

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 181—184

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

10. Mai 1921

Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.¹⁾

Zusammenfassender Bericht nach einem Habilitationsvortrag von JOHN EGGERT.
(Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.)

(Eingeg. 14.4. 1921.)

Überblickt man die Entwicklung der Chemie, so läßt sich erkennen, daß das Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten erhebliche Erkenntnisse auf rein chemischem, sowie auch auf physikalisch-chemischem Gebiet gefördert hat. So wurde in erster Linie eine der wichtigsten Gesetze der allgemeinen Chemie, das Gesetz der chemischen Massenwirkung, durch Guldberg und Waage zuerst aus reaktionskinetischen Betrachtungen hergeleitet.

Dieses Gesetz sagt bekanntlich aus, daß die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots + n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \dots,$$

bei der die Gleichgewichtsteilnehmer $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2$ in den Konzentrationen $c_1, c_2, \dots, c'_1, c'_2, \dots$ zugegen sind, den Wert:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots}{c'_1^{n'_1} \cdot c'_2^{n'_2} \cdots}$$

besitzt; k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Vorgänge von links nach rechts und umgekehrt.

Wir wollen uns zunächst der Frage zuwenden, welcher Art und von welchem Umfang die Aussagen sind, die sich, gestützt auf diesen Ansatz, auf chemischem Gebiete haben machen lassen. Der erste Forscher, der sich in weitem Umfange der chemischen Kinetik und ihrer systematischen Erforschung erfolgreich zuwandte, war van't Hoff²⁾. Er formulierte die exakten Ansätze, unterschied nach den von ihm beigebrachten Beispielen zwischen den verschiedenen Ordnungen der Prozesse und studierte die Eigenschaften der typischen Fälle.

Nach seiner Bezeichnungsweise ist die Reaktion mono-, bi- oder höhermolekular, je nachdem sich an den bei dem Prozeß aufgenommenen Kurven des Reaktionsverlaufes (Zu- oder Abnahme der bei der Reaktion umgesetzten Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit) gewisse Konstanten errechnen lassen. Ist z. B. a die Anfangskonzentration einer spontan zerfallenden Substanz, x ihre Konzentration zur Zeit t nach Beginn der Messung, so ist der Zerfallsverlauf monomolekular oder von der ersten Ordnung, wenn der Ausdruck $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ für alle beobachteten zusammengehörigen Werte von x und t eine konstante Größe ergibt. Handelt es sich um die Einwirkung zweier Stoffe von den Anfangskonzentrationen a und b aufeinander, so zeigt die Konstanz von $\frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$ einen bimolekularen Vorgang an. Um also die Ordnung einer Reaktion zu bestimmen, ist es nötig, die Meßwerte in diese oder — für höhermolekulare Vorgänge — ähnlich gebaute Ausdrücke einzusetzen und nachzusehen, welcher von ihnen für die beobachteten x, t -Wertepaare unverändert bleibt. Derjenige Ausdruck, welcher dieser Bedingung genügt, entscheidet über die Reaktionsordnung.

Davon unabhängig, erkannte van't Hoff ein weiteres Kriterium für die Reaktionsordnung in der Art, in der die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängt. Ist sie z. B. u_1 bei der Konzentration c_1 und u_2 bei der Konzentration c_2 , so ergibt sich die Reaktionsordnung n aus der Formel

$$n = \frac{\ln u_1 - \ln u_2}{\ln c_1 - \ln c_2}.$$

Für die Praxis bewährt sich oft, wie Nernst gezeigt hat, die Bestimmung der Zeit, in der der Vorgang bis zur Hälfte abgelaufen ist, also gewissermaßen die Messung seiner Halbwertszeit. Ist diese Größe von der Gesamtkonzentration der Reaktionsteilnehmer unabhängig, so haben wir einen monomolekularen Vorgang vor uns, ist sie jener Größe umgekehrt proportional, so ist die Reaktion bimolekular usw.; wir werden später ein Beispiel für diese Verhältnisse kennenlernen.

Nach den so skizzierten Methoden wurde festgestellt, daß AsH_3 und PH_3 nach dem Schema der monomolekularen Reaktion zerfallen (van't Hoff). Schon vor der Entdeckung des Guldberg-Waageschen Gesetzes hatte Willhelmy gezeigt, daß die Inversion des Rohrzuckers, gemessen an der zeitlichen Änderung seiner optischen Aktivität, nach dem gleichen Zeitgesetz stattfindet. Während jedoch die beiden erstgenannten Fälle Beispiele einer spontanen Zerfallsreaktion darstellen,

¹⁾ Anm. der Schriftleitung: Wir beabsichtigen, in Zukunft häufiger Aufsätze zu bringen, in denen die neuesten Ergebnisse der Forschungen auf den Gebieten der theoretischen, reinen und angewandten Chemie in zusammenfassender, allgemeinverständlicher Form mitgeteilt werden. Der vorliegende Aufsatz bildet dazu den Auftakt.

²⁾ Van't Hoff, Chemische Dynamik. Braunschweig 1898.

erweist sich die Geschwindigkeitskonstante der Inversion in hohem Maße von der Konzentration der anwesenden Wasserstoffionen abhängig. Ostwald konnte insbesondere zeigen, daß dieser katalytische Einfluß von H^+ die Dissoziationskonstanten der Säuren (auch Affinitätskonstanten genannt) zu messen gestattet. Mit einer ähnlichen katalytischen Wirkung — jedoch im Sinne einer heterogenen Reaktion — haben wir es bei der Zersetzung von SbH_3 zu tun, bei der, nach den Untersuchungen von Stock, das als Spiegel sich abscheidende Antimon den Zerfallsverlauf beschleunigt, so daß sich eine Konstante bei dieser Reaktion direkt nicht ermitteln ließ. Wir erkennen an diesen Beispielen ein wesentliches Merkmal der Methode. Man kann aus kinetischen Beobachtungen an einer chemischen Reaktion wohl etwas über die Anwesenheit eines Katalysators, über die Gleichmäßigkeit seiner Wirkung oder auch, wie wir später sehen werden, darüber aussagen, ob Autokatalyse vorliegt. Aber in wenigen Fällen ist es bisher aus kinetischen Betrachtungen allein gelungen, den inneren Mechanismus der Katalyse aufzuklären; so ist z. B. die Wirksamkeit der H^+ bei der Rohrzuckerinversion noch völlig dunkel.

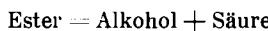
Als klassische Reaktion zweiter Ordnung ist die Bildung oder Verseifung eines Esters anzusehen. Die Reaktion ist zu großer Berühmtheit gelangt, weil es van't Hoff gelang, aus ihrem Geschwindigkeitsverlauf (gemessen von seinem Mitarbeiter Wijs) die Dissoziationskonstante des Wassers zu berechnen. Freilich wurde der Verseifungsvergang, der dieser Berechnung zugrunde lag, nicht in seiner allgemeinen Form als bimolekularer Prozeß geleitet, sondern die Reaktion unter Bedingungen untersucht, unter denen sie monomolekular abläuft. Betrachten wir nämlich den Vorgang:



in der Weise, daß wir uns die Esterkonzentration konstant halten — also nur die Menge der Base oder der OH^- nimmt ab — so gleicht der Prozeß formal dem monomolekularen Vorgang. Andererseits ist bekannt, daß auch die H^+ , wenn auch 1400 mal langsamer, verseifend wirken, ganz ebenso wie sie die Inversion von Rohrzucker verursachen. Lösen wir also eine hinreichende Estermenge in absolut reinem Wasser, so werden infolge der Wasserdissociation sowohl die H^+ als auch die OH^- anfangen, den Ester zu zerlegen. Infolge ihrer größeren (rascheren) Wirksamkeit sind aber die OH^- schneller verbraucht als die H^+ ; die Geschwindigkeit der Verseifung, die anfangs mit einem gewissen Wert einsetzt, wird also bald abnehmen, dann aber nach Durchschreiten eines Minimalwertes wieder steigen, weil jetzt die Wirksamkeit der H^+ wegen der bei der Veresterung sich bildenden Säure immer stärker hervortritt. Anfangs ist also der Vorgang:



(unter Verbrauch von OH^-) maßgebend, später tritt die Reaktion

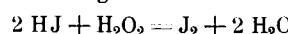


(katalysiert durch H^+) in den Vordergrund. Aus der Lage des besagten Geschwindigkeitsminimums bestimmte van't Hoff die Dissoziationskonstante des Wassers zu $(1,19 \cdot 10^{-2})^2$, während der genaueste später auf elektromotorischem Wege ermittelte Wert für diese wichtige Größe $(1,20 \cdot 10^{-2})^2$ beträgt. Übrigens stellt der Vorgang der Esterverseifung das Gegenstück zu der Rohrzuckerinversion dar, indem man mit ihrer Hilfe die Dissoziationskonstanten der Basen ermitteln kann.

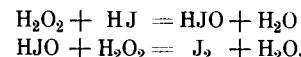
Tri- und höhermolekulare Reaktionen treten verhältnismäßig selten auf; ein bekanntes Beispiel für Reaktionen dritter Ordnung ist der Vorgang:



Die Seltenheit solcher Vorgänge ist vom kinetischen Standpunkt nicht überraschend. Da wir uns das Zustandekommen eines chemischen Vorganges nur vorstellen können, wenn die reagierenden Moleküle aneinanderstoßen, ist es unverhältnismäßig viel wahrscheinlicher, daß wenige Moleküle von der gegebenen Art zusammenstoßen, als daß zahlenmäßig immer die Anzahl aufeinanderprallt, die den Molekülzahlen der stöchiometrisch gefundenen Gleichung entspricht. Ein Beispiel: Wir finden, daß Wasserstoffperoxyd auf Jodwasserstoff stöchiometrisch betrachtet, nach der Gleichung:



reagiert. Noyes zeigte aber, daß dieser Vorgang nicht trimolekular verläuft, wie er es im Sinne dieser Gleichung müßte, sondern daß er nur von der zweiten Ordnung ist. Noyes wird also zu der Annahme geführt, daß an Stelle des genannten trimolekularen Vorganges folgende beiden bimolekularen Reaktionen vorliegen:



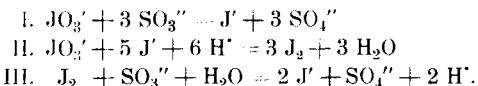
die in Summa vorstehenden Prozeßergeben. Nur der erste von diesen beiden Vorgängen ist kinetisch maßgebend; der zweite verläuft, wie sich zeigen ließ, so rasch, daß er unmeßbar schnell auf den ersten folgt. Es darf darauf hingewiesen werden, daß hier das eigentlich fruchtbare Arbeits-

gebiet der kinetischen Betrachtungsweise zu suchen ist. Denn die Mehrzahl der uns bekannten Vorgänge ist nur ihrem Bruttoverlauf nach bekannt, und erst ihre genaue Durcharbeitung in kinetischer Hinsicht kann unter Umständen Aufklärung über die Stufenfolge und die innere Struktur der Reaktion bringen.

Ein solcher wesentlich komplizierterer Fall, der in neuerer Zeit untersucht ist³⁾, betrifft die sogenannte Landoltreaktion. Es handelt sich bei dem Vorgang um die Reduktion des Jodsäure, oder genauer gesagt, des Jodations durch das Sulfition bei Gegenwart von H^+ . Landolt zeigte (1886), daß an dieser Reaktion bei geringen Konzentrationen ein eigenartiger Verzögerungseffekt auftritt. Bei einem hinreichenden Überschuß von JO_3^- gegenüber $SO_3^{''}$ erfolgt nämlich das Auftreten des Reaktionsproduktes, des Jods, nicht sofort, sondern erst eine gewisse Zeit nach dem Vereinigen der Komponenten. Landolt erklärte diese Erscheinung dadurch, daß er als eigentliche Reaktionsgleichung nicht den stöchiometrisch zutreffenden Vorgang:



ansah, sondern den Mechanismus in ein System von drei Vorgängen gliederte:



Hiernach findet also zuerst eine Reduktion von JO_3^- zu J' statt (I); das J' kann zwar seinerseits auf JO_3^- reduzierend einwirken — unter Bildung von Jod (II) — aber das Jod vermag nicht aufzutreten, da es sofort von $SO_3^{''}$ ebenfalls zu J' reduziert wird (III). So wird also sowohl nach I wie auch nach II und III solange J' gebildet, als $SO_3^{''}$ vorhanden ist. Sobald dieses durch den Prozeß verbraucht ist, verlöschen die Reaktionen I und III, Vorgang II bleibt allein lebendig, d. h. nunmehr scheidet sich Jod ab. So befriedigend diese Deutung an sich war, es fehlte bei Landolt die quantitative Behandlung der Frage, und der Anschluß dieses Beispiels an die klassische Theorie. — Die Lösung dieser Aufgabe wurde durch folgende Annahmen ermöglicht. Während die beiden ersten Vorgänge zu ihrem Ablauf eine gewisse Zeit erfordern, erfolgt die III. Reaktion unter allen Umständen, d. h. bei allen Konzentrationen praktisch in momentan. Ferner wird angenommen, daß bei großem JO_3^- -Überschuß die beiden ersten Reaktionen bezüglich $SO_3^{''}$ und J' monomolekular sind. Aus diesen Voraussetzungen läßt sich eine einfache Formel für die Dauer der Reaktion aufstellen, d. h. für die Zeit, die zwischen dem Mischen der Flüssigkeiten und dem Auftreten freien Jods verstreicht. Die Formel wird, wie die Messungen ergaben, allen Eigenschaften des Vorganges gerecht. Die Reaktionsdauer ist nämlich, und das ist das überraschendste und zugleich für die Theorie beweiskräftigste, von der Konzentration des Reduktionsmittels praktisch unabhängig. Wir erinnern uns, daß dies oben als Kriterium für monomolekulare Reaktionen hinsichtlich der Halbwertszeit des Vorganges bereits erkannt wurde. Hier ist es nun nicht die Dauer des halben Reaktionsablaufes, die sich von der Konzentration des wirksamen Agens ($SO_3^{''}$) als unabhängig erweist, sondern die Dauer des ganzen Vorganges. Sachlich gilt natürlich das gleiche, denn bei Erhöhung der Konzentration von $SO_3^{''}$ etwa auf das Doppelte steigt zwar der Absolutwert der (mittleren) Geschwindigkeit ebenfalls auf das Doppelte; die Gesamtduer des Vorganges bleibt aber unverändert, da ja auch die doppelte Menge $SO_3^{''}$ umgesetzt werden muß. — Die Landoltreaktion ergibt sich nach dieser quantitativen Betrachtung, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden soll, als ein Fall von Autokatalyse, da sich bei der Reaktion ein Stoff (J') bildet, der die Geschwindigkeit ihres Ablaufes dauernd infolge seiner Neubildung durch zwei getrennte Vorgänge steigert. In welcher Weise allerdings der monomolekulare Charakter der Reaktionen I und II zu deuten ist, die stöchiometrisch noch erheblich verwickelter sind als der Fall von Noyes, ließ sich bisher noch nicht aufklären.

Mit diesen Beispielen glauben wir ausreichendes Belegmaterial für die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit beigebracht zu haben. Es ist kaum nötig zu betonen, daß sie natürlich nur auf homogene gasförmige oder flüssige Systeme Anwendung findet. Die Kinetik heterogener chemischer Reaktionen ist von anderen oft ganz sekundären Gesichtspunkten zu behandeln; so sind z. B. für die Geschwindigkeit der Auflösung fester Stoffe in erster Linie die dabei auftretenden Diffusionsvorgänge, also rein physikalische Erscheinungen, maßgebend. Ebensowenig lassen sich mit jener Theorie Vorgänge betrachten, bei denen es sich um eine durch das System (auch wenn es homogen ist) fortschreitende chemische Umwandlung handelt (Explosionswelle).

Bleiben wir also bei der Betrachtung der Reaktionen in homogenen Systemen als den einfachsten stehen, so erhebt sich, nachdem wir die Leistungsfähigkeit der Theorie für isotherm verlaufende Vorgänge erkannt haben, die Frage, wie es mit der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur bestellt ist. Die Erfahrungstatsachen geben hierauf eine fast für alle untersuchten Fälle nahezu übereinstimmende Antwort: Einer Temperaturzunahme von 10° entspricht eine Geschwindigkeitssteigerung auf das Doppelte, d. h. pro Celsiusgrad finden wir im allgemeinen ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit um 10% . Wie stellt sich hierzu die Theorie? In dem gewöhnlichen kinetischen Ansatz ist die Temperatur als Variable

zunächst nicht enthalten. Wir erinnern uns aber, daß die Gleichgewichtskonstante K gleich dem Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_1 der Gegenreaktionen ist. Diese Beziehung ist zum ersten Male auf die Anregung von Ostwald an der Esterreaktion von Knoblauch geprüft worden (1897). Es fand sich K einerseits aus den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten im Gleichgewicht zu

$$K = \frac{c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Säure}} \cdot c_{\text{Alkohol}}} = 2,84$$

berechenbar; andererseits wurde der Wert aus k_1 und k_2 der Gegenreaktionen zu

$$K = \frac{k_{\text{Esterbildung}}}{k_{\text{Esterverseitung}}} = 2,92$$

ermittelt, also eine hervorragende zahlenmäßige Übereinstimmung. Durch diese Verknüpfung von K mit k_1 und k_2 schien van't Hoff eine Möglichkeit gegeben, über die Temperaturabhängigkeit dieser Größen etwas auszusagen. Da nämlich K hinsichtlich seiner Temperaturfunktion durch die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

festgelegt ist, folgt für k_1 und k_2 unmittelbar:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{Q}{RT^2}.$$

Dies bedeutet aber, daß für jede der Konstanten k eine Temperaturabhängigkeit von der allgemeisten Form bestehen muß:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + D.$$

Vergleicht man diese Beziehung mit den von verschiedenen Autoren empirisch an den verschiedensten Reaktionen gefundenen Temperaturfunktionen:

$$\text{Bodenstein: } \ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + D$$

$$\text{van't Hoff: } \ln k = -\frac{A}{T} + CD + D$$

$$\text{Berthelot, Jellinek: } \ln k = -CT + D$$

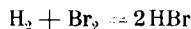
$$\text{Arrhenius, Urech: } \ln k = -\frac{A}{T} + D$$

so erkennt man auch hier, daß die Theorie mit den praktischen Ergebnissen in Einklang steht; wenigstens in großen Zügen, denn die vorhin erwähnte bekannte Regel über den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit besagt ja ebenfalls nichts anderes, als daß k exponentiell mit der Temperatur anwächst.

Freilich blieb trotz der Deutung der Exponentialfunktion auf thermodynamischem Wege eine Schwierigkeit bestehen, die erst später durch die Arbeiten von Krüger und gleichzeitig von Goldschmidt (1908) behoben erschien. Betrachtet man nämlich die Tatsachen vom rein kinetischen Standpunkt, so stößt man hinsichtlich der Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit auf bedenkliche Widersprüche. Das Zustandekommen einer chemischen Reaktion zwischen einzelnen Molekülen kann, wie schon einmal betont, nur auf dem Wege des Zusammenstoßes der betreffenden reaktionsfähigen Teilchen gedacht werden; die kinetische Gasttheorie gibt nun für die Anzahl der Molekülzusammenstöße innerhalb eines gegebenen Gasvolumens von bestimmter Temperatur eine exakt auswertbare Formel, in die die absolute Temperatur T mit dem Wert \sqrt{T} eingeht, d. h. die Anzahl der Zusammenstöße und damit die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion wächst proportional mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, also etwa um $1/6\%$ pro Grad. Diese Forderung widerspricht der mehrfach betonten Erfahrung, daß die Steigerung pro Grad 10% beträgt. Goldschmidt und Krüger suchten diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, daß sie annahmen, nicht jeder Zusammenstoß führe unbedingt zu einer chemischen Vereinigung oder Veränderung der Moleküle, sondern nur ein solcher Anprall, der mindestens mit einer bestimmten gegebenen Fluggeschwindigkeit des Teilchens erfolgt, die größer ist als die mittlere Geschwindigkeit aller Teilchen. Nach dem Maxwell'schen Verteilungssatz kommen nämlich unter den Molekülen eines Gases stets alle möglichen Geschwindigkeiten vor, deren Häufigkeit nach einem bestimmten Gesetz geregelt ist. Diese Beziehung läßt die Berechnung der Anzahl aller der Moleküle zu, die jeweils mindestens eine bestimmte vorgegebene Geschwindigkeit, etwa die zu einem chemisch aktiven Stoß führende, besitzen. Auch diese Molekülzahl ist natürlich temperaturveränderlich, denn je heißer das Gas ist, desto mehr wächst die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit von Molekülen mit eben jener kritischen Geschwindigkeit. Die fundene Temperaturfunktion ist nun in der Tat die ersehnte Exponentialbeziehung, so daß aus der Betrachtung — wie übrigens auch auf anderen Wegen — rückschließend zu folgern ist, daß bei Ablauf einer chemischen Reaktion unter chemisch gleichartigen Molekülen nur diejenigen chemische Aktivität besitzen, welche durch ein bestimmt

vorgeschriebenes Mindestmaß von (in diesem Falle kinetischer) Energie ausgezeichnet sind.

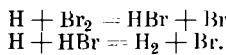
Dieser Gedanke findet sich ausgebaut und vertieft bei K. F. Herzfeld¹⁾, dem es in neuerer Zeit gelungen ist, auf Grund seiner Theorie — freilich leider nur in diesem einen Falle — die sehr merkwürdigen reaktionskinetischen Beobachtungen von Bodenstein und Lind an der Reaktion



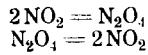
zu deuten. Neben der kritischen Geschwindigkeit oder Energie, die ein Molekül oder Atom besitzen muß, um beim Zusammenstoß chemisch reagieren zu können, führt er nämlich den sehr nützlichen Begriff der Reaktionshemmung ein, dessen Inhalt aus dem beigefügten Schema von Herzfeld (für Reaktionen zweiter Ordnung) zu ersehen ist.

Anzahl der Hemmungen	Charakter der Reaktion	Beispiel	Reaktion tritt ein bei
Keine Hemmung	Beide Atome frei	$2\text{Br} = \text{Br}_2$	jedem Zusammenstoß
Eine Hemmung	Ein Atom frei, eins gebunden	$\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$	jedem Zusammenstoß
Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	bei einem Bruchteil d. Zusammenstoß

Diese sehr plausible Betrachtungsweise schiebt, wie man erkennt, die Eigenschaft chemischer Aktivität zum Teil auf die freien Atome; sie hat den Vorteil, daß es mit ihrer Hilfe gelingt, bei Reaktionen, deren einfacher Charakter, etwa bei dem Bromwasserstofffall, das Auftreten verwickelter kinetischer Erscheinungen nicht zuläßt, atomare Prozesse (die natürlich thermodynamisch möglich sein müssen) als Zwischenreaktionen heranzuziehen, in ähnlicher Weise, wie es mit Molekularreaktionen bei der Landoltreaktion geschah. Für das genannte Bromwasserstoffbeispiel kommen als mögliche Atomreaktionen folgende Vorgänge in Betracht: Die Spaltung $\text{H}_2 = 2\text{H}$, ferner



Ein dritter Weg, die chemische Aktivität einzelner Moleküle zu deuten, ist, angeregt durch die Vorstellungen Bohrs über die Quantenzustände der Atome, sowie durch die Experimentaluntersuchungen von Frank, ganz neuerdings von Polanyi versucht worden (1920). Die Ansätze scheinen vorderhand aber noch zu formal zu sein, um eine Besprechung an dieser Stelle zu rechtfertigen. Aber auf eine Tatsache muß mit Nachdruck hingewiesen werden, die Polanyi²⁾ und gleichzeitig Lewis durch eine einfache und sinnfällige Betrachtung aufgedeckt haben, nämlich die Tatsache, daß die chemischen Umsetzungen ganz bedeutend viel schneller zu erfolgen scheinen, als sie der Berechnung nach vor sich gehen dürfen. Betrachten wir mit Polanyi ein gasförmiges System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, etwa Stickstoffdioxyd bei gewöhnlicher Temperatur, so spielen sich nebeneinander mit gleicher Geschwindigkeit die Reaktionen:



ab. Der erste Vorgang ist exotherm, der zweite endotherm, und eine schon seit langem bestehende Vorstellung macht die naheliegende Annahme, daß die Energieabgabe im ersten und die Energieaufnahme im zweiten Falle durch Emission und Absorption von Strahlung stattfindet. Aus der letzten Größe, also der Strahlungabsorption durch NO_2 , läßt sich nach Messungen von Leithäuser und Warburg berechnen, welches die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Voraussetzungen sein muß. Wie schon angedeutet, ergibt sie sich aus dieser Rechnung mindestens 10^8 mal langsamer, als sie nach einer Messung von Keutel (auf Anregung von Nernst) tatsächlich ist. Ebenso liegen die Verhältnisse bei dem Fall:

$$J_2 = 2J_1$$

Polanyi zieht aus diesem Ergebnis den folgenden Schluß:

„Chemische Reaktionen können unter Energieverbrauch ablaufen, ohne daß die nötige Energie durch Stoß oder durch Wärmestrahlung zugeliefert wurde; Energie kann demnach über den leeren Raum auch in anderer Weise als durch Wärmestrahlung übertragen werden. Es ist anzunehmen, daß die chemische Energie stets in solcher bisher unbekannter Energieübertragung ihren Ursprung hat.“

Aus dieser wichtigen Betrachtung scheint sich ferner zu ergeben, daß die früheren Resultate von Krüger, Goldschmidt und Herzfeld im Kern nicht das richtige treffen, denn sie basieren mehr oder weniger alle auf den Voraussetzungen, denen durch die Polanyische Überlegung der Boden entrisen ist.

Alles in allem können wir, unsere Betrachtungen zusammenfassend, sagen, daß die klassische Reaktionskinetik, wie wir an mehreren Beispielen zeigen, wohl befähigt ist, der Chemie noch heute wertvolle Aufschlüsse über Reaktionsmechanismen zu geben. Über die eigentlichen molekularen Vorgänge aber vermag sie offenbar ebensowenig etwas auszusagen, wie die klassische kinetische Theorie der Materie.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es der Quantentheorie vorbehalten, die hier obwaltenden Verhältnisse zu klären, Fragen, die aber erst dann spruchreif werden dürften, wenn wir über die Wirkungsweise der Quanten am Molekül im Bohrschen Sinne eingehender orientiert sind.

[A. 63.]

Holzimprägnierung.

Von Ing. WILLY KINBERG, Prag.

(Eingeg. 25.4. 1921.)

In der Ztschr. f. angew. Ch., Jahrgang 34, Heft 19, erschien eine Abhandlung, betitelt: „Aufgaben und Ziele der Imprägnierung von Holzmasten für Überlandzentralen“ von Dr.-Ing. Friedr. Moll, die Erläuterungen über die Theorie und Praxis der Holzkonservierung bringt. Derartige Veröffentlichungen aus der berufenen Feder eines Theoretikers oder Praktikers sind immer zu begrüßen und nur eine kleine, zweifellos nicht beabsichtigte Unklarheit, gibt Anlaß zu meiner Erwiderung.

Der Verfasser bespricht das Mischungsverfahren Quecksilbersublimat und Fluornatrium und sagt wörtlich: „Das Quecksilbersublimat ist zwar unser wirksamstes Schutzmittel, wird aber von der Holzfaser fest angezogen, so daß es verhältnismäßig wenig in die Tiefe eindringt. Im Gegensatz zu ihm dringt das Fluornatrium sehr weit in die Tiefe ein. Durch Mischung beider kann die Wirkung des reinen Quecksilbersublimats in sehr wirkungsvoller Weise durch die Tiefenwirkung des Fluornatriums ergänzt werden.“ Die Äußerung ist vollkommen richtig, sobald es sich um Kiefernholz handelt, nicht aber wenn Fichten- und Tannenholz in Betracht kommen. Das Kiefernholz hat bekanntlich einen 3—5 cm starken Splint, welcher durch Kyanisierung allein nicht vollkommen geschützt wird, weil die Sublimatlösung nicht entsprechend der Splintstärke eindringt. Dadurch verbleiben große Teile des Splintes bei dem Kiefernholz ungeschützt und diese werden, da sie nicht genügend natürliche Schutzstoffe enthalten, um Pilzangriffe andauernd Stand zu halten, durch Fäulnis zerstört. Nachdem nun das Fluornatrium angeblich tiefer als das Sublimat in das Splintholz der Kiefer eindringt, war es ein guter Einfall des Erfinders, Dr. Bub, Quecksilbersublimat- und Fluornatriumlösungen im Gemisch zu verwenden, denn das erstere sorgt für einen dauernden Schutz der äußeren, das letztere für einen guten Schutz der inneren Splintteile, und bietet dadurch eine Sicherheit gegen Fäulnis bei nicht gut abgelagertem Holze, bei welchem tiefere Luftrisse nach der Imprägnierung als vor der Imprägnierung entstehen können, oder wenn das konservierte Holz äußerlich mechanisch verletzt wird.

Wenn der Verfasser an anderer Stelle sagt: „Dies geschieht in dem von der deutschen Reichspostverwaltung zurzeit allein benutzten Verfahren der „verbesserten Kyanisierung“, so ist diese Äußerung auch wieder auf das Kiefernholz bezogen, vollkommen richtig. Es ist eine „verbesserte Kyanisierung des Kiefernholzes“. Ist eine allgemeine Fassung der zitierten Äußerungen vom Verfasser beabsichtigt, was ich allerdings nicht annehmen kann, so bin ich mit Ihnen durchaus nicht einverstanden, denn was für das Kiefernholz gilt, ist nicht für das Fichten- und Tannenholz maßgebend und eine derartige Verallgemeinerung würde irreführend sein.

Bekanntlich ist man beim Kiefernholz nicht auf „verbesserte Kyanisierverfahren“ angewiesen, sondern man kann dieses Holz ebenso gut mit Mischungen von Chlorzink und Teeröl resp. Fluornatrium und Teeröl, ja sogar bedeutend besser mit reinem Teeröl gegen Fäulnis schützen, indem man das Kiefernholz mit diesen Imprägnierungsmitteln unter Druck imprägniert und dabei hat man noch dazu den Vorteil, daß man keine Patentlizenzen zu bezahlen braucht.

Beim Fichten- und Tannenholz sind Imprägnierungen unter Druck, ohne besondere Vorbehandlung des Holzes, nicht zweckmäßig, weil die Imprägnierungsmittel bei Anwendung von noch so hohen Drucken nur 3—5 mm tief eindringen. Werden aber diese Holzarten in Sublimatlösung entsprechend lange eingelaugt, dringt die Sublimatlösung 10—15 mm tief in das Holz ein, d. h., bis dorthin, wo die Kernholzablagerungen vorhanden sind und das Holz, im Gegensatz zum inneren Splint des Kiefernholzes, wirksame natürliche Schutzstoffe enthält. Träten nun bei Fichten- und Tannenholz nach der Imprägnierung Luftrisse auf, welche tiefer in das Holz gehen, als die Trockenrisse vor der Kyanisierung, so werden allerdings ungeschützte Holzteile freigelegt, aber dieses verkernte, harzreiche Holz bietet besseren, natürlichen Widerstand gegen Pilzangriffe als das weniger gut geschützte innere Splintholz der Kiefer. Dieser Umstand trägt zum guten Resultat mit dem kyanisierten Fichten- und Tannenholz zweifellos bei. Sowohl beim Kiefern- als beim Fichten- und Tannenholz ist man bestrebt, das Holz derart lange vor der Kyanisierung zu lagern, daß keine tieferen Luftrisse nach der Konservierung entstehen können als vorher, daß also keine ungeschützten Stellen des Holzes durch die Trocknung nach der Imprägnierung des Holzes freigelegt werden. Dieses ist das ABC bei der Konservierung im allgemeinen, ganz besonders aber bei der Kyanisierung.

Bei Verwendung der Mischungskyanisierung kann man möglicherweise die Lagerung des Kiefernholzes vor der Konservierung abkürzen, was immerhin einen kleinen Vorteil bedeuten kann, aber bei Fichten- und Tannenholz ist dieses nicht statthaft, weil das Fluornatrium nicht annähernd so tief in diese Holzarten eindringt wie das Sublimat und man den Kernholzablagerungen keine zu großen Widerstandskraft gegen

¹⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik 59 635 [1919].

²⁾ Polanyi, Ztschr. f. Physik; Bd. III, S. 31 [1920].