

Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Von

J. A. Christiansen und H. A. Kramers.

(Eingegangen am 12. 2. 23.)

§ 1. Allgemeine Bemerkungen.

Bekanntlich hat bereits Arrhenius¹⁾ nachgewiesen, dass man annehmen muss, dass die Elementarreaktionen in einem System, in dem eine Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, verhältnismässig sehr selten sind, so dass gleichzeitig nur ein ganz kleiner Bruchteil sämtlicher Molekeln reagiert. Sonst würde ja die Reaktion momentan einsetzen, während tatsächlich im Gegenteil die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur kontinuierlich ansteigt. Um den grossen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit erklären zu können, hat Arrhenius ausserdem die Vorstellung der aktiven Molekeln eingeführt, das heisst, er nimmt an, dass die in jedem Augenblick wirklich reagierenden Molekeln (die aktiven Molekeln) eine grössere Energie als die gewöhnlichen besitzen. Er führt endlich die Annahme ein, dass die aktiven Molekeln sich in thermodynamischem Gleichgewicht mit den gewöhnlichen befinden. Heute besitzen wir, in erster Linie auf Grund von Rutherfords und Bohrs Arbeiten, Vorstellungen über den Bau der Atome und Moleküle und über die Art der Prozesse, die in diesen vor sich gehen können, die nicht nur in ihren allgemeinen Zügen sichergestellt sind, sondern auch schon viele Einzelheiten sowohl von physikalischer wie auch von mehr chemischer Art zu erklären vermögen. Im folgenden wollen wir versuchen, diese allgemeinen Vorstellungen auch auf das Problem der chemischen Reaktionen direkt anzuwenden. Die Überlegungen sind teilweise nicht neu; sie sollen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

vor allem als Grundlage der darauf folgenden Diskussion der unimolekularen Gasreaktionen dienen, und wir hoffen, dass sie als eine Einführung in den Gedankenkreis der Atomtheorie von den Lesern dieser Zeitschrift nicht als ganz überflüssig empfunden werden.

Nach Rutherford und Bohr müssen wir uns vorstellen, dass Atome und Molekeln aus positiven Atomkernen und negativen Elektronen, die sich in bestimmten Bahnen mit grosser Geschwindigkeit bewegen, aufgebaut sind. Solchen Gebilden kommt nur in einer Anzahl von diskreten Zuständen eine mehr als ganz vorübergehende Existenz zu. Diese Zustände werden als die „stationären Zustände“ des Atoms oder der Molekel bezeichnet. Nur bei einem Übergang von einem Zustand in einen anderen finden Änderungen der Energie statt, und zwar immer so, dass die Energieänderung einem vollständigen Übergang entspricht. Wenn die Energiedifferenz ($\mathcal{A}\epsilon$) als elektromagnetische Strahlung emittiert oder absorbiert wird, ist sie nach der Bohrschen Frequenzbedingung monochromatisch, und die Frequenz ν durch die Bedingung $\mathcal{A}\epsilon = h\nu$ bestimmt. Unter den stationären Zuständen ist zunächst einer, der Normalzustand, in der Weise ausgezeichnet, dass in diesem das Atom oder die Molekel wenigstmöglich Energie besitzt. Wir müssen im allgemeinen annehmen, dass beim absoluten Nullpunkt der Temperatur dieser Zustand durch Ausstrahlung sehr schnell spontan erreicht wird, ohne dass eine Beeinflussung durch äussere Einwirkungen dazu erforderlich ist.

Wenn wir ein isoliertes Atom betrachten, wissen wir, dass ein solches in dem Normalzustand vollkommen stabil ist, das heisst, es kann nur unter Energieaufnahme (durch Strahlung oder durch Stoss) wieder in einen anderen Zustand gebracht werden. In den Zuständen höherer Energie ist es dagegen nicht in der Weise stabil, es kann nämlich entweder spontan oder unter Mitwirkung äusserer Ursachen¹⁾ (Strahlung oder Stoss) in einen Zustand kleinerer Energie (ev. sogleich in den Normalzustand) „herunterfallen“. Im Normalzustand sind also die Atome sozusagen als „tot“ zu betrachten, während sie in den höheren Quantenzuständen zu spontanen „Reaktionen“, das heisst Umwandlung in energieärmere Gebilde, befähigt sind.

Bei mehrkernigen Gebilden, Molekeln, ist die Sachlage oft komplizierter. Erfahrungsgemäss können dieselben Atomkerne und Elektronen zu stabilen Gebäuden kombiniert werden, die auch energetisch verschieden sind (Isomerie). Ein prinzipielles Verständnis dieses Sach-

¹⁾ Siehe A. Einstein, Physik. Zeitschr. 18, 121 (1917); O. Klein und S. Rosse-land, Zeitschr. f. Physik 4, 46 (1921).

verhältnisses bekommt man durch die Bemerkung, dass man im allgemeinen nicht erwarten darf, dass zwischen zwei stationären Zuständen eines Atoms oder einer Molekel ein spontaner Übergang unter Aussendung von Strahlung stattfinden kann. Wie lange ein Atom oder eine Molekel in einem gewissen Zustande verbleibt, und in welche energieärmere Zustände es eventuell spontan übergehen kann, hängt nämlich nicht nur von der Energie ab, sondern auch von der Art der Bewegung in dem betreffenden Zustand (Bohrs Korrespondenzprinzip). Die Bewegung kann z. B. derart sein, dass ein spontaner Übergang in einen energieärmeren Zustand unter Aussendung von Strahlung überhaupt nicht möglich ist. Dies bedeutet also, dass die Lebensdauer der Molekeln in jenem Zustand theoretisch unendlich gross ist, im Gegensatz zur Lebensdauer der anderen energiereicheren stationären Zustände, die man gewöhnlich als „angeregt“ bezeichnet. Die Lebensdauer in den angeregten Zuständen ist einerseits theoretisch mittels des Bohrschen Korrespondenzprinzips abschätzbar, wenn man ein zuverlässiges Modell der betreffenden Molekel hat, andererseits kann sie prinzipiell auch empirisch aus Dispersions- und Absorptionsmessungen berechnet werden. Dabei ergibt sich immer als Lebensdauer eine Zeit, die, wenn eine Energieabgabe des Atoms oder der Molekel tatsächlich unter Emission von Strahlung stattfinden kann, sehr klein verglichen mit einer Sekunde ist, während die praktische Lebensdauer der Molekeln einer isolierbaren Verbindung doch wenigstens von der Grössenordnung einiger Sekunden sein muss. Für eine Diskussion der Stabilität solcher Gebilde mit langer Lebenszeit ist aber eine Berücksichtigung der Wechselwirkung der Molekeln untereinander erforderlich. Wird eine chemische Verbindung, wie es gewöhnlich vorkommt, bei abnehmender Temperatur immer haltbarer, so dürfen wir daraus folgern, dass die betreffenden Molekeln, wenn sie nicht von aussen her beeinflusst werden, unendlich lange haltbar sind.

Ein Beispiel der im vorhergehenden ganz allgemein für Molekeln besprochenen Verhältnisse begegnet man schon bei einem so einfachen System wie das Heliumatom, wo es von J. Franck¹⁾ nachgewiesen ist, dass ausser den kurzlebigen stationären Zuständen, deren Existenz im Spektrum zutage tritt, ein sogenannter metastabiler Zustand vorhanden ist, dessen Energieinhalt bedeutend grösser als der des Normalzustandes ist, der aber nicht spontan in diesen Zustand übergehen kann.

¹⁾ Zeitschr. f. Physik **1**, 320 (1920).

Das Auftreten chemischer Reaktionen zwischen Molekeln wird nun ermöglicht, indem die Molekeln äusseren Einwirkungen unterworfen werden. Beschränken wir uns auf Gasreaktionen, so können solche Einwirkungen entweder von Zusammenstössen zwischen Molekeln oder von Strahlung herrühren. Die quantentheoretische Auffassung der Elementarprozesse fordert ganz allgemein, dass sowohl vor wie nach dem Prozesse die beteiligten Molekeln sich in einem stationären Zustand befinden. Die konsequente Durchführung dieses Bildes, das offenbar eine ausserordentlich tiefgehende Verschiedenheit von den klassischen mechanischen (und elektrodynamischen) Anschauungen aufweist, führt — bei unserer vollständigen Unkenntnis des Mechanismus der Elementarprozesse — zu der Auffassung¹⁾, dass das Auftreten der verschiedenen Prozesse als durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt angesehen werden muss. Besonders bei den spontanen Strahlungsprozessen, von welchen im vorigen die Rede war, und von denen wir das einfachste Beispiel in der Bohrschen Theorie des Wasserstoffspektrums begegnen, tritt die Notwendigkeit einer solchen Auffassung klar ans Licht. Ungeachtet des Umstandes, dass wir vorläufig auf nähere Beschreibung der Elementarvorgänge verzichten müssen, ist es nun sehr wichtig, dass man doch einige allgemeine „quantenkinetische“ Forderungen aufstellen kann, denen diese Vorgänge genügen müssen. Diese sind erstens die Forderung der Bilanz der Energie (und des Impulses) vor und nach dem Prozesse, und zweitens die Forderung der prinzipiellen Umkehrbarkeit der Prozesse²⁾. Die erste Forderung entspricht sozusagen dem ersten Hauptsatz, während die zweite Forderung mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eng verknüpft ist.

Was nun zuerst Prozesse anbelangt, die durch Stoss zwischen Molekeln herbeigeführt werden, so ist bei der Betrachtung der Energie- und Impulsbilanz die Bemerkung von Wichtigkeit, dass bei der Beurteilung, ob ein System sich in einem stationären Zustand befindet, nur die Bewegung der konstituierenden Teilchen einer Molekel relativ zueinander ausschlaggebend sind, während die translatorische Geschwindigkeit eines Atoms oder einer Molekel als Ganzes keiner Beschränkung unterworfen ist.

Der einfachste Fall eines Stosses ist der, wo zwei stossende Mole-

¹⁾ Für Prozesse, wo es sich um Emission oder Absorption von Strahlung handelt, ist diese Auffassung zuerst klar von Einstein formuliert worden.

²⁾ Vgl. F. Scheffer, Proc. Amst. Acad. **13**, 789 (1911); Marcelin, Ann. d. Physique **3**, 120 (1915); O. Klein und S. Rosseland, Zeitschr. f. Physik **4**, 46 (1921).

küle nach dem Stoss dieselben sind wie vorher. Dies entspricht natürlich keiner chemischen Reaktion, sondern ist nur ein elastischer Stoss von der Art, wie sie in der kinetischen Gastheorie betrachtet wird. Es ist aber wichtig hervorzuheben, dass diese Stösse, ebenso wie Stösse, bei denen eine Veränderung auftritt, prinzipiell nicht mittels klassisch-mechanischer Betrachtungen behandelt werden können, sondern auch den in der Quantentheorie betrachteten durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelten Elementarprozessen angehören.

Tritt bei einem Stoss zwischen zwei Molekeln dagegen eine durchgreifende Änderung ein, so kann diese Änderung von sehr verschiedener Art sein. Erstens kann durch den Stoss die eine Molekel in einen stationären Zustand mit grösserer Energie versetzt werden, während die andere nach dem Stoss in demselben Zustand ist wie vorher. Die zur Anregung erforderliche Energie muss dann durch die kinetische Energie der Molekeln vor dem Stoss herbeigeschafft sein. Die angeregte Molekel kann nun unter dem Einfluss eines zweiten Stosses (und vielleicht ebenfalls unter Aussendung von Strahlung) in den normalen Zustand zurückgehen. Es besteht aber zu gleicher Zeit auch die Möglichkeit, dass sie spontan (und in den meisten Fällen ohne Strahlungsaussendung) in Teilmolekeln zerfallen kann. Im letzten Falle haben wir es offenbar mit einem Beispiel des von Arrhenius eingeführten „aktivierten“ Zustandes einer Molekel zu tun. Ein solcher aktiver stationärer Zustand ist offenbar das, was in der Quantentheorie den Zuständen auf der in der Marcelinschen Theorie eingeführten kritischen Fläche im Phasenraume entspricht. Man soll dabei jedoch beachten, dass Marcelin zu der Annahme der Existenz solcher Zustände geführt wurde, indem er ein näheres Verständniss des Reaktionsmechanismus auf der Grundlage der klassischen mechanischen Anschauungen anstrebte. Halten wir andererseits unsere Unkenntnis der Gesetze der Quantenkinetik vor Augen, so müssen wir zugeben, dass entsprechende Argumente für die Notwendigkeit der Einführung aktiver Zustände sich nicht geben lassen (vgl. die nähere Diskussion dieser Frage auf S. 463). Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit könnte man näherungsweise, wie Arrhenius tut, oft so verfahren, dass man annimmt, dass im Gas Energieverteilungsgewicht herrscht, wobei immer ein gewisser Bruchteil der Molekeln im aktiven Zustand anwesend ist; die Geschwindigkeit des Zerfalles wird dann das Produkt der durch die Temperatur bestimmten Konzentration der aktiven Molekeln und die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass eine aktive Molekel spontan zerfällt. Dieses Verfahren ist offenbar zulässig, wenn

die Anzahl von Molekeln, die in einer gewissen Zeit zerfallen, klein ist gegen die Anzahl, die in derselben Zeit aktiviert wird ¹⁾.

Ein anderer Fall, der auftreten kann, ist, dass die zwei stossenden Molekeln sich zu einer einzigen neuen Molekel zusammenschliessen, deren Zustand sehr wohl ein angeregter, d. h. kurzlebiger, sein kann. Zu einer solchen Zusammenschliessung kann Energie erforderlich sein, die durch die kinetische Energie der stossenden Molekeln geliefert wird. Wenn bei der Zusammenschliessung Energie freigemacht wird, ist gewöhnlich ein Zusammenstoss mit einer dritten Molekel notwendig, um diese wegzuschaffen. Auf diesen Fall und auf noch andere Möglichkeiten, die beim Stoss auftreten können, wollen wir doch hier nicht näher eingehen ²⁾.

Tritt eine chemische Reaktion unter Einfluss von Strahlung auf, so haben wir erstens den photochemischen Fall, wo Molekeln durch äussere Strahlung in einen angeregten Zustand versetzt werden, aus dem die Molekel nicht nur spontan in den ursprünglichen Zustand zurückgehen kann, sondern in dem sie jetzt auch imstande ist, mittels Stössen „chemisch“ mit anderen Molekeln zu reagieren ³⁾. Zweitens kann prinzipiell eine solche Anregung bei Abwesenheit äusserer Strahlung durch die Hohlraumstrahlung selber hervorgerufen werden. Es scheint jedoch, dass diese zweite Möglichkeit praktisch bedeutungslos ist; jedenfalls scheint bei keiner chemischen Reaktion, die bei mässigen Temperaturen stattfindet, die Hohlraumstrahlung eine Rolle zu spielen ⁴⁾. Was speziell die unimolekulare Reaktion betrifft, kommen wir im folgenden auf diesen Punkt zurück.

¹⁾ Unabhängig von der Zulässigkeit dieser Annahme ist die Anzahl der zerfallenden Molekeln pro Sekunde offenbar durch

$$N \cdot \frac{w_r}{w_i + w_r}$$

gegeben, wo N die Anzahl, die pro Sekunde aktiviert wird, und w_i und w_r die Wahrscheinlichkeiten (pro Sekunde) für Inaktivierung bzw. Reaktion bedeuten. Der Ausdruck

$$\frac{N}{w_i}$$

lässt sich rein thermodynamisch berechnen. Falls w_r klein gegenüber w_i ist, kommen wir eben zu dem im Texte genannten Betrag.

²⁾ Siehe Jeans, *Dynamical theory of gases* 1916, S. 211; K. F. Herzfeld, *Zeitschr. f. Physik* **8**, 132 (1921).

³⁾ Vgl. Franck und Cario, *Zeitschr. f. Physik* **11**, 161 (1922).

⁴⁾ M. Polanyi, *Zeitschr. f. Physik* **3**, 31 (1920); Wm. Mc. C. Lewis, *Phil. Mag.* [VI] **39**, 26 (1920); J. Langmuir, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 2190 (1920).

§ 2. Theorie der unimolekularen Reaktionen.

Mit Hilfe von den im vorstehenden entwickelten Anschauungen werden wir jetzt versuchen, speziell das Problem der unimolekularen Gasreaktionen zu behandeln auf Grund eines Bildes, das der eine von uns in einer früheren Abhandlung¹⁾ angedeutet hat. Wir betrachten die Dissoziation eines Gases, das aus Molekeln n besteht, die in die Molekeln n' und n'' zerfallen, mit einer Geschwindigkeit, die durch die Formel

$$-\frac{1}{C_n} \frac{dC_n}{dt} = k' \quad (1)$$

gegeben ist. Mit Arrhenius nehmen wir zunächst an, um der grossen Temperaturabhängigkeit der Konstante k' Rechnung zu tragen, dass ein Temperaturgleichgewicht zwischen den Molekeln in ihrem normalen und in einem aktiven Zustande, den wir mit a bezeichnen, herrscht, und dass die Dissoziation stattfindet, indem ein Teil der aktiven Moleküle spontan in die Molekeln n' und n'' zerfällt. Es ist dann leicht, die Geschwindigkeit der Reaktion zu berechnen. Das Verhältnis der Konzentrationen der aktiven und der normalen Molekeln wird

$$\frac{C_a}{C_n} = \frac{p_a}{p_n} e^{-\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_n}{RT}}, \quad (2)$$

wo C , ε und p bzw. Konzentration, Energie und statistisches Gewicht des betreffenden Zustandes bedeuten. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass eine aktivierte Molekel zerfällt, mit A bezeichnen, wird also die Geschwindigkeitskonstante:

$$k' = -\frac{dC_n}{dt} \frac{1}{C_n} = A \frac{p_a}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_n}{RT}}. \quad (3)$$

Zur Beurteilung der Zulässigkeit dieses Bildes der Reaktion müssen wir gemäss dem obigen untersuchen, ob die Aktivierung schnell genug geschieht, damit die Annahme des Temperaturgleichgewichtes zwischen dem n - und a -Zustand berechtigt ist.

Die Aktivierung kann nicht nur durch Stoss, sondern vielleicht auch durch Absorption von Hohlraumstrahlung stattfinden. Die Aktivierung mittels Strahlung hat nun nach Einstein die Häufigkeit pro Volumeneinheit und pro Sekunde

$$N_{\text{Str.}} = C_n B_n^a \varrho_\nu,$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 91 (1922).

wo C_n die Konzentration der Molekeln im Normalzustand ist. $B_n^a q_\nu$ ist die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde dafür, dass ein Übergang $n \rightarrow a$ unter Mitwirkung der Hohlraumstrahlung von spezifischer Strahlungsdichte q_ν stattfindet.

Mittels einer leichten Umformung finden wir aus den Einsteinschen Gleichungen

$$C_n B_n^a q_\nu = \frac{p_a}{p_n} \cdot A_n^a e^{-\frac{\epsilon_n - \epsilon_n}{RT}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{RT}}} \cdot C_n \quad (4)$$

wo p_n und p_a die apriorischen Wahrscheinlichkeiten und ϵ_n und ϵ_a die Energien der zwei Zustände bedeuten, während A_n^a die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für einen spontanen Strahlungsübergang $a \rightarrow n$ bedeutet. Nach unseren Voraussetzungen ist $\epsilon_a - \epsilon_n$ gleich der Aktivierungswärme Q .

Bei gewöhnlichen Werten von Q (10000 bis 30000 cal.) und nicht extrem hohen Temperaturen können wir den Ausdruck etwas vereinfachen, indem der Nenner im letzten Faktor gleich 1 gesetzt werden kann. Wir bemerken, dass nur solche Fälle augenblicklich experimentell zugänglich sind. Das Verhältnis $\frac{p_a}{p_n}$ wird wahrscheinlich grössenordnungsweise nicht verschieden von 1 sein.

Die Zahl A_n^a könnte prinzipiell aus Messungen der Absorption für Licht der betreffenden Frequenz $\left(\frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{h}\right)$ berechnet werden. Allgemein kann man aber aus der klassischen Elektrodynamik in Verbindung mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip folgern, dass A_n^a nicht wesentlich grösser als 10^8 sein kann. Es ist also

$$N_{\text{Str.}} \leq 10^8 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} C_n, \quad (5)$$

wo $N_{\text{Str.}}$ die Anzahl Molekeln, die pro Sekunde und pro Volumeneinheit durch Strahlung aktiviert werden, bedeuten soll.

Die maximale Häufigkeit der Aktivierungen durch Stösse lässt sich naturgemäss berechnen unter der Annahme, dass Aktivierung eintritt, wenn zwei Molekeln mit einer relativen Geschwindigkeit gegeneinander stossen, deren Projektion v auf der Zentnerlinie im Stossaugenblick die Bedingung

$$\frac{1}{4} M v^2 \geq Q \quad (6)$$

erfüllt, wo M die Masse eines Mols und Q die Aktivierungsenergie pro

Mol bedeutet. Die Zahl der Stöße pro Sekunde und pro Volumeneinheit, die diese Bedingung erfüllen, ist

$$N_{\text{Stoss}} = C_n^2 \cdot Z_n \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (7)$$

wo Z_n die Stosszahl bei Einheitskonzentrationen von den betrachteten Molekülarten ist.

Z_n ist bekanntlich von der Grössenordnung $10^{10} \sqrt{T}$, wenn wir die Konzentrationen in Mol pro Liter rechnen. $C_n Z_n$ kann also bei Atmosphärendruck und etwa 300 bis 500° abs. nicht wesentlich verschieden von 10^{10} sein. Es ergibt sich hieraus, dass Aktivierung durch Strahlung bei nicht ganz kleinen Drucken gegen Aktivierung durch Stoss zu vernachlässigen ist. Aus der Überlegung folgt natürlich auch, dass der umgekehrte Prozess, nämlich die Inaktivierung durch Ausstrahlung, viel seltener als Energieabgabe durch Stoss ist.

Damit die S. 457 erörterte einfache Auffassung des unimolekularen Zerfalls zulässig ist, muss

$$-\frac{dC}{dt} = \text{Reaktionsgeschwindigkeit} \leq N_{\text{Str.}} + N_{\text{Stoss}} \quad (8)$$

Aus Versuchen wissen wir, dass für unimolekulare Gasreaktionen²⁾

$$-\frac{dC}{dt} \sim 10^{14} e^{-\frac{Q}{RT}} C_n.$$

Da aber nach dem vorhergehenden

$$N_{\text{Str.}} \leq 10^8 e^{-\frac{Q}{RT}} C_n$$

und

$$N_{\text{Stoss}} \sim 10^{10} e^{-\frac{Q}{RT}} C_n$$

ist es sogleich ersichtlich, dass die Forderung (8) bei weitem nicht erfüllt ist³⁾.

Wie der eine von uns in der oben erwähnten Abhandlung angedeutet hat⁴⁾, ist es aber möglich, ein Bild der Reaktion zugrunde zu legen, das imstande ist, von den empirischen Formeln Rechenschaft abzulegen, dem aber Schwierigkeiten von der eben genannten Art nicht entgegenstehen.

¹⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **59**, 644 (1919); vgl. Jeans, Dynamical theory of gases 1916, S. 267.

²⁾ Siehe Tabelle, S. 470. Vgl. J. Dushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 397 (1921).

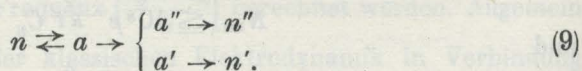
³⁾ Ganz ähnliche Betrachtungen sind schon mehrmals veröffentlicht worden, siehe z. B. M. Polanyi, Zeitschr. f. Physik **3**, 31 (1920), aber in Betracht der Wichtigkeit der Sache schien es uns angebracht, die Überlegungen zu wiederholen.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 92 (1922).

Stellen wir uns wieder die exotherme Reaktion $n \rightarrow n' + n''$ vor, und denken wir uns, dass nach erfolgter Aktivierung durch Stoss (oder durch Strahlung) eine Elementarreaktion stattgefunden hat. Dann wissen wir, dass die Reaktionsprodukte gleich nach dem Zerfall sowohl die Aktivierungsenergie wie auch die kalorimetrisch direkt messbare Reaktionsenergie enthalten müssen (jedenfalls wenn, wie wir auf Grund der grossen Zerfallskonstante annehmen müssen, bei dem spontanen Zerfall keine Strahlung ausgesandt wird). Es leuchtet dann ein, dass die energiereichen Reaktionsprodukte durch Stoss neue Molekeln aktivieren können, was also das Auftreten von sogenannten Reaktionsketten bedeutet¹⁾.

Andererseits müssen wir beachten, dass eine aktivierte Molekel nicht immer zerfallen wird. Wenn es nämlich, wie wir angenommen haben, vorkommen kann, dass zwei n -Molekeln, die vor dem Stoss nicht aktiv (reaktionsfähig) sind, in der Weise gegeneinander stossen, dass die eine aktiv wird, muss auch gerade der umgekehrte Prozess stattfinden können, das heisst, es muss möglich sein, dass eine aktivierte Molekel a , die aber noch nicht zerfallen ist, bei einem Stoss gegen eine andere Molekel inaktiviert wird, ohne dass die Aktivität auf die stossende Molekel übergeführt wird.

Mittels dieser Anschauungen können wir die Geschwindigkeit der Reaktion berechnen. Wir schematisieren die Reaktion in folgender Weise:-



Das soll bedeuten, dass eine normale stabile Molekel n aktiviert wird (Zustand a). In diesem Zustand ist es instabil und kann entweder durch einen Stoss in Normalzustand zurückgeführt werden, oder in einen Komplex von zwei andersartigen Molekeln a' und a'' zerfallen. Der Komplex enthält aber noch die ganze Aktivierungsenergie und die totale Energieänderung bei der Reaktion, und erst wenn diese Energie weggeschafft ist, bekommen wir die stabilen Endprodukte der Reaktion in den Normalzuständen n' und n'' . Damit haben wir also sozusagen die Existenz von zwei aktiven Zuständen angenommen, die dem Zustande gleich vor und gleich nach dem Zerfallsprozess entsprechen. Von der Möglichkeit, die prinzipiell auch berücksichtigt werden muss, dass die Reaktionen $n' \rightarrow a'$, $n'' \rightarrow a''$, $a' + a'' \rightarrow a$ stattfinden, haben wir hier abgesehen, d. h. wir haben angenommen, dass die betrachtete

¹⁾ Vgl. M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 53 (1916).

Reaktion praktisch einseitig verlaufen wird. Zur Vereinfachung der Rechnungen können wir voraussetzen, dass die eine Molekel, z. B. a' , die ganze oben besprochene Energiesumme enthält. Das wird z. B. der Fall sein, wenn die Energie als translatorische Energie auftritt, und n' sehr leicht im Vergleich mit n'' ist.

Die Bedingungen, dass in der Gasmasse die Reaktionen stationär verlaufen, sind

$$\frac{dC_a}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dC_{a'}}{dt} = 0.$$

Wenn wir nur die Verhältnisse gleich beim Anfang der Reaktion betrachten ($C_{n'}$ sehr klein), können wir schreiben:

$$0 = \frac{dC_{a'}}{dt} = - C_n C_{a'} Z_n^{a'} + A C_a. \quad (10)$$

$Z_n^{a'}$ ist die Zahl der Stösse pro Sekunde zwischen n - und a' -Molekeln, die bei Einheitskonzentrationen von n und a' den Übergang $a' \rightarrow n'$ bewirken, und A ist die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für den spontanen Übergang $a \rightarrow \begin{Bmatrix} a' \\ a'' \end{Bmatrix}$. Gleichung (10) besagt also, dass die Molekeln im a' -Zustand nur bei der Umwandlung von a -Molekeln gebildet werden können und nur mittels Stösse mit n -Molekeln verschwinden können.

$\frac{dC_a}{dt}$ finden wir aus der Gleichung

$$0 = \frac{dC_a}{dt} = C_n^2 Z_n^n \xi + \alpha C_n C_{a'} Z_n^{a'} - A C_a - C_n C_a Z_n^a. \quad (11)$$

Hier bedeutet $Z_n^n \xi$ die Anzahl aktivierender Stösse zwischen n -Molekeln bei Einheitskonzentration. Wir müssen nach Gleichung (7) erwarten, dass ξ stark temperaturabhängig ist, wenn Z_n^n einen Stosskoeffizient bedeutet. α ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Stoss zwischen n und a' , der einen Übergang $a' \rightarrow n'$ bewirkt, gerade auch den Übergang $n \rightarrow a$ veranlasst. Endlich ist Z_n^a die Zahl der Stösse zwischen n und a , die bei Einheitskonzentrationen den Übergang $a \rightarrow n$ bewirken.

Gleichung (11) besagt also, dass die a -Molekeln den aktiven Zustand entweder bei Reaktion oder bei Stoss mit n -Molekeln verlassen können, während ihre Bildung entweder durch Zusammenstösse zwischen n -Molekeln oder durch Aufnahme von Aktivierungsenergie bei Stoss mit einer a' -Molekel geschieht.

Als Ausdruck für $\frac{dC_n}{dt}$ bekommen wir schliesslich

$$-\frac{dC_n}{dt} = C_n^2 Z_n^n \xi + \alpha C_n C_a' Z_n^a - C_a C_n Z_a^n. \quad (12)$$

Bei Elimination von C_a und C_a' aus den Gleichungen (10), (11) und (12) finden wir

$$k = -\frac{1}{C_n} \frac{dC_n}{dt} = A \cdot \frac{C_n Z_n^n \xi}{C_n Z_a^n + A(1 - \alpha)}. \quad (13)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich sogleich, dass, damit die Reaktion genau unimolekular verlaufe, $\alpha = 1$ sein muss. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, wird

$$k = A \frac{Z_n^n}{Z_a^n} \xi. \quad (14)$$

Über die Grösse $\frac{Z_n^n \xi}{Z_a^n}$ können wir noch etwas näheres sagen.

Fingieren wir, dass zwischen n - und a -Molekeln ein wirkliches Gleichgewicht eingestellt werden kann. Dann muss für dieses Gleichgewicht

$$C_n^2 Z_n^n \xi = C_n C_a Z_a^n \quad (15)$$

gelten, wo infolge des zugrunde gelegten Bildes der Reaktion die Grössen Z_n^n und Z_a^n dieselbe Bedeutung haben wie in den Gleichungen (11) und (12). Andererseits wissen wir aus dem Energieverteilungssatz, dass

$$\frac{C_a}{C_n} = \frac{p_a}{p_n} e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{RT}}. \quad (2)$$

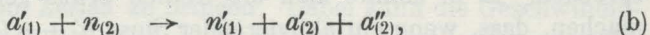
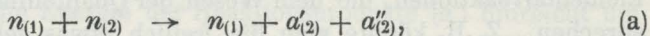
Aus (2), (14) und (15) ergibt sich

$$k = A \frac{p_a}{p_n} e^{-\frac{\epsilon_a - \epsilon_n}{RT}}.$$

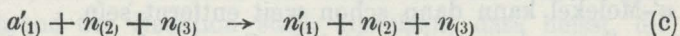
Wie man sieht, ist diese Gleichung identisch mit der Gleichung (3). Trotzdem also die Rechnung auf einer neuen Grundlage ausgeführt ist, bekommen wir doch genau dasselbe Resultat wie mit den Arrhenius'schen Annahmen, nicht nur formell, sondern auch was die Bedeutung der Konstante A betrifft.

Es bedeutet nach der Ableitung $\frac{1}{A}$ die mittlere Lebensdauer einer aktiven Molekel, d. h. die Zeit, innerhalb welcher sie noch im Mittel von einem Stoss inaktiviert werden kann. Bei Vergleich mit Versuchsdaten findet man sie auffallenderweise häufig von einer Grössenordnung

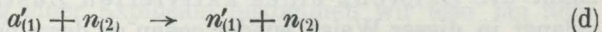
10^{-14} Sek.¹⁾. Dass diese Zeit sich der Grössenordnung nach der Umlaufszeit für die in Atomen und Molekeln lose gebundenen Elektronen nähert (10^{-14} bis 10^{-16} Sek.), wäre nicht unvereinbar mit den allgemeinen Vorstellungen über Atom- und Molekelbau. Wir dürfen an dieser Stelle aber nicht an einer eigentümlichen Schwierigkeit vorbeigehen, zu der dieser kleine Wert der Lebensdauer des aktiven Zustandes Anlass gibt. Diese Zeit ist nämlich noch kleiner als die Zeit, die im allgemeinen ein „Stoss“ zwischen zwei Molekeln in Anspruch nehmen wird ($\sim 10^{-13}$ Sek.). Man käme daher zu der Auffassung, dass der oben definierte Aktivierungsprozess eigentlich nichts anderes als ein formell abgetrennter Teil der Elementarreaktionen



ist, und dass die für die ganze Theorie so wichtige Inaktivierung durch Stoss im Grund nur ein trimolekularer Prozess vom Typus



ist. Um unser Bild der Reaktion nach dieser Auffassung zu vervollständigen, soll durch die Gleichung



noch zum Ausdruck gebracht werden, dass die Möglichkeit besteht, dass nicht jeder Zusammenstoss, bei dem $a'_{(1)}$ unter Verlust von Energie in $n'_{(1)}$ übergeht, einen Zerfall von n in $a' + a''$ bewirkt.

Die Sicherheit der Grundlagen, worauf unsere früheren Berechnungen beruhen, scheint aber durch diese neue Auffassung der Reaktion sehr in Frage gestellt, weil wir damals Prozesse als getrennt und unabhängig behandelt haben, die raumzeitlich nicht getrennt verlaufen. Hierzu ist nun zu bemerken, dass alle auf der Quantentheorie der Atome fussenden Rechnungen von Haus aus einen formellen Charakter haben von solcher Art, dass man immer, auch schon in den einfachsten Fällen, auf tiefliegende Schwierigkeiten stösst, wenn man versucht, sich von dem Verlauf der Prozesse eine anschauliche, raum-zeitliche Vorstellung zu machen²⁾. Während eine Grösse wie die obige Zerfallswahrscheinlichkeit A eine genau definierbare quantentheoretische Bedeutung besitzt, fällt eine nähere Betrachtung des Mechanismus und der Dauer des Stosses sozusagen aus dem Rahmen der heutigen formellen Quantentheorie heraus, und angesichts der Ungültigkeit der

¹⁾ Vgl. Tabelle, S. 470.

²⁾ N. Bohr, Zeitschr. f. Physik, **13**, 158 (1923).

klassischen Gesetze für die Wechselwirkung von Atomsysteme besitzen wir keine Anhaltspunkte für ihre folgerichtige Durchführung.

Was nun die obenerwähnte Schwierigkeit betrifft, kann man zwei verschiedene Standpunkte einnehmen. Der eine ist, dass man die Zulässigkeit der formellen Beschreibung der Prozesse, auf die die Rechnung sich stützt, also vor allem die Realität des aktiven Zustandes anerkennt, d. h. dass man postuliert, dass die Schwierigkeit nur scheinbar ist. Diese Auffassung ist nicht so unbefriedigend, wie es den Anschein haben könnte, denn die Komplikation, zu welcher die kurze Lebensdauer des aktiven Zustandes Anlass gibt, kann man zum Verschwinden bringen durch Annahmen über den zeitlichen Verlauf der Elementarreaktionen, die dem Wesen der Quantentheorie nicht widersprechen. Z. B. könnte man die freilich etwas gekünstelte Annahme machen, dass, wenn ein aktivierender Stoss $a' + n \rightarrow n' + a$ eintritt, immer eine kleine Zeit verläuft, ehe die Molekel n wirklich als in dem aktiven Zustande befindlich angesehen werden kann. Die störende n' -Molekel kann dann schon weit entfernt sein.

Der andere mehr natürliche Standpunkt entspricht der Annahme, dass man nur die Elementarreaktionen (a) bis (d) als reell ansieht, und somit die Existenz eines aktivierten Zustandes aufgibt. Man gelangt in dieser Weise wieder genau zu derselben Formel (13), die wir früher ableiteten. Nur tritt an die Stelle des Verhältnisses $\frac{A}{Z_n^a}$ ein Verhältnis zwischen zwei Grössen von etwas anderer Bedeutung. Eine solche Auffassung der Reaktion ist vielleicht einfacher als die zuerst gebrauchte, macht aber die Annahme notwendig, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer exothermen Elementarreaktion vom Typus (a) erst dann beträchtliche Werte annehmen kann, wenn die kinetische Energie des stossenden Molekel-paares einen gewissen Wert übersteigt (der früheren Aktivierungsenergie entsprechend). Diese für die Theorie offenbar sehr wesentliche Annahme ist mit den Ideen der Quantentheorie prinzipiell sehr wohl vereinbar (vgl. S. 454), obgleich die Annahme der Existenz eines aktiven Zustandes als Zwischenglied den üblichen chemischen Anschauungen mehr entsprechen würde.

Nach diesen Bemerkungen kehren wir wieder zur Diskussion unserer Gleichung (13) zurück. Wenn α in (13) kleiner als 1 ist, bekommen wir eine Abweichung von dem monomolekularen Schema bereits bei kleinen Werten von $1 - \alpha$, weil $\frac{A}{Z_n^a}$ etwa 10^3 bis 10^4 -mal grösser ist als C_n .

Für $\alpha = 0$ wird die Reaktion praktisch rein bimolekular und zwar von der Form (7). Bei steigenden Werten von α nimmt die Geschwindigkeit zu, ohne dass anfangs eine Abweichung von dem bimolekularen Schema zu beobachten ist. Der einzige Unterschied ist, dass der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Faktor $\frac{1}{1-\alpha}$ multipliziert erscheint, d. h. dass durch das Auftreten von Reaktionsketten die Reaktion eben in diesem Verhältnis schneller verläuft als unter der Annahme, dass keine Reaktionsketten auftreten.

Es ist zu beachten, dass auch die Möglichkeit $\alpha > 1$ besteht, indem es möglich sein muss, dass die totale Wärmetönung der Reaktion so gross ist, dass die Energie der Reaktionsprodukte (α') hinreicht um zwei n -Molekeln zum Zerfall zu bringen. Dabei kann die Geschwindigkeit sehr leicht unendlich werden, die Reaktion wird explosionsartig. Negativ wird der Nenner der Gleichung (13) niemals sein können, wenn die Gleichungen (10) und (11) erfüllbar sein sollen. Sind sie es nicht, wird offenbar $C_{a'}$ während der Reaktion stark ansteigen, dass heisst, die Reaktion wird immer geschwinder und die Geschwindigkeit in der angegebenen Weise nicht berechenbar. Als eine notwendige und auch hinreichende Bedingung einer Explosion bekommen wir also bei dem hier angenommenen Schema

$$A(1 - \alpha) + C_n Z_n^a \leq 0. \quad (16)$$

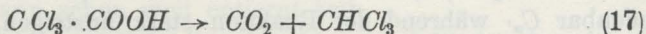
Von praktischem Wert ist vielleicht die Bemerkung, dass man nach dem obenstehenden erwarten kann, dass eine unimolekulare Reaktion dann explosiv verläuft, wenn die totale Energieänderung bei der Reaktion grösser als die Aktivierungsenergie ist. Überhaupt könnten vielleicht ähnliche Betrachtungen in der Theorie der Sprengstoffe von Wert sein, worauf doch nicht näher eingegangen werden soll.

Die Anschauung, dass Explosionen überhaupt kettenartig verlaufen, ist ja übrigens gar nicht neu. Sie findet sich z. B. bei Dixon¹⁾. Die von ihm experimentell gefundenen Geschwindigkeiten der Explosionswellen (etwa zehnmal Molekülgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur) stimmen mit der Auffassung, dass die α' -Molekeln viel Energie als translatorische Energie enthalten.

Wir haben bisher damit gerechnet, dass die Konzentration der Reaktionsprodukte gering war, so dass wir die Wahrscheinlichkeit der von diesen herrührenden Stösse vernachlässigen könnten. Wenn aber die Reaktion weitergeht, wird das natürlich unzulässig. Ohne jede

¹⁾ Ber. 38, 2441 (1905).

Rechnung ist es ersichtlich, dass diese Stösse wie eine Verminderung von α wirken müssen, die Reaktionsketten werden häufiger abgebrochen, die Geschwindigkeit wird also verkleinert und der Verlauf wird schliesslich bimolekular statt unimolekular. Diese Wirkung muss aber experimentell nachweisbar sein. In der Hoffnung ein Beispiel zu finden, hat J. A. Christiansen den Zerfall der gasförmigen Trichloressigsäure untersucht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine langsame Zersetzung gefunden. Bei 100 bis 110° hatte sie eine bequeme messbare Geschwindigkeit. Der Druck des Dampfes entsprach bei diesen Versuchen Sättigung bei 0° C. (Grössenordnung 1 mm Quecksilber). Nach der Reaktion wurde das Volumen der Reaktionsprodukte durch Kondensation mit flüssiger Luft, Absperrung mit Quecksilber und Wiederauftauen gemessen. Es wurde aber, wie eine nähere Untersuchung zeigte, viel weniger Chloroform als Kohlendioxyd gebildet, was beweist, dass die Reaktion im Gasraum (oder an den Wänden) nicht nach der erwarteten einfachen Gleichung



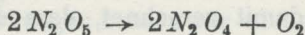
verlief.

Diese Reaktion ist also nicht dazu geeignet, den vermuteten Übergang von einer (kinetisch) unimolekularen in eine bimolekulare Reaktion zu illustrieren.

§ 3. Über das Vorkommen unimolekularer Reaktionen.

Die Tatsache, dass so wenige kinetisch unimolekulare Gasreaktionen gefunden sind, erscheint auf Grund unserer Auffassung verständlich. Die „aktiven Reaktionsprodukte“ brauchen ja nämlich nicht gerade in der oben geschilderten Weise zu reagieren. Sie können auch Nebenreaktionen veranlassen, die von Fall zu Fall von sehr verschiedener Art sein können. Wenn andererseits eine Reaktion gefunden wird, die wirklich über einem grossen Konzentrationsintervall kinetisch unimolekular verläuft, müssen wir uns nach dem vorherstehenden vorstellen, dass die „aktiven Reaktionsprodukte“ ihre Energie nur an ganz bestimmte Molekelarten abgeben können¹⁾ $\alpha = 1$.

Ein interessantes Beispiel einer solchen Reaktion bietet die Reaktion

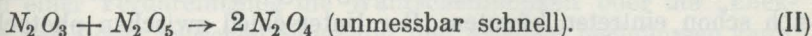
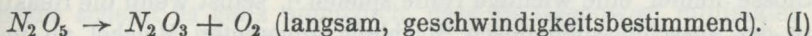


die von Daniels und Johnston²⁾ genau untersucht ist. Nach den Versuchsergebnissen muss sie als unimolekular bezeichnet werden, und

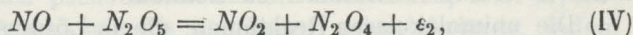
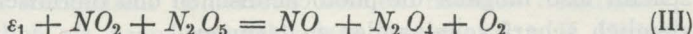
¹⁾ Vgl. M. Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 58 (1916).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 53 (1921).

nach der gewöhnlichen Auffassung könnte man sich dann die untenstehende Reaktionsfolge vorstellen:



Nach unserer Auffassung führt aber diese Kombination nur dann zu einem kinetisch unimolekularen Verlauf, wenn $N_2 O_5$ -Molekeln immer wieder von „aktiven“, bei der Reaktion (II) gebildeten $N_2 O_4$ -Molekeln zertrümmert werden¹⁾. Ganz neuerdings²⁾ ist es wahrscheinlich gemacht, dass die erste Beimischung von $N_2 O_4$ den Zerfall von $N_2 O_5$ „katalytisch“ beschleunigt. Daraus ergibt sich als eine wahrscheinliche Reaktionsfolge etwa



wo durch die Buchstaben ε angedeutet ist, dass für die erste Reaktion eine gewisse Aktivierungswärme notwendig ist, während die andere unter Energieabgabe verläuft.

Die Bedingung dafür, dass wir dennoch einen unimolekularen Verlauf bekommen können, ist erstens, dass das nach (III) gebildete NO immer mit $N_2 O_5$ nach (IV) reagiert, und zweitens dass das bei (IV) gebildete wahrscheinlich ziemlich energiereiche NO_2 praktisch immer (vgl. S. 460) mit $N_2 O_5$ nach (III) reagiert. Diese spezielle Annahme fordert als experimentell prüfbare Konsequenz, dass, wenn man NO mit $N_2 O_5$ mischt, nicht nur $N_2 O_4$ (bzw. NO_2) nach Gleichung (IV) gebildet wird, was auch rein chemisch betrachtet von vornherein ganz natürlich wäre, sondern es soll auch gleichzeitig O_2 in messbaren Mengen gebildet werden.

Wenn unsere Auffassung bezüglich der unimolekularen Reaktionen richtig ist, verschwindet der prinzipielle Unterschied der uni- und multimolekularen Reaktionen, und wir müssen uns vorstellen, dass alle thermischen Reaktionen durch Stösse eingeleitet werden und also insofern bimolekular sind. Andererseits können wir in gewissem Sinne behaupten, dass die Elementarreaktionen immer unimolekular sind, da wir ja annehmen, dass die Reaktionen in den reagierenden Molekelkomplexen nach demselben Wahrscheinlichkeitsgesetz wie die spontane Ausstrahlung bei Atomen erfolgen.

¹⁾ Die Geschwindigkeit des O_2 ist nicht zureichend, weil Reaktion (I) kalorimetrisch endotherm ist.

²⁾ F. Daniels, O. R. Wulf, S. Karrer, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2402 (1922).

Es ist von Interesse zu bemerken, dass man auch in der Photochemie wahrscheinlich damit rechnen muss, dass in der Reaktion die Stösse immer eine wichtige Rolle spielen ¹⁾, selbst wenn die Reaktionen in der ausschliesslich durch Strahlung angeregten Molekel an und für sich schon eintreten könnten. Der Unterschied zwischen photochemischen und thermischen Reaktionen liegt also in der Anregung (durch Strahlung bzw. Molekülstösse). Eine photochemische Anregung der Dunkelreaktionen mittels der Hohlraumstrahlung können wir, wie schon früher bemerkt, nicht annehmen, wenn der Gasdruck nicht ausserordentlich klein ist. Diese Behauptung folgt sofort aus einem Vergleiche der numerischen Grösse der Wahrscheinlichkeit für Aktivierung durch die Temperaturstrahlung und durch Stoss, und es scheint also möglich die photochemischen und thermischen Reaktionen ziemlich scharf voneinander zu trennen.

Die unimolekularen Reaktionen, die in Lösungen verlaufen, geben durchgehend ähnliche Werte der Konstante A der Gleichung (3) wie die Gasreaktionen. Die Definitionen der „Stosszahlen“ sind hier wohl vielmehr unbestimmter als bei Gasreaktionen, und es scheint daher vorläufig ziemlich zwecklos, den Aktivierungsmechanismus näher zu diskutieren. Bemerkt sei nur, dass man ja hier nicht wissen kann, ob man die Aktivierungsgeschwindigkeit oder die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit misst, weil beide Prozesse scheinbar unimolekular verlaufen werden, während im Gas der Aktivierungsprozess durch Stoss kinetisch bimolekular verlaufen muss.

Die Ausbildung von Reaktionsketten in flüssigen Lösungen scheint natürlich beim ersten Anblick ziemlich unwahrscheinlich, andererseits können doch Andeutungen davon in den sogenannten induzierten Reaktionen vorliegen.

In reinen Flüssigkeiten dagegen können wir ohne Schwierigkeiten die Existenz von Kettenreaktionen annehmen. Ein Beispiel davon scheint in der Autooxydation von Acrolein ²⁾ vorzuliegen, indem der Zusatz von ganz minimalen Mengen von Hydrochinon oder dergleichen die Autooxydation ausserordentlich stark hemmt. Das könnte vielleicht durch die Ausbildung einer Oberflächenschicht erklärt werden, was aber nach den Experimenten nicht wahrscheinlich ist. Viel wahrscheinlicher scheint die Annahme, dass es sich um eine Kettenreaktion

¹⁾ Vgl. z. B. „Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie“ von Walter Gerlach (Braunschweig 1921), J. Franck, Zeitschr. f. Physik **9**, 259 (1922); F. Haber und W. Zisch, Zeitschr. f. Physik **9**, 302 (1922).

²⁾ Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, Compt. rend. **174**, 258 (1922).

handelt, wo die Reaktionsketten durch Zusammenstoß der aktiven Komplexe (Superoxyde?) mit Hydrochinonmolekeln abgebrochen werden. Wenigstens scheint es ganz unmöglich, dass die Gegenwart minimaler Spuren einer Verunreinigung die Wahrscheinlichkeit oder die „Effektivität“ der Stöße zwischen Sauerstoff und Acrolein beeinflussen kann.

Als Anhang lassen wir schliesslich eine vor einiger Zeit von J. A. Christiansen zusammengestellte Übersicht über unimolekulare Reaktionen folgen. (Tabelle 1.)

Obwohl Vollständigkeit angestrebt wurde, ist die Auswahl natürlich, wenn es sich um Reaktionen in Flüssigkeiten handelt, immerhin etwas willkürlich. Einerseits können nämlich Reaktionen, die wir gewöhnlich als pseudounimolekulare bezeichnen, z. B. Hydrolysen, ebenso „echt“ sein wie die anerkannt unimolekularen, indem sie in den solvatisierten Molekeln verlaufen. Andererseits sind solche Reaktionen ausgeschlossen, die gegen Erwarten offensichtlich nicht unimolekular verlaufen, die z. B. stark katalytisch (von nicht zu entgehenden Verunreinigungen) beeinflusst sind.

In der ersten Kolonne steht die Gleichung der Reaktion, in der zweiten das Lösungsmittel, in der dritten die Konstante Q der Arrheniusschen Gleichung

$$\log_{10} k = - \frac{Q}{457 \cdot T} + B$$

in der vierten die Konstante B und in der fünften Verfassersname und Literaturhinweis. Die Konstanten sind alle auf Sekunden als Zeiteinheit umgerechnet. Beim Vergleich mit der Gleichung (3) sieht man sogleich dass $B = \log_{10} A$, wenn man in erster Näherung

$$\frac{p_a}{p_n} = 1$$

setzt.

Wir benutzen gern die Gelegenheit bei dem Abschluss dieser Arbeit Herrn Professor Niels Bohr für sein reges Interesse zu danken.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik der Universität.

Februar 1923.

Dissoziation von	Substanz	Temp. (°C)	Druck (mm Hg)	Reaktion
Dissoziation von	$(CH_3)_2(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)CH_2NBr$	16-7	30000	Chloroform
"	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)CH_2NBr$	15-2	27700	Bromoform
"	$(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)CH_2NBr$	13-6	24300	Tetrachloräthan
"	$(Br-C_6H_4)(CH_3)_2(C_3H_5)NBr$	17-2	30400	Chloroform
"	$(Br-C_6H_4)(CH_3)_2(C_3H_5)NBr$	15-7	28000	Tetrachloräthan
"	$(C_2H_5)_3SBr$	16-4	31100	"
"	$(C_2H_5)_3SBr$	13-3	29300	Essigsäure
"	$(C_2H_5)_3SBr$	16-4	33700	Propylalkohol
"	$(C_2H_5)_3SBr$	17-8	33300	Amylalkohol
"	$(C_2H_5)_3SBr$	17-4	35900	Benzylalkohol
"	$(C_2H_5)_3SBr$	15-1	28500	Nitrobenzol
"	$(C_2H_5)_3SBr$	15-0	25600	Äthylalkohol
Umlagerung von Triazolderivaten	"	18-4	28300	Chloroform
"	"	11-3	20800	Wasser
ϵ -Chloramylaminchlorhydrat $\rightarrow$ Piperidinchlorhydrat.	"	6-0	14400	Tetrachloräthan
"	"	4-9	15000	Benzol
δ -Chlorbutylamin $\rightarrow$ Pyrrolidinchlorhydrat	"	12-4	19800	Wasser
Bromäthylamin	"	15-1	24900	"
Hydrochlorbutylallylmethylcarbinamin $\rightarrow$ " α -Dimethylpyrrolidinchlorhydrat	"	13-6	22900	"

H. v. Halban¹⁷⁾

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **106**, 95 (1919).2) Journ. f. prakt. Chemie **104**, 78 (1922).3) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 53 (1921).4) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 757 (1922).5) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 506 (1909).6) Ber. **39**, 109 (1906).7) Helv. chim. acta **2**, 511 (1919).8) Journ. Chem. Soc. **117**, 156 (1920).9) Ber. **41**, 740 (1908).10) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 52 (1910).11) Ber. **41**, 752 (1908).12) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 551 (1913).13) Journ. Chem. Soc. **105**, 615 (1914).14) Journ. Chem. Soc. **85**, 1584 (1904).15) Journ. Chem. Soc. **87**, 497 (1905).16) Journ. Chem. Soc. **83**, 470 (1903).17) Ber. **41**, 2417 (1908).18) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).19) Lieb. Ann. **335**, 44 (1904).20) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 91 (1911).21) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 688 (1912).22) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 73 (1914).