

lichkeit im Kleinen Grenzen gezogen sind, die vor der Gewißheit liegen. Freilich würde man das nicht behaupten dürfen, wenn man weiter keinen Anhaltspunkt hätte als das bisherige Fehlen einer genauen Theorie des Atominnern. Das Entscheidende ist aber gerade, daß in der Heisenbergschen Matrizenmechanik nicht aus solchen negativen Gründen geschlossen wird, daß vielmehr positive Gründe für die Existenz einer Genauigkeitsgrenze im Kleinen angeführt werden.

Diese Gründe hängen mit den Erscheinungen zusammen, welche bei dem Zusammentreffen von Lichtwellen und Elektronen eintreten. Es ist ja bekannt, daß Lichtwellen und Elektronen ähnlich wie Massenteilchen zusammenstoßen und dabei Rückstoßerscheinungen auftreten, in welchen sich Geschwindigkeit des Elektrons und Frequenz des Lichtes ändern (Compton-Effekt). Da nun jede Ortsbestimmung eines Elektrons nur erfolgen kann, wenn das Elektron „gesehen“, also mit Lichtwellen bestrahlt wird, so wird jede Beobachtung des Elektrons von Stoßerscheinungen begleitet sein. Heisenberg erkannte, daß deshalb der folgende Zusammenhang gilt: Wählt man zur Beobachtung kurzwelliges Licht, so ist zwar die Ortsbestimmung genau, aber wegen des auftretenden starken Rückstoßes die Bestimmung des Impulses entsprechend ungenau; wählt man dagegen langwelliges Licht, so wird zwar die Impulsbestimmung genau, aber die Ortsbestimmung wegen der auftretenden Beugungerscheinungen entsprechend ungenau. Heisenberg formulierte diesen Gedanken als sogenannte Ungenauigkeitsrelation: man kann nur entweder den Ort oder den Impuls eines Teilchens mit beliebiger Genauigkeit bestimmen. Der Steigerung der Meßgenauigkeit sind also Grenzen gesetzt, die Genauigkeit im Kleinen bleibt auf Zellen im Parameterraum von der Größenordnung der Planckschen Konstante h beschränkt, und der Konvergenzvorgang der kausalen Analyse findet eine Grenze, die vor der Gewißheit liegt.

Damit ist also der Fall eingetreten, den die erkenntnistheoretische Analyse des Kausalbegriffs als möglich vorausgesehen hatte. Die empirische Forschung lehrt, daß die erkenntnistheoretisch als möglich erkannten Grenzen kausaler Bestimmtheit in der Wirklichkeit vorliegen. Die Entscheidung zwischen kausalem und statistischem Weltbild ist zugunsten der Statistik ge-

fallen. Man kann nicht sagen, daß es ein Mangel an Kenntnissen wäre, der zu solchem Verzicht auf strenge Kausalität führt; es ist vielmehr ein sehr positives Wissen, die in der Quantenmechanik konzentrierten mathematischen und empirischen Zusammenhänge, die zu dieser Entscheidung geführt haben. Natürlich kann man nicht sagen, daß diese Entscheidung absoluten Charakter trüge; sie hat selbst nur empirischen Charakter, gilt also selbst nur mit Wahrscheinlichkeit. Darin liegt aber kein Widerspruch. Es ist eine logisch zulässige Aussage, wenn man behauptet: es gilt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß strenge Kausalität im Kleinen nicht gilt.

Hat diese Entscheidung für unser theoretisches Wissen von der Natur, für unser erkenntnistheoretisches Weltbild die allergrößte Bedeutung, so muß man sich doch darüber klar sein, daß sie für unser praktisches Verhalten der Natur gegenüber so gut wie gar keine Konsequenzen besitzt. Denn nur die Vorgänge im Kleinen sind in ihrer Wahrscheinlichkeit an Grenzen gebunden, die eine Vorausbestimmung ernstlich unmöglich machen; Massenvorgänge dagegen — und das sind alle makroskopischen Vorgänge — erfolgen durch die Häufung der Einzelfälle mit so großer Wahrscheinlichkeit der Vorausberechnung, daß für sie die praktisch übrigbleibende Unsicherheit nicht größer ist als bei jedem andern Auftreten des Wahrscheinlichkeitsbegriffs auch. Wir wissen, daß jährlich eine bestimmte Zahl von Eisenbahnunfällen eintritt, und fahren trotzdem getrost mit der Bahn; derart kleine Wahrscheinlichkeiten vernachlässigen wir im Leben stets. Die Quantenmechanik vermag in das makroskopische Geschehen nicht mehr Unsicherheit hineinzutragen, als sie schon in der kinetischen Gastheorie vorlag. Sie zwingt uns nur zum Verzicht auf das Ideal, daß hinter der wahrscheinlichkeitsgesteuerten Welt der beobachtbaren Erscheinungen die strenge Welt kausalbestimmter, nie ganz zu erkennender objektiver Abläufe steht. Aber diese verschlossene strenge Welt hat uns nie etwas genutzt, und wir dürfen sie aufgeben wie einen Traum, der wohl unser Gefühlsleben, nicht aber den Zusammenhang unserer Wahrnehmungserlebnisse je beeinflusst hat. Auf diesen Zusammenhang aber kommt es letztlich für uns an, und in ihn münden alle erkenntnistheoretischen Probleme ein. [A. 45.]

Neuere Fragen der chemischen Kinetik.

Von Dr. GERTRUD KORNFELD, Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 15. März 1929.)

Die Grundlagen der Theorie des Ablaufs chemischer Reaktionen in verdünnten Systemen sind auch heute noch die von Guldberg und Waage¹⁾ 1867 zuerst ausgesprochenen und von van 't Hoff²⁾ systematisch weiterentwickelten Vorstellungen: Entsprechend den Ergebnissen der kinetischen Gastheorie muß die Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Stoffen der Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Partikel und mithin ihrer Konzentration proportional sein.

Wenn man etwa die Bildung von Jodwasserstoff aus seinen Elementen betrachtet: $J_2 + H_2 = 2HJ$, so lautet die Formel, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration in jedem Augenblick darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x).$$

¹⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 104.

²⁾ Studien zur chemischen Dynamik, 1896.

Hierin bedeutet x die Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs zur Zeit t , dx/dt die Änderung dieser Konzentration in einem kleinen Zeitraum, a und b sind die Anfangskonzentrationen der reagierenden Gase, k ist eine Proportionalitätskonstante, die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Gleichung für bimolekulare Reaktionen analog ist die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, etwa für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Das bedeutet, daß ein bestimmter Bruchteil des Gases in der Zeiteinheit zerfällt, daß also die absolute Konzentrationsänderung der jeweiligen Konzentration proportional ist. Die Gleichungen für tri- und höhermolekulare Reaktionen enthalten entsprechend die Abhängigkeit von den Konzentrationen von drei und mehr Stoffen, doch gibt es nur wenige bekannte Fälle, für die sie gelten. Wird nun der Umsatz bei einer Reaktion messend

verfolgt, so kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden, entweder aus den Gleichungen in der hier gegebenen Differentialform, wenn die Konzentrationsänderung in den zur Messung gebrauchten Zeiträumen gering ist, oder aus ihrer integrierten Form, wenn die Konzentrationsänderung im einzelnen Zeitraum relativ groß ist. Das ist eine empirische Bestimmung, aus den Ansätzen ist von vornherein nichts über die Größe der Konstanten zu ersehen, und die Erfahrung zeigt, daß diese Größe von Reaktion zu Reaktion völlig verschieden ist. Eine Verknüpfung dieser Größe etwa mit der Energiebilanz einer Reaktion erscheint völlig sinnlos, wenn wir an eine so stark exotherme Reaktion wie die Wasserbildung aus den Elementen denken, die bei Zimmertemperatur überhaupt nicht stattfindet. Es erhebt sich also die Frage, auf welchem Wege es überhaupt möglich ist, etwas über die Größe der Konstanten auszusagen.

Wenn wir, gemäß dem Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, verlangen, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion der Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Partikel proportional sein soll, so sehen wir, daß diese Proportionalitätskonstante einen unwahrscheinlich kleinen Wert annimmt, wenn man die reagierenden Teilchen mit den Molekülen der reagierenden Substanzen gleichsetzt, denn die Zahl der Zusammenstöße, die ein Molekül im Gasraum unter Normalbedingungen erfährt, beträgt etwa 10^9 in der Sekunde, jedes Molekül erhielte somit schon nach 10^{-9} Sekunden Gelegenheit zur Reaktion, die dann — wenn man die Proportionalitätskonstante gleich 1 setzt — mit explosiver Geschwindigkeit verlaufen müßte. Von Arrhenius³⁾ stammt nun eine Vorstellung, die diese Schwierigkeit behebt, indem sie fordert, daß zum Eintritt der Reaktion eine bestimmte Aktivierungsenergie notwendig ist. Die Reaktion kann demnach nur an „aktiven“ Molekülen stattfinden, die sich vor ihrer Umgebung durch einen höheren Energiegehalt auszeichnen und die nur in sehr geringer Anzahl vorhanden sind. Diese Vorstellung ist vor allem auch für den Ablauf monomolekularer Reaktionen einleuchtend, bei denen es sonst gar nicht zu verstehen wäre, weshalb in jedem Zeitabschnitt nur ein Bruchteil der Moleküle zur Reaktion gelangt. Die Zahl der Moleküle, die eine bestimmte Aktivierungsenergie haben, wird im Temperaturgleichgewicht durch die Verteilungsfunktion von Maxwell-Boltzmann gegeben. Danach haben bei einer bestimmten Temperatur nicht alle Moleküle den gleichen Energiegehalt, wohl aber wird die Mehrzahl der Moleküle Energiebeträge haben, die nicht stark voneinander verschieden sind. Daneben gibt es aber auch Moleküle, deren Energiegehalt wesentlich geringer ist, und andere, deren Energiegehalt beträchtlich höher liegt. Der Bruchteil der Moleküle mit dem Energiegehalt ϵ ist für die abso-

lute Temperatur T durch den Ausdruck $e^{-\frac{\epsilon}{RT}}$ gegeben. Hierin ist e die Basis der natürlichen Logarithmen, N die Zahl der in einem Mol enthaltenen Moleküle und R die Gaskonstante. Soweit diese Energiebeträge als innere Energie vorhanden sind, müssen wir nach unseren heutigen Vorstellungen erwarten, daß sie quantenhaft verteilt sind; wir werden also die „aktiven“ Zustände der Moleküle mit Anregungszuständen gleichsetzen, wie sie uns aus dem optischen bzw. ultraroten Spektralgebiet bekannt sind. Es kann aber bei manchen Reaktionen auch vorkommen, daß statt angeregter

Moleküle andere reaktive Gebilde die Umsetzung bedingen, wie etwa freie Atome.

Die Frage nach der absoluten Größe der Reaktionsgeschwindigkeit enthält also als erstes Teilproblem die Feststellung, welche Gebilde die Träger der Reaktion sind, wie zahlreich sie vorhanden sind und in welchen Einzelprozessen sie den Reaktionsablauf verursachen. Die Beantwortung dieser Frage ist in vielen Fällen heute möglich, und zwar wesentlich auf Grund von Erkenntnissen, die bei photochemischen Reaktionen gewonnen wurden. Als zweites Teilproblem ist die Frage nach der Ausbeute der Einzelprozesse zu betrachten, also etwa, wie viele Zusammenstöße der reaktiven Gebilde auch wirklich zum Reaktionserfolg führen. Auch hier haben Photochemie und Atomphysik die Wege gewiesen.

Die Möglichkeit, bei Lichtreaktionen auf Grund des photochemischen Äquivalentgesetzes die Zahl der zunächst vorhandenen reaktiven Gebilde genau zu bestimmen, war für das erste Teilproblem entscheidend wichtig, denn dieses aus der Planckschen Quantentheorie von Einstein⁴⁾ abgeleitete Gesetz sagt aus, daß jedes absorbierte Elementarquantum der Strahlung einen Primärprozeß auslöst. Da nun die Zahl der umgesetzten Moleküle bei vielen photochemischen Prozessen weitaus größer ist — bei der Vereinigung von Chlorknallgas im Licht hat sie den 10^4 - bis 10^6 -fachen Wert —, hat Bodenstein⁵⁾ zur Deutung dieser Unstimmigkeit den Begriff der Kettenreaktion eingeführt, und dieser Begriff hat sich für das Verständnis der photochemischen Reaktionen sowohl als auch der Dunkelreaktionen außerordentlich bewährt. Seine Anwendung ist um so fruchtbarer, je genauer man über den Primärvorgang orientiert ist; bei photochemischen Reaktionen kann man auf Grund der Theorie von J. Franck⁶⁾ in vielen Fällen aus spektralen Daten mit Sicherheit den Primärvorgang angeben und auf diese Weise zwischen verschiedenen Mechanismen entscheiden.

Als Beispiel einer solchen Kettenreaktion sei hier die Bildung von Bromwasserstoff aus seinen Elementen angeführt, weil diese Reaktion in allen Einzelheiten weitgehend untersucht ist. Sie ist nur insofern kein ganz treffendes Beispiel, als hier die Kettenlänge recht kurz ist. Die Vereinigungsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff im Dunkeln bei Temperaturen von 200 – 300° wurde von Bodenstein und Lind⁷⁾ untersucht und von K. F. Herzfeld⁸⁾, M. Polanyi⁹⁾ und J. A. Christiansen¹⁰⁾ unabhängig voneinander in der gleichen Weise gedeutet. Im Einklang mit dieser Deutung steht die spätere Untersuchung von Bodenstein und Lütkemeyer¹¹⁾ über die Bildungsgeschwindigkeit im Licht bei 218° . Die Bruttoformeln für die Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln und im Licht sind gleich, nur die Konstanten k sind verschieden:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k' \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]}{1 + k \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

⁴⁾ Ann. Physik Chem. 37, 832 [1912].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 85, 329 [1913]; ferner „Kettenreaktionen“, Berl. Akad.-Ber. 1928, S. 490.

⁶⁾ Zusammenfassender Bericht von H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VI, 75 [1927].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 57, 168 [1906].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 25, 301 [1919].

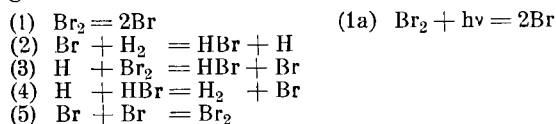
⁹⁾ Ebenda 26, 50 [1920].

¹⁰⁾ Dansk. Vid. Math. Phys. Medd. I, 14 [1919].

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 114, 208 [1924].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 4, 226 [1889].

Sie werden durch folgenden Mechanismus befriedigend gedeutet:



Von diesen Reaktionen bedeutet (1) die thermische Bromdissoziation, die merklich erst bei höheren Temperaturen auftritt, und (1a) die Spaltung des Broms durch Lichtabsorption, (2) die Reaktion des Bromatoms mit Wasserstoff, die endotherm ist und daher auch erst bei höheren Temperaturen merklich werden kann, während die beiden folgenden Reaktionen wahrscheinlich bei jedem Zusammenstoß auftreten, so daß das nach (2) verschwindende Bromatom immer neu gebildet wird und erst durch Rekombination (Gleichung 5) verschwindet. Wegen der kleinen Ausbeute von (2) kann die Kette nicht lang werden, wie dies bei der Vereinigung von Chlorknallgas der Fall ist, wo der Mechanismus sonst wohl ganz ähnlich ist. Doch die Reaktion $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ ist exotherm und kann — dies sei vorweggenommen — bei jedem Zusammenstoß stattfinden, so daß die Möglichkeit der Chloratome, zu rekombinieren, dagegen verschwindend klein wird. Die Zahl der Kettenglieder wäre dann noch größer, als sie in Wirklichkeit gefunden wurde, wenn nicht die Wasserstoffatome mit Spuren vorhandenen Wasserstoffs unter Wasserbildung reagierten, so daß jede durch ein Lichtquant angeregte Kette schließlich mit der Bildung eines Wassermoleküls endet. Die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen absorbierten Lichtquanten und gebildeten Wassermolekülen hat E. Crémor¹²⁾ experimentell sichergestellt. In analoger Weise hat Bäckström¹³⁾ bei Autoxydationen die Bildung von Kettenreaktionen nachgewiesen — Ketten bis zu 50 000 Gliedern — und die Wirksamkeit der negativen Katalysatoren auf das Abbrechen der Ketten zurückführen können. Er konnte auch zeigen, daß die Kettenbildung im Dunkeln wie im Licht eintritt. Solche Kettenreaktionen können nun auch dadurch zum Stillstand kommen, daß die Wand die reaktiven Punkte absorbiert, und man erhält dann, wie Seménoff¹⁴⁾ bei der Oxydation des Phosphors zuerst gezeigt hat, das merkwürdige Resultat, daß die Möglichkeit der Reaktion von der Gefäßdimension abhängt. Nach Egerton¹⁵⁾ beruht ebenso die Wirksamkeit der „Klopffeinde“ im Explosionsmotor, die eine vorzeitige Explosion verhindern sollen, auf dem bei ihrer Reduktion entstehenden feinen Metallstaub, der als „Wand“ wirkt. Auf die Rolle, die Kettenreaktionen in der Leuchtgasflamme spielen, haben Bonhoeffer und Haber¹⁶⁾ hingewiesen, doch ist es in allen zuletzt angeführten Fällen nicht sicher, ob es sich um Ketten der gleichen Art handelt, wie sie zuerst besprochen worden waren: Reaktionsfolgen, bei denen durch Entstehung eines reaktiven Produktes die Bildung immer neuer Reaktionen eingeleitet wird; denn neben diesen „Stoffketten“ kennen wir auch „Energieketten“, wie sie von Christiansen und Kramers¹⁷⁾ zuerst angenommen wurden, Reaktionsfolgen, bei denen das Reaktionsprodukt nicht mit einem weiteren Molekül

des Ausgangsprodukts zur Umsetzung kommt, sondern nur seine Energie an dieses überträgt und es dadurch zur Reaktion aktiviert. Die Einführung dieses Begriffs geschah, um eine Schwierigkeit zu beheben, die sich bei der quantitativen Betrachtung monomolekularer Gasreaktionen ergeben hatte. Wie eingangs dargelegt wurde, sollen für deren Ablauf nur „aktive“ Moleküle

maßgebend sein, deren Zahl durch die Größe $e^{-\frac{N_E}{RT}}$ bestimmt ist. Man kann dann aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie berechnen und daraus wieder die absolute Zahl der aktiven Moleküle. Vergleicht man nun die Zahl der durch Zusammenstöße in der Zeiteinheit aktivierbaren Moleküle mit der Zahl der reagierenden, so ergibt sich die Unstimmigkeit, daß die letztere Zahl um vieles größer ist. Es hat sehr viele Erklärungsversuche dafür gegeben, die aber fast durchweg unbefriedigend sind; eine quantitative Ausarbeitung hat vor allem die Vorstellung gefunden¹⁸⁾, daß durch eine hohe Zahl der Freiheitsgrade der komplizierten Moleküle die Zahl der aktivierbaren Stöße so gesteigert sein kann, daß die Unstimmigkeit nicht mehr besteht. Von Rice und Ramsperger¹⁹⁾ und L. S. Kassel²⁰⁾ sind die Versuche von Hinshelwood²¹⁾ und seinen Mitarbeitern über den Übergang des monomolekularen Zerfalls in bimolekularen bei niederen Drucken von Methyläther, Äthyläther und Propionaldehyd nach dieser Theorie ausgewertet worden. Doch gerade diese Versuche bringen einen entscheidenden Einwand gegen die Vorstellung, daß die Energieübertragung nach der Maxwell'schen Verteilung erfolgt, denn dann müßte die Zahl der aktivierenden Stöße vom Totaldruck der Gase abhängen, während das Experiment eine Abhängigkeit der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des reagierenden Gases zeigt. Diesen spezifischen Einfluß vermag nun die obenerwähnte Energiekette von Christiansen und Kramers zu deuten. Danach gibt das Zerfallsprodukt seine Energie sofort wieder an ein Molekül des reagierenden Stoffes ab, es wird also die Energie nicht der Maxwell'schen Verteilung entsprechend dissipiert, sondern direkt für den Fortlauf der Reaktion verwendet. Dies erfordert die Annahme einer großen Spezifität der Energieübertragung, und für die quantitative Übereinstimmung ist auch noch die Vorstellung nötig, daß die Energieübertragung zwischen bestimmten Molekülen auf Entfernungen möglich ist, die um Größenordnungen den aus gas-kinetischen Vorstellungen errechneten Moleküldurchmesser übertreffen²²⁾.

Mit dieser Frage kommen wir in das Gebiet des zweiten Problems, von dem eingangs die Rede war, dem der Ausbeute bei den einzelnen Elementarvorgängen. Für die Energieübertragung hat sich schon bei den Versuchen von Franck und Cario²³⁾ über sensibilisierte Fluoreszenz gezeigt, daß ein angeregtes Atom so leichter seine Energie einem anderen überträgt, je genauer die Quantensprünge der beiden in energetischer

¹⁸⁾ J. A. Christiansen, *Proceed. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 438 [1926]. Lewis und Smith, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1508 [1925].

¹⁹⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1617 [1927].

²⁰⁾ *Journ. physical Chem.* **32**, 225 [1928].

²¹⁾ *Proceed. Roy. Soc., London, Serie A*, **113**, 221 [1926]; **114**, 84 [1927]; **115**, 215 [1927].

²²⁾ G. Kornfeld, *Ztschr. physikal. Chem.* **131**, 97 [1927]; ferner: *Ber. d. Réunion de chimie physique Paris 1928*, Sonderband des *Journ. de Chimie physique* 1929.

²³⁾ *Ztschr. Physik* **17**, 202 [1923].

¹²⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* **128**, 285 [1927].

¹³⁾ *Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst.* **6**, Nr. 15 u. 16.

¹⁴⁾ *Ztschr. Physik* **46**, 109 [1928].

¹⁵⁾ *Ber. der. Reunion de chimie physique, Paris 1928*, Sonderband des *Journ. de Chimie physique* 1929.

¹⁶⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* **137**, 263 [1928].

¹⁷⁾ *Ebenda* **104**, 451 [1923]. Für einen speziellen Fall wurde diese Annahme schon 1916 von Bodenstein vorgeschlagen (*Ztschr. Elektrochem.* **22**, 53).

Übereinstimmung sind, und Beutler und Josephy²⁴⁾ konnten zeigen, daß diese Häufigkeit sehr empfindlich selbst kleinen Energiedifferenzen gegenüber ist. Daß bei Annäherung an genaue Übereinstimmung der Energie die Häufigkeit so zunimmt, daß der Wirkungsquerschnitt den gaskinetischen tatsächlich um Größenordnungen übertrifft, geht aus Versuchen von Schütz²⁵⁾, Datta²⁶⁾ und neuerdings von Beutler²⁷⁾ hervor. Theoretisch wurde dieses Ergebnis von Nordheim²⁸⁾ abgeleitet und ganz kürzlich, nach den neuen Methoden der Wellenmechanik, von Kallman und London²⁹⁾ bestätigt.

Während nun für diesen Elementarvorgang das überraschende Ergebnis gegenüber den klassischen Vorstellungen in der Kinetik eine unter Umständen auf Vielfache gesteigerte Ausbeute war, liegt der Fall bei dem einfachen Vorgang der Atomrekombination gerade umgekehrt. Für diesen Fall hatte man früher ohne weiteres angenommen, daß jeder Zusammenstoß erfolgreich sei.

M. Polanyi hatte nun zunächst darauf hingewiesen, daß die große innere Energie, die das neugebildete Molekül infolge der freiwerdenden Rekombinationswärme hat, es zu einem sehr instabilen Gebilde machen muß, und gleiche Gedankengänge hatten auch K. F. Herzfeld und J. A. Christiansen vertreten. Von Born und Franck³⁰⁾ ist diese Folgerung streng aus der Erhaltung des Energie- und Impulssatzes einerseits und der Quantelung der inneren Energie andererseits abgeleitet worden. Nur wenn ein weiteres Atom oder Molekül beim Stoß als dritter Partner zugegen ist und die Überschußenergie aufheben kann, wird die Rekombination zum Erfolg führen — wenn man von den seltenen Fällen absieht, wo bei der Rekombination die Überschußenergie ausgestrahlt wird. Diese „Dreierstoßtheorie“ schien mit den geläufigen Vorstellungen zunächst unvereinbar, direkte experimentelle Beweise oder Gegenbeweise waren aber nicht leicht zu erbringen, da ja auf alle Fälle die Rekombinationsgeschwindigkeit zu groß ist, um bequem meßbar zu sein. Bodenstein³¹⁾ gelang es nun auf einem

Umweg, die Vereinigungsgeschwindigkeit der Bromatome zu bestimmen, und zwar aus der oben besprochenen Bromwasserstoffbildung. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich nämlich für die Dunkelreaktion zu $k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$ und für die Lichtreaktion zu $k_2 \sqrt{\frac{k_{1a}}{k_5}}$, wobei die Konstanten nach den Nummern der Gleichungen beziffert sind. $\frac{k_1}{k_5}$, das Verhältnis der thermischen Dissoziations- und Rekombinationsgeschwindigkeit, ist aber auch gleich der Gleichgewichtskonstante K der thermischen Dissoziation, die ebenfalls experimentell ermittelt wurde, und es sind so alle Daten gegeben, um die Konstante k_5 der Wiedervereinigung zu bestimmen. Es ergab sich, daß nur etwa jeder 800ste Stoß erfolgreich war. Die durch die Dreierstoßtheorie geforderte Abnahme der Rekombinationsgeschwindigkeit mit sinkendem Totaldruck wurde in späteren Arbeiten von G. Jung und W. Jost³²⁾ gefunden und auch wiederum der spezifische Einfluß verschiedener Zusatzgase entsprechend der Spezifität der Energieübertragung. Spätere Untersuchungen anderer Forscher an atomarem Wasserstoff zeigen ein analoges Ergebnis, ebenso wie die Arbeiten von Polanyi und seinen Mitarbeitern über die Bildung von Alkalihalogeniden unter Flammenreaktion³³⁾. In letzteren Arbeiten wurde auch noch die Ausbeute bei einer weiteren Gruppe von Reaktionen bestimmt, die darin als eigentliche Elementarreaktionen bezeichnet wurden, nämlich der Reaktion eines Atoms mit einem Molekül unter Substitution. Hierfür scheint die Regel zu gelten, daß die Reaktion von der einen Seite ohne jede Aktivierungswärme verläuft und in entgegengesetzter Richtung mit einer Aktivierungswärme, die der Wärmetönung der Reaktion entspricht. Für die Reaktionen (3): $H + Br_2 = HBr + Br$ und (4): $H + HBr = H_2 + Br$ hatten Bodenstein und Jung³⁴⁾ aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses k_3/k_4 bei der Bromwasserstoffbildung den gleichen Schluß gezogen.

Es gibt noch eine Reihe von Fragen auf diesem Gebiete, deren Lösung von theoretischer sowohl wie von experimenteller Seite angebahnt ist; die hier angeführten Ergebnisse der modernen Kinetik bedeuten jedenfalls einen wichtigen Schritt auf dem Wege zur Beantwortung der quantitativ gestellten Frage nach den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

[A. 43.]

³²⁾ G. Jung und W. Jost, Ztschr. physikal. Chem. 1929, Abteilung B. W. Jost, ebenda 1929, Abteilung B.

³³⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 1, 3, 21, 30, 62, 68 [1928].

³⁴⁾ Bodenstein und Jung, ebenda 121, 127 [1926].

Neuere Forschungen über Diffusion und elektrische Leitfähigkeit fester Salze.

Von Privatdozent Dr. WILHELM JANDER, Würzburg.

(Eingeg. 28. Februar 1929.)

Während man in früheren Jahren die Kristalle als Gebilde ansah, in denen die Kristallbausteine, Ionen, Atome oder Moleküle fest an bestimmte Gitterpunkte gebunden seien und höchstens um diese Schwingungen ausführen könnten, war man später gezwungen, diesen Standpunkt aufzugeben. Den ersten Anstoß dazu dürften wohl die Erfahrungen gegeben haben, die man beim Erhitzen von Metallen und Legierungen, besonders solchen, die deformiert waren, machte. Weit unterhalb des Schmelzpunktes können diese ihr Kristallgefüge verändern, sie rekristallisieren. Dann fand man Ähnliches auch bei Salzen. Es gesellten sich die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit fester Salze hinzu, aus

denen erst qualitativ, dann quantitativ hervorging, daß fast alle typischen Salze den Strom unter Massentransport leiten. Weiter gelang der Nachweis, daß auch Salze, die Mischkristalle miteinander bilden, bei geeigneten Temperaturen ineinander zu diffundieren vermögen. In jüngster Zeit kam schließlich das Gebiet der Reaktionen im festen Zustande hinzu, deren Erforschung ergab, daß sehr viele Stoffe bei Abwesenheit jeglicher Flüssigkeiten in Reaktion treten können. Alle diese Erscheinungen mußten zu dem Schluß führen, daß die Bausteine des Kristalls befähigt sind, unter dem Einfluß einer bestimmten Kraft zu wandern, also Platzwechsel auszuführen. Die genaue Verfolgung aller dieser Vor-

²⁴⁾ Naturwiss. 15, 540 [1926].

²⁵⁾ Ztschr. Physik 35, 260 [1925]; 48, 67 [1928].

²⁶⁾ Ebenda 37, 625 [1926].

²⁷⁾ Vortrag im Gauverein Berlin der Dtsch. Physikal. Gesellsch., Januar 1929.

²⁸⁾ Ztschr. Physik 36, 496 [1926].

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 2, 207 [1929].

³⁰⁾ Ztschr. Physik 31, 411 [1925].

³¹⁾ Bodenstein und Lütkemeyer, a. a. O.