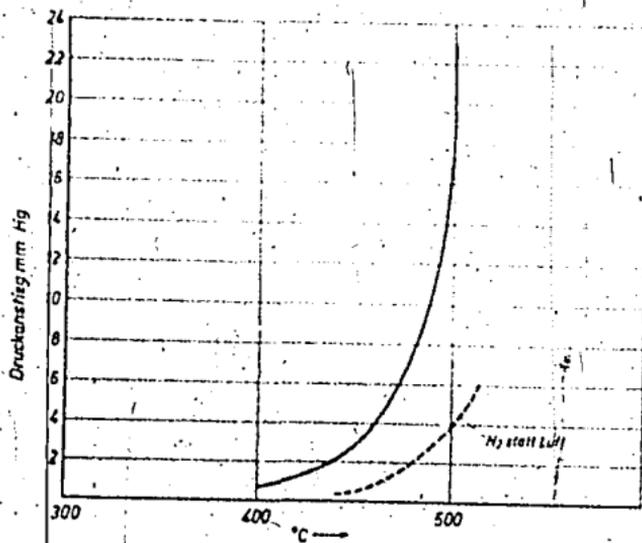


Abb. 4

Diäthylketon-Luftgemisch stöchiometrisch; Reaktionsdauer 1 min,  $p_0 = 300$  mm Hg (bezogen auf 300° C)

Natürlich ist bei der Oxydationsreaktion der Druckanstieg stärker, da ja, wenn durch ein zerfallendes Ketonmolekül die Reaktionskette der Oxydation einmal eingeleitet ist, in deren Ablauf eine größere Zahl noch unersetzteter Moleküle verbraucht wird.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluß eines Bleizusatzes in verschiedener Form auf den zeitlichen Ablauf der Reaktion untersucht. Es ist ja bekannt (z. B. aus den Untersuchungen von Egerton<sup>1)</sup> und Mitarbeitern), daß das Bleitetraäthyl erst dann kettenabbrechend wirkt, wenn es zerfallen ist und seine Wirkung darauf beruht, daß es einen äußerst fein verteilten Blei- bzw. Bleioxydnébel in dem reagierenden Gemisch erzeugt. Ganz entsprechend konnten Egerton und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auch mit anderen Metallen, die einen genügend hohen Dampfdruck besitzen, besonders K und Tl, sogar noch höhere Wirkungen erzielen als mit Bleitetraäthyl. Eine Abschätzung von Oosterhoff<sup>3)</sup> über die Dif-

<sup>1)</sup> A. Egerton, Nature (London) 120 (1927) 634; 122 (1928) 20.

<sup>2)</sup> A. Egerton, F. Smith, A. R. Ubbelohde, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A 234 (1935), 433.

<sup>3)</sup> L. J. Oosterhoff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 811.

fusionsverhältnisse bei der Reaktionshemmung durch Bleitetraäthylzusatz ergab, daß die einzelnen Teilchen des entstehenden Blei- bzw. Bleioxydnebels einen Radius von weniger als 100 Å haben müssen, um die gefundene Reaktionshemmung zu erklären. Je gröber die Verteilung ist, um so geringer wird die hemmende Wirkung sein, doch muß sie unter Umständen noch meßbar sein. Es wurde daher in einer Versuchsreihe geprüft, ob Blei, das nicht in Form von Bleitetraäthyl, sondern als Bleinebel, der sich aus Bleidampf gebildet hat, eingeführt wurde, eine meßbare Hemmung auf die Reaktion ausüben kann. Zu diesem Zweck wurde ein Stickstoffstrom durch ein mit metallischem Blei gefülltes, auf 850 bis 900° C. erhitztes Gefäß geleitet und dann der mit Blei beladene Stickstoff dem Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisch im Reaktionsgefäß zugeführt. Bei der genannten Temperatur hat das Blei einen Sättigungsdruck von 0,2 bis 0,4 mm Hg. Der mit Bleidampf beladene Stickstoffstrom kühlt sich vor Eintritt in das Reaktionsgefäß entsprechend ab, wobei das Blei kondensiert und in Form eines Nebels in das Reaktionsgefäß gelangte, soweit es sich nicht schon vorher an den Wänden niederschlug. Angaben darüber, in welcher Menge und Verteilung das Blei schließlich im Reaktionsgefäß vorgelegen hat, können nicht gemacht werden, doch war eine Einwirkung auf den Verlauf der Oxydationsreaktion deutlich festzustellen. Abbildung 5 zeigt z. B. den Verlauf der Temperatur-O<sub>2</sub>-Verbrauchskurve, ohne und mit dem Zusatz von Bleidampf bei einem i-Oktan-Luft-Gemisch; man erkennt in dem Temperaturgebiet, in dem der Umsatz steil ansteigt, eine merkliche Erniedrigung des Sauerstoffverbrauchs bei Gegenwart von Blei. Das entsprechende Ergebnis mit Benzol ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Aus der Kurve, die anschließend an den Versuch mit Bleizusatz aufgenommen wurde, sieht man, welchen Anteil die Wand an diesen Vorgängen hat, indem bereits nur durch Belegung der Wand mit Blei ein beträchtlicher Teil der Bleiwirkung erzielt wird. Auf den bedeutenden Einfluß, den die Wand durch Kettenabbruch und -einleitung unter diesen Versuchsbedingungen auf die Reaktion hat, wurde bereits in der Mitteilung über die Paraffine eingegangen; hier ist ersichtlich, daß durch Belegung mit Blei oder Bleioxyd die kettenabbrechende Wirkung der Wand bedeutend erhöht wird.

Zum Vergleich mit der Wirkung des Bleidampfs wurden weiterhin Versuche mit Zusatz von Bleitetraäthyl ausgeführt. Man sieht zunächst (Abbildung 7) bei i-Oktan-Luft-Gemisch die wesentlich stärkere Wirkung als bei dem Zusatz von Bleidampf (Abbildung 5). Der Beginn einer merk-

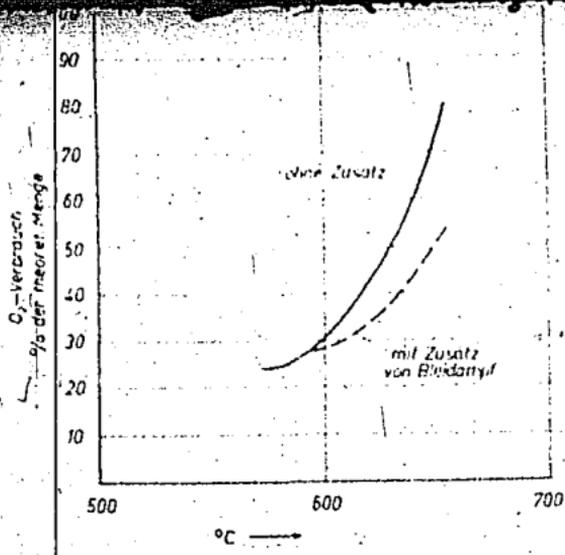


Abb. 5  
*n*-Oktan-Luft-Gemisch stöchiometrisch

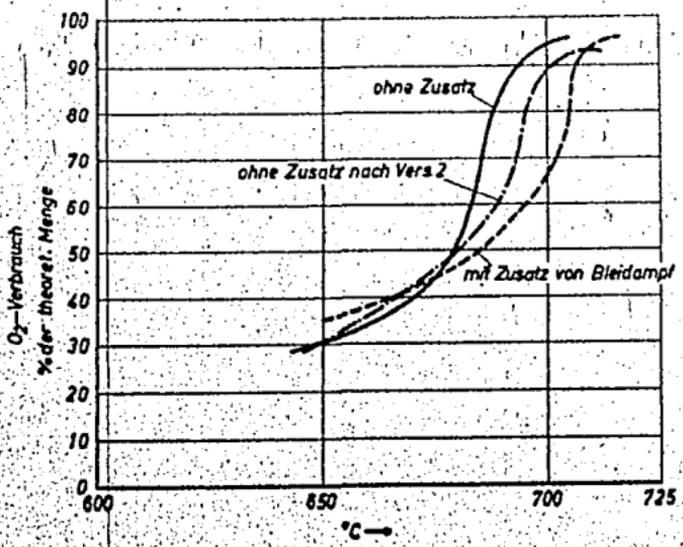


Abb. 6  
Benzol-Luft-Gemisch stöchiometrisch

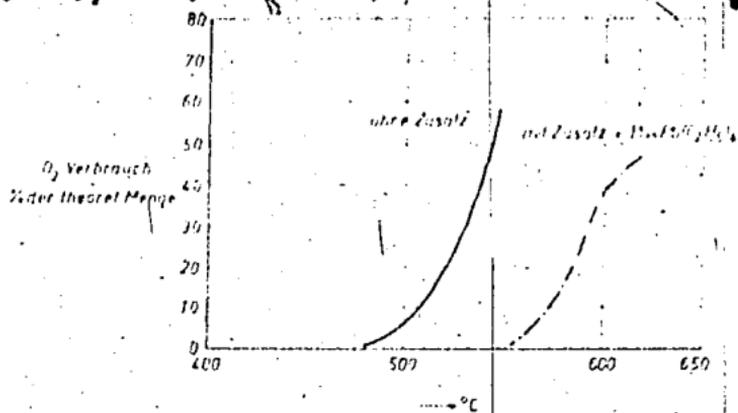


Abb. 7  
*i*-Oktan-Luft-Gemisch stöchiometrisch

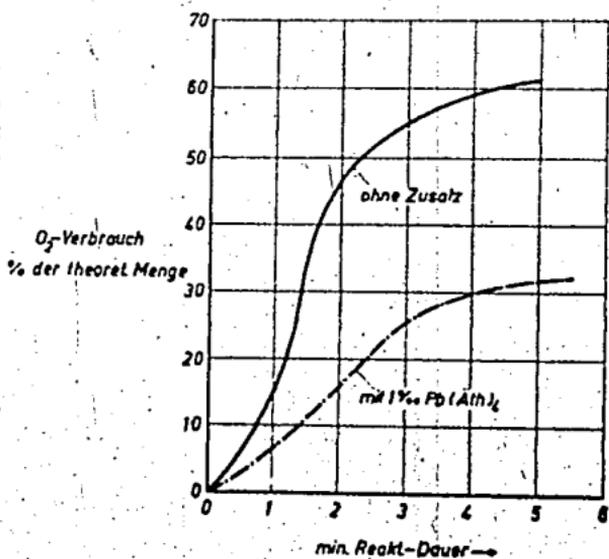


Abb. 8  
*i*-Oktan-Luft-Gemisch stöchiometrisch  $532^{\circ}C$ ;  $P_0 = 230$  mm Hg  
 (bezogen auf  $300^{\circ}C$ )

lichen Reaktion ist nach wesentlich höheren Temperaturen verschoben, und der Anstieg des Umsatzes mit steigender Temperatur erfolgt namentlich bei den höheren Umsatzgraden langsamer als ohne Zusatz.

In der statischen Versuchsanordnung wurde der zeitliche Verlauf des Sauerstoffverbrauchs bei konstanter Temperatur gemessen. Wie aus der Abbildung 8 zu ersehen ist, verläuft bei Zusatz von Bleitetraäthyl die Kurve wesentlich flacher, ohne jedoch ihren Charakter zu ändern. Man gewinnt den Eindruck, daß die Art der Reaktion im wesentlichen unverändert bleibt und durch den Bleizusatz nur die Konzentration der instabilen Zwischenprodukte und damit die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs herabgesetzt wird in Übereinstimmung mit den sonstigen Vorstellungen über die Bleiwirkung.

Die Wirkung eines Zusatzes von Bleitetraäthyl auf den Reaktionsverlauf bei dem wenig klopfesten *n*-Heptan zeigt die nächste Abbildung (Abbildung 9). Zur Prüfung der Wandwirkung wurde auch hier anschließend an den Versuch mit Bleizusatz noch ein Vergleichsversuch in dem mit Blei belegten Reaktionsgefäß ausgeführt. Im Vergleich mit dem im bleifreien Gefäß ausgeführten Kontrollversuch erkennt man, daß der Zusatz des  $Pb(C_2H_5)_4$  das Einsetzen einer merkbaren Reaktion nur wenig

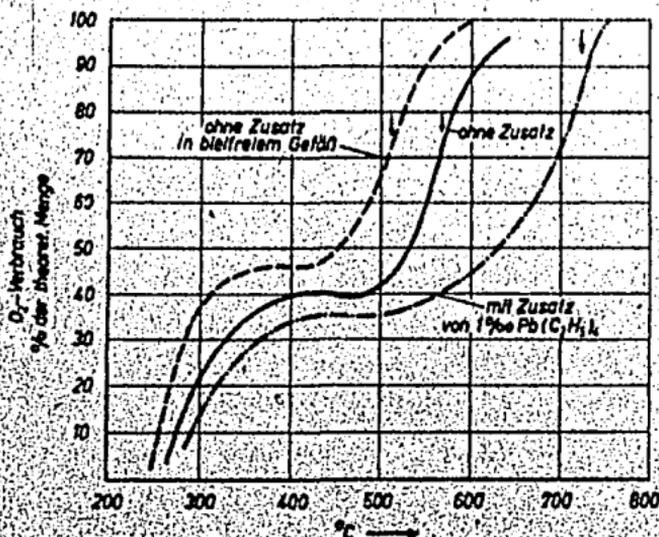


Abb. 9  
*n*-Heptan-Luft-Gemisch stöchiometrisch

verschiebt und auch das erste Maximum des  $O_2$ -Verbrauchs nur wenig herunterdrückt; in diesem Gebiet wird die gleiche Wirkung zum großen Teil bereits durch eine Belegung der Wand mit Blei erreicht. Dieser Befund paßt gut zu dem in der Mitteilung über die Paraffine angegebenen Ergebnis, daß in diesem Temperaturgebiet die Reaktion überwiegend durch die Wand beeinflusst wird. Bei höherer Temperatur, bei der der zweite Anstieg beginnt, der schließlich zur Entzündung führt, ist die Wirkung des Bleizusatzes wesentlich stärker und weit weniger mit der Wand zusammenhängend<sup>1)</sup>. Der Anstieg des Umsatzes wird hier durch den Bleizusatz merklich verlangsamt, und das Einsetzen der Entzündung, das in den Kurven durch einen Pfeil angedeutet ist, wird zu einer über  $200^\circ$  höheren Temperatur verschoben. Wie man sieht, ist bei dem Versuch ohne Bleizusatz in dem bleibeleigten Gefäß diese Verschiebung demgegenüber viel geringer; offenbar spielen hier die Vorgänge in homogener Gasphase die Hauptrolle.

Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Untersuchung des gradkettigen Olefins 3-Hepten (Abbildung 10); auch hier wird der Einfluß des Bleizusatzes erst im Gebiet des zweiten Anstiegs der Sauerstoffverbrauchskurve besonders ausgeprägt.

Demgegenüber weichen beim Diisobutylen, bei dem das Reaktionsgebiet bei niedriger Temperatur unter diesen Versuchsbedingungen fehlt, die Kurven ohne und mit Bleizusatz, genau wie bei *i*-Oktan schon von Beginn an stark voneinander ab (Abbildung 11). Bei einer Temperatur, bei der ohne Zusatz von Bleitetraäthyl bereits Entzündung eintritt (wieder durch einen Pfeil kenntlich gemacht), ist in Gegenwart von Blei nur ein sehr geringer Umsatz festzustellen.

### Zusammenfassung

Die Oxydationsneigung aliphatischer Kohlenwasserstoffe wird durch die Einführung einer olefinischen Doppelbindung bei geraden Kohlenstoffketten verringert, bei stark verzweigten erhöht. Dies wird dadurch

<sup>1)</sup> In ähnlichen Untersuchungen fand Prettre (M. Prettre, Ann. Off. nat. Comb. Liquides 6 [1931] 533), daß das Auftreten von kalten Flammen, die für das untere Reaktionsgebiet charakteristisch sind, durch Zugabe von Bleitetraäthyl unterdrückt wird. Das Einsetzen der Zündung wird durch Bleitetraäthylzusatz in seinen Versuchen wesentlich weniger nach höheren Temperaturen verschoben als bei unseren Messungen, liegt aber nach dem Zusatz in der gleichen Höhe, während ohne Zusatz die Entzündung bei Prettre erst bei viel höheren Temperaturen eintritt.

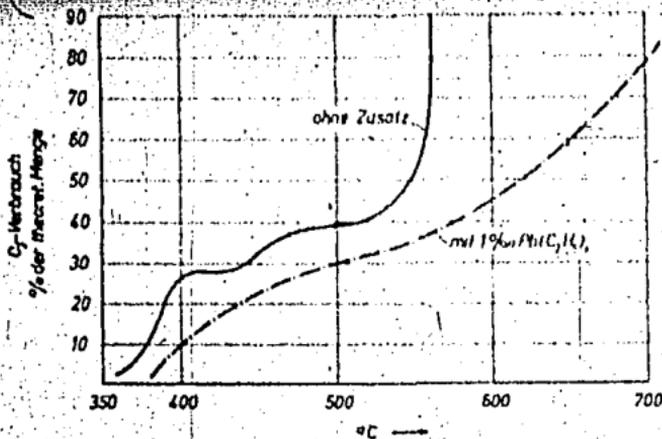


Abb. 10  
3-Hepten-Luft-Gemisch stöchiometrisch

erklärt, daß bei den geraden Ketten die schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen von der Wand ausgehenden Reaktionsketten durch die Doppelbindung abgebrochen werden, während bei den stark verzweigten, bei denen die Oxydation vermutlich durch den thermischen Zerfall des Kohlenwasserstoffmoleküls eingeleitet wird, die Erniedrigung der thermischen Beständigkeit durch Einführung der Doppelbindung den

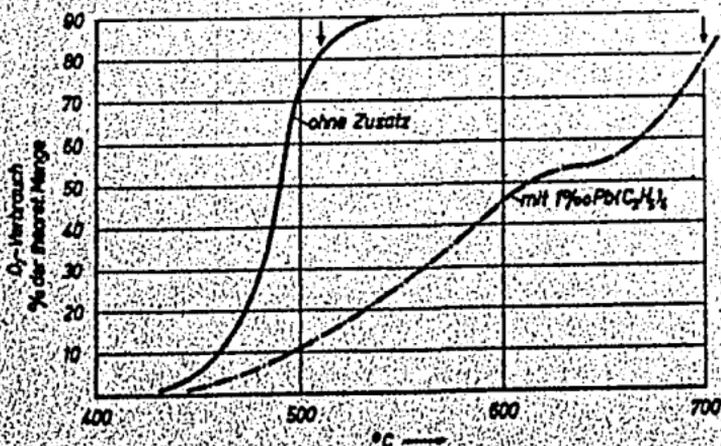


Abb. 11  
Diisobutylen-Luft-Gemisch stöchiometrisch

überwiegenden Einfluß hat. Beim Diäthylketon kann eine Parallelität zwischen Oxydation und thermischem Zerfall unter gleichartigen Versuchsbedingungen direkt nachgewiesen werden.

Zugabe von Bleidampf bzw. -nebel in geringen Mengen bringt im oberen Temperaturbereich, in dem die Oxydationsreaktion unter diesen Versuchsbedingungen in Entzündung übergeht, eine merkliche Verlangsamung der Reaktion mit sich. Viel stärker ist die Wirkung von Bleitetraäthyl, da hierbei das Blei viel feiner verteilt vorliegt. Auch hier ist in dem im höheren Temperaturbereich zur Entzündung führenden Reaktionsgebiet die Bleiwirkung wesentlich stärker als im Tieftemperaturgebiet vermutlich deshalb, weil im letztgenannten die Reaktion hauptsächlich durch die Wand bestimmt wird, was auch daraus zu erkennen ist, daß hier die gesamte Bleiwirkung zum größten Teil bereits durch eine Belegung der Gefäßwand mit Blei erzielt werden kann.

Die vorstehenden Versuche wurden im Jahre 1936 im Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt innerhalb eines Forschungsauftrags der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, Berlin-Adlershof, an Herrn W. Jost.

## Aussprache

von Philippovich: Versuche über den Einfluß von metallischem Blei sind von Sims und Mardles gemacht worden. Es war, glaube ich, im Jahre 1926, und zwar mit kolloidem Blei, um die Kraftstoffe klopfest zu machen. Dabei haben sich ganz ähnliche Effekte gezeigt.

Danköbler: Ich wollte noch fragen: So ganz klar ist eigentlich die Wirkung des metallischen Bleis doch noch nicht? Denn wenn es nur das Blei wäre, müßte man ja annehmen, daß es irgendwie ein besonders guter Redox-Katalysator wäre. Es scheint mir auch noch nicht ganz sicher zu sein, ob es wirklich das freie Blei ist, oder ob es nicht doch vielleicht halb oder überhaupt nicht zerfallenes Bleitetraäthyl ist.

von Philippovich: Es kann die Wirkung nicht die eines Radikals gewesen sein, denn es ist ja kolloides Blei in den Kraftstoff hineingeführt worden.

Danköbler: Ja, aber die Wirkung dieses Bleis ist doch immer um eine Größenordnung geringer gewesen wie die Wirkung von Bleitetraäthyl.

von Müffling: Über die chemischen Vorgänge an der Oberfläche der Bleiteilchen kann auf Grund dieser Versuche und der erwähnten Berechnungen nichts ausgesagt werden. Die Berechnungen von Oosterhoff gehen nur einen Anhalt dafür, in welcher Verteilung das Blei in dem reagierenden Gasgemisch vorliegen muß, damit in der zur Verfügung stehenden Zeit die entsprechenden Diffusionswege von den Radikalen zurückgelegt werden können; dabei erhält man unter ganz bestimmten Annahmen eine obere Grenze von 100 Å für den Radius der Bleiteilchen. Um Näheres über die chemischen Vorgänge aussagen zu können, müßte man zunächst einmal wissen, welche Art von Radikalen durch das Blei inaktiviert werden; man kann bis jetzt nur vermuten, daß es sich um peroxyartige Verbindungen handelt.

Danköbler: Denn umgekehrt ist es ja so, daß Bleitetraäthyl beim Zerfall auch gerade Radikale liefert.

von Müffling: Es ist ja bekannt, daß es eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gibt, bei denen der Zusatz von Bleitetraäthyl eine Reaktionsbeschleunigung, also eine Erhöhung der Klopfneigung verursacht. Es handelt sich hierbei um Stoffe, wie z. B. Acetylenabkömmlinge, die selbst schon sehr stark kettenabbrchend wirken, so daß der Zusatz von Blei keine nennenswerte Verkürzung der Reaktionsketten mehr bewirkt; dagegen macht sich hier die kettenleitende Wirkung der beim Zerfall des Bleitetraäthyl freiwerdenden Äthylradikale bemerkbar.