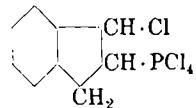


kann man sich nicht der Meinung von E. Bergmann und A. Bondi anschließen, daß ihre Versuche einen Beweis für diese Anschauung erbracht haben. Einmal ist die von ihnen studierte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Inden und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe in ihrem Verlauf nicht sicher geklärt¹⁾, da sich das von den Autoren angenommene Anlagerungsprodukt



nicht hat fassen lassen²⁾). Dann aber sind selbst solche Fälle³⁾ nicht als ein Beweis für die Sonderstellung eines Chloratoms im Phosphorpentachlorid anzusehen, in denen dieses Reagens nachgewiesen werden unter Erhaltung der Gruppe PCl_4 in Reaktion tritt; denn es besteht die Möglichkeit, daß alle Chloratome des Phosphorpentachlorids eine außergewöhnliche, jedoch gleich große Reaktionsfähigkeit besitzen, daß aber die Valenzverhältnisse des Moleküls sich grundlegend ändern, wenn irgendeines dieser fünf Chloratome gegen einen weniger elektronegativen Substituenten ausgetauscht wird.

Zur völligen Klärung des Valenzproblems des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms sind daher noch weitere Untersuchungen erforderlich.

¹⁾ Vgl. Dr. W. Broeker, Hoechst, diese Ztschr. 43, 717 [1930].

²⁾ C. Harnist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2307 [1930], berichtet dagegen, bereits im Jahre 1910 im Laboratorium von Thiele in Straßburg derartige Additionsprodukte erhalten zu haben, die aus Acetylentetrachloridlösungen mit einem Molekül Phosphorpentachlorid kristallisierten.

³⁾ Vgl. A. Michaelis und W. Kerkhoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2172 [1898], sowie L. Anschütz, LIEBIGS Ann. 454, 73 [1927].

Zur gasanalytischen Kohlenoxydbestimmung.

Von P. Schläpfer, Zürich.

43, 979 [1930] dieser Zeitschrift veröffentlicht Dr. Egbert Dittrich „Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenoxydes“ mit den von mir und E. Hofmann vorgeschlagenen Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen¹⁾ und sagt zusammenfassend, die Jodpentoxyd-Oleum-Aufschämmung kommt nur für Gase in Frage, die keine höheren Paraffine enthalten. Diese Feststellung steht nicht im Widerspruch zu unseren eigenen Untersuchungen. Daß die Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen nicht ohne weiteres für die Untersuchung von Schwelgasen usw. brauchbar sind, ergibt sich bereits aus unserer Veröffentlichung²⁾, wo auf die Arbeiten meines Schülers Ruf³⁾ hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht wird, es sei noch zu untersuchen, welche gesättigten Kohlenwasserstoffe vom Äthan an aufwärts eventuell durch Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Suspensionen angegriffen werden. Diese Frage hat schon vor längerer Zeit neben andern Studien über die Jodpentoxyd-Oleum-Methode mein Mitarbeiter Dipl.-Ing. Chem. C. Mosca in Angriff genommen. Wir werden demnächst über die Ergebnisse zusammenhängend berichten, bemerken aber heute schon, daß sich die Jodpentoxydmethode für die Untersuchung von Verbrennungsgasen, Generator- und Wassergas als sehr praktisch erwiesen hat. Man erkennt auch mit Sicherheit, ob Kohlenoxyd in diesen Gasen zugegen ist und ob es bei der Analyse wirklich entfernt werden kann, ohne daß man mehrere Pipetten anwenden muß.

¹⁾ P. Schläpfer u. E. Hofmann, Bericht Nr. 25 der E. M. P. A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 7, 293, 349 [1927].

²⁾ l. c.

³⁾ P. Schläpfer u. H. Ruf, Bericht Nr. 32 der E. M. P. A. an der Techn. Hochschule Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-, Wasserfachmännern 9, 5, 47, 76, 112, 149 [1929].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin.

Colloquium vom 24. November 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Polanyi.

Prof. Dr. M. Polanyi, Berlin: „Über Reaktionen freier Atome“ (nach gemeinsamen Untersuchungen mit H. v. Hartel).

Die valenzmäßig abgesättigten Verbindungen, die präparativ darstellbar sind oder in der Natur vorkommen, reagieren miteinander eigentlich nur in ganz seltenen Fällen. Es ist nämlich auch bei Reaktionen, die man normalerweise als heftig ablaufend betrachten würde, noch immer der weitüberwiegende Teil der Zusammenstöße chemisch erfolglos. Auf dieser allgemeinen Reaktionsträgheit beruht die Existenz der unübersehbaren Mannigfaltigkeit von Stoffen, die bei Aufhebung des Reaktionshindernisses in ein Gleichgewicht übergehen würden (wie man es etwa bei Erhitzung auf hohe Temperaturen kennt), in dem nur ganz wenige Stoffe übrigbleiben würden.

Umgekehrt muß aus der Kurzlebigkeit der freien Atome und Radikale geschlossen werden, daß diese Körper ein besonders hohes Reaktionsvermögen besitzen, denn wir wissen heute, daß die ungesättigten Partikel im isolierten Zustand beliebig lang bestehen würden. Wenn sie sich trotzdem der präparativen Erfassung entziehen, so kann die Ursache nur darin gelegen sein, daß sie miteinander und mit anderen Stoffen ausnehmend schnell reagieren. Da diese schnellen Reaktionen freier Atome und Radikale im Gegensatz zu den langsamten Umsetzungen gesättigter Körper, bei denen immer erst Bindungen gelöst bzw. neue geschlossen werden müssen, theoretisch als wesentlich einfachere Vorgänge erscheinen, wurden Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktionen, die viele Millionenmal größer sind als die gewöhnlich untersuchten, ausgeführt. Als vorläufiges Ergebnis zeigt sich, daß freie Atome in vielen Fällen bei jedem Stoß reagieren, daß aber manchmal, namentlich beim Zusammenwirken mit organischen Körpern, eine Reaktionsträgheit vorhanden ist, die im gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Konstitution dieser Körper steht. Dabei entreiben freie Atome dem organischen

Molekül ein Atom, und das restliche Radikal wird im gasförmigen Zustand frei.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Umsetzungen, bei denen jeder oder fast jeder Stoß zu einer Reaktion führt, läßt man die reagierenden Körper in einem langen Rohr von beiden Seiten her gegeneinanderströmen. Der Druck wird dabei so klein gehalten — etwa einige tausendstel Millimeter —, daß sich die Gase unbehindert durchdringen können, da die mittlere freie Weglänge ungefähr die Dimension des Rohrdurchmessers hat. Im speziellen Fall der besonders eingehend verfolgten Reaktionen von Alkalimetallen mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen geht die Umsetzung so vor sich, daß sich ungefähr bei jedem Zusammentreffen der Moleküle ein Alkali-halogen-Molekül bildet und ein mitunter sehr wesentlicher Anteil der freiwerdenden Reaktionsenergie als Licht der D-Linie des Natriums abgestrahlt wird. Aus der Verteilung des an der Rohrwandung niedergeschlagenen Alkali-Halogenids sowie der Ausdehnung der Leuchterscheinung längs des Rohres kann auf die Geschwindigkeit der Gasreaktion sowie auf den Anteil einer parallel laufenden Wandreaktion geschlossen werden.

Diese Methode versagt aber immer dann, wenn die Reaktion entweder ohne Leuchterscheinung oder mit erheblicher Trägheit abläuft. In beiden Fällen wird die Auseinanderhaltung von Gasraum- und Wandreaktion immer schwieriger, außerdem würde die Methode bei langsamten Reaktionen auch unter Ausschluß einer Wandreaktion schon wegen der dabei erforderlichen Rohrlängen undurchführbar.

Nachdem in den letzten Jahren immer mehr Fälle von Atomreaktionen beobachtet wurden, bei denen diese Schwierigkeiten eine Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der hier beschriebenen Methode („hochverdünnte Flammen“) unmöglich machen, war eine neue Arbeitsweise notwendig, die eine Verfolgung solcher Reaktionen gestattet, die zwar langsamer als bei jedem Stoß vor sich gehen, aber doch viel schneller als die nach den bekannten Methoden der Gaskinetik verfolgbaren Umsetzungen.

Das Prinzip der neuen Methode, die zur Bestimmung von Geschwindigkeiten entsprechend einer Stoßausbeute zwischen 10 und etwa 100 000 geeignet ist, besteht im wesentlichen darin, daß der eine Reaktionspartner (bisher wurden nur die