

Atomreaktionen.

Von Prof. Dr. M. POLANYI,

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

(Nach einem Vortrag in der Chemischen Gesellschaft in Stockholm am 10. April 1931.)

(Eingeg. 19. Juni 1931.)

Die Chemie beherrscht die Stoffe mit Hilfe ihrer Formeln. Ein Stoff ohne Formeln ist ein unbezähmtes Geschöpf der Natur, und die Chemiker ruhen nicht, bevor sie es erfaßt und ihm das Formelzeichen aufgeprägt haben. Dann hat es sein Geheimnis verloren und läßt sich der mächtigen Schar der übrigen bekannten Verbindungen hinzugesellen.

Die Kraft des Formelzeichens liegt darin, daß es die Gesamtheit der chemischen Fähigkeiten ausspricht, die der Verbindung innewohnen. Der Sinn aber, der wenigen Buchstaben und Bindestrichen einen so reichhaltigen Ausdruck verleiht, liegt in den Regeln, mit deren Hilfe die Chemie diese Zeichen zu deuten weiß. Nur weil wir wissen, daß Doppelbindungen additionsfähig, Carboxylgruppen sauer und Aldehydgruppen reduzierend sind, haben die Formeln, die solche Bindungen und Gruppen enthalten, entsprechende Bedeutung. Nur weil wir noch hundert andere Regeln dieser Art kennen, vermögen die chemischen Symbole mit solcher Macht zu sprechen.

Diese Regeln, welche gewissen Atomkonstellationen eine bestimmte Reaktionsfähigkeit zuordnen, sind also die Grundlagen der Chemie, und die wichtigste Aufgabe einer physikalischen Chemie müßte sein, diese Regeln aus dem Kräftespiel der Atome abzuleiten. Aber mit dieser Aufgabe kann nicht begonnen werden, solange man noch überhaupt nicht versteht, wieso jemals die atomaren Kräfte zu einer chemischen Umsetzung führen. Davon aber haben wir bis vor kurzem keine Ahnung gehabt, denn trotz der beispiellosen Entfaltung der Atomphysik im ersten Viertel unseres Jahrhunderts hat sie uns für die Ursachen des chemischen Geschehens keinen Anhaltspunkt zu liefern vermocht. Es kann daher von entscheidender Bedeutung werden, daß die letzte Entwicklung der Quantenmechanik über diesen Stand hinausweist, indem sie wenigstens eine Möglichkeit für den Ablauf der chemischen Reaktionen atomtheoretisch zu begründen weiß.

Auf eine Ableitung dieser von F. London entdeckten „adiabatischen“ Reaktionsmöglichkeit können wir hier verzichten. Es genügt, zu verzeichnen, daß sie eng mit der Heitler-London'schen Theorie der Valenzkräfte zusammenhängt und, ebenso wie diese, die von der Quantenmechanik geschaffene Möglichkeit der Beherrschung von Mehrkörperproblemen ausnutzt, zu der E. Wigner durch Einführung der Gruppentheorie einen breiten Zugang eröffnet hat.

Der adiabatische Mechanismus ist vorerst die einzige atomtheoretische Vorstellung über den Verlauf chemischer Umsetzungen, die eine naturgemäße Grundlage für ihr Verständnis zu bieten scheint. Man wird also zu versuchen haben, diesen ersten Anhaltspunkt daraufhin zu prüfen, ob nicht wenigstens einiges von jenen chemischen Grundregeln, auf denen der Sinn der chemischen Formeln beruht, von hier aus verständlich wird.

Nach der adiabatischen Theorie ist die Energie eines Atomsystems durch die Abstände der Atome vorgeschrieben. Zum Beispiel die Energie dreier Atome, X, Y und Z, durch die Abstände a , b und c , die Energie von vier Atomen, V, X, Y und Z, durch die sechs Abstände a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 usw. (Abb. 1 und 2). Die verschiedenen chemischen Verbindungen, die eine Gruppe von Atomen bilden kann, sind jene Atomfigurationen, in denen die Energie Minimalwerte erreicht. Die chemischen Reaktionen, die sich zwischen den Atomen abspielen können, sind demgemäß die Übergänge des Systems aus einem Minimum der Energie in ein anderes, und die Aktivierungswärme einer jeden Reaktion ist durch die Höhe des Energiewalles gegeben, der bei dem betreffenden Übergang zu überschreiten ist.

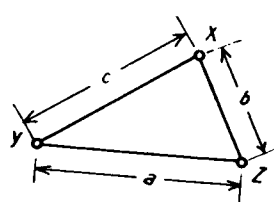


Abb. 1.

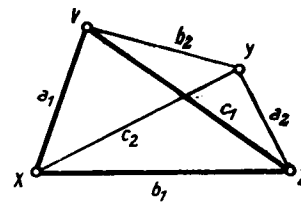


Abb. 2.

Daß die Stabilität der chemischen Verbindungen davon herrührt, daß die entsprechenden Atom anordnungen ein Minimum der Energie haben (und nicht in erster Linie, wie man ebenfalls hätte annehmen können, von besonderen Atomzuständen herrührt), hätte man eigentlich schon daran ablesen können, daß die Atomabstände im gleichen Molekül stets viel kleiner sind als die Abstände zwischen Atomen verschiedener Moleküle. Während z. B. der Kernabstand

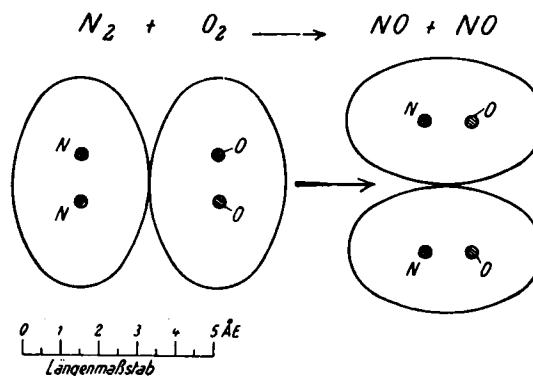


Abb. 3. Atomare Abstände im Ausgangs- und Endzustand der Umsetzung: $N_2 + O_2 \rightarrow NO + NO$. (Die innermolekularen Abstände stammen aus den Bandenspektren, die zwischenmolekularen Abstände sind aus der Dichte der flüssigen $N_2 + O_2$ -Gemische bzw. des flüssigen NO abgeschätzt.)

im N_2 -Molekül 1,22 Å E und im O_2 -Molekül 1,20 Å E beträgt, liegen die Atome benachbarter N_2 - und O_2 -Moleküle in der flüssigen Luft auf etwa 3,7 Å E entfernt. Führt man

N_2 und O_2 in $2NO$ über, so zeigt sich, daß die neuen innermolekularen Abstände wiederum viel kleiner sind als die zwischenmolekularen (Abb. 3). Es müssen also in den Zwischenzuständen, über die eine chemische Reaktion schreitet, indem sie die Atome aus einem alten Molekülverband löst und in einen neuen zusammenführt, diese Unterschiede innermolekularer und zwischenmolekularer Atomabstände ausgeglichen sein, was nicht ohne Aufwand von Arbeit geschehen kann. So liegen also diese Zustände auf der Höhe eines Energiewalles, und es muß zu ihrer Erreichung Arbeit geleistet werden, jene Arbeit nämlich, die die Aktivierungswärme der betreffenden Reaktion darstellt. Das Maß der Reaktionsfähigkeit, die nach verschiedenen Richtungen vorliegt, wird demnach davon abhängen, wieviel Arbeit es kostet, die innermolekularen und zwischenmolekularen Atomabstände so auszugleichen, daß ein Übergang in Richtung der betreffenden Umwandlung erreicht wird¹⁾.

Eine sehr einfache Möglichkeit, die Atomabstände der beteiligten Moleküle auszugleichen, besteht freilich darin, daß man die Atome aus den Molekülverbänden befreit; freie Atome kann man ja ohne Arbeitsleistung gruppieren, wie man will. Aber dieser (oft vorgeschlagene) Weg kann nur ausnahmsweise zutreffen, denn die Aktivierungswärmen, die wir meist beobachten, liegen in der Höhe von 30 000 bis 50 000 Calorien, während die Arbeit, die zur Aufbrechung auch nur einer Valenzbindung erforderlich ist, meist schon höheren Wert hat; z. B. müßte, wenn der Ausgleich der Atombestände durch Aufspaltung der Moleküle vor sich ginge, die von Bodenstein in seiner klassisch gewordenen Arbeit beschriebene Gasreaktion $2JH \rightarrow J_2 + H_2$ eine Aktivierungswärme von $2 \cdot 70 = 140$ kcal haben, während diese in Wirklichkeit nur 44 kcal beträgt.

Es muß also eine Möglichkeit geben, die Atomabstände auszugleichen, ohne die volle Spaltungsarbeit der aufzulösenden Bindungen einzubringen. Die beiden HJ -Moleküle, die sich zu J_2 und H_2 umsetzen sollen, müssen sich gegenseitig dehnbarer machen, was sich z. B. darin äußern muß, daß die Raman-Frequenz des flüssigen Jodwasserstoffs kleiner ausfällt als die des gasförmigen, ähnlich wie dies bei flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bereits tatsächlich gefunden worden ist²⁾.

Eine wesentliche Leistung der adiabatischen Auffassung liegt nun darin, daß sie eine solche erhöhte Dehnbarkeit durch „Influenzwirkung“ des reagierenden Molekülnachbarn theoretisch voraussehen läßt. Nach einer Mitteilung, die H. Eyring auf der Frühjahrstagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft gemacht hat, soll es ihm sogar gelungen sein, den Betrag der Aktivierungswärme von Reaktionen des Typus der JH -Dissoziation aus der adiabatischen Theorie mit guter Annäherung auszurechnen.

Dieser Erfolg wird wohl erheblich zur Bedeutung des adiabatischen Mechanismus beitragen. Aber bereits die vorausgehenden Untersuchungen³⁾ des adiabatischen Verlaufs von Atomreaktionen haben gezeigt, daß

jener Mechanismus wesentliche Grundregeln des Reaktionsvermögens zu erfassen vermag.

Die Regel, die ich meine, ist die allgemeine Valenzregel, welche besagt, daß valenzmäßig abgesättigte Moleküle chemisch stabil sind, freie Radikale dagegen nicht. Nachdem ein isoliertes freies Radikal (ebenso wie ein isoliertes freies Atom) beliebig lange bestehen würde, so ist der Sinn der Valenzregel offenbar der, daß freie Radikale — und entsprechend auch freie Atome — ein überragendes Reaktionsvermögen haben, zugeordnetes sie miteinander und mit anderen (valenzmäßig abgesättigten) Stoffen sehr viel schneller abreagieren als die valenzmäßig abgesättigten Körper untereinander.

Das Wesen dieses erhöhten Reaktionsvermögens, das den Trägern freier Valenzen zukommt, wird von dem adiabatischen Mechanismus nach einem merkwürdigen Prinzip gedeutet, das ich hier am Beispiel der Umsetzung eines freien Atoms Y mit einem zweiatomigen Molekül XZ erläutern will. Dort, wo man eigentlich den Angriff des Atoms Y auf die Bindung XZ erwarten sollte, nämlich mitten zwischen den beiden Atomen, ergibt die Theorie ein Maximum an Widerstandsfähigkeit, dagegen kann Y von der anderen der Bindung abgewendeten Seite der Atome X und Z sich diesen leicht nähern. Zum Beispiel würde sich eine Umsetzung $Y + XZ \rightarrow XY + Z$ in Form eines Rückenangriffes von Y auf das Atom X abspielen (Abb. 4), wobei Y ohne erhebliche Arbeitsleistung bis auf den normalen Atom-

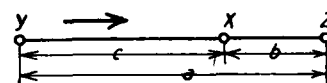


Abb. 4. Schema einer Atomreaktion im Sinne kleinster Aktivierungswärme: Das Atom Y greift das Molekül XZ längs der Kernverbindungsgerade an.

abstand eines YX -Moleküls an X herankommen und damit den Übergang zur chemischen Umwandlung $YX + Z$ vollziehen könnte. Die gemäß der adiabatischen Auffassung durchgeführte Berechnung der Aktivierungswärmen solcher Umwandlungen zeigen, daß sie stets nur kleine Werte annehmen können und selten den Betrag von 15–20 000 kcal erreichen dürften, bei der sie eine unter gewöhnlichen Bedingungen merkbare Reaktionsträgheit verursachen können.

Freie Atome und Radikale können also auf Moleküle in besonderer Weise einwirken, die fast trägheitslos zur Umsetzung führt. Dieses ist gemäß der adiabatischen Auffassung die Grundlage der Valenzregel.

Trifft diese Auffassung zu, so sind aber die Atomreaktionen auch noch durch einen weiteren Umstand ausgezeichnet: es sind nämlich insofern die denkbar einfachsten Reaktionen, als ihr gesamter Ablauf durch die beiden Parameter b und c (Abb. 4) bestimmt ist und ausdrücklich berechnet werden kann, wenn die Moleküle YX , XZ hinreichend bekannt sind. Mit diesen Gesichtspunkten, welche der Erwartung besonders einfacher Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiet der Atomreaktionen Berechtigung geben, verbindet sich noch die Hoffnung, daß diese Gesetzmäßigkeiten auch die Grundlinien ergeben werden, von denen aus die unter wesentlich verwickelteren Umständen gefundenen Reaktionsregeln der Chemie schließlich ihre Erklärung finden können. —

Reaktionen, die über die freien Atome gehen.

Den Ausgangspunkt für die eingehendere Beschäftigung mit den Atomreaktionen, und damit auch wohl für die erörterten Fragestellungen der adiabati-

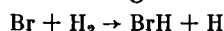
¹⁾ Vgl. Ztschr. Elektrochem. 35, 561 [1929], sowie Franck u. Rabinowitsch, Ztschr. Elektrochem. 36, 794 [1930].

²⁾ Salant u. Sandow, Physical Rev. 37, 373 [1931]. Eine rechnerische Behandlung dieses Effektes auf Grund der adiabatischen Auffassung ist von E. Cremer und dem Verf. im Bodenstein-Band der Ztschr. physikal. Chem. mitgeteilt worden.

³⁾ H. Eyring u. M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 279 [1931].

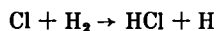
schen Theorie, haben zwei bedeutungsvolle Untersuchungen von M. Bodenstein gegeben. Die erste war die gemeinsam mit S. C. Lind erfolgte Bestimmung der BrH-Bildung, die zweite die Feststellung von Kettenreaktionen bei der photochemischen Chlorknallgasreaktion.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Bromwasserstoff aus Br₂ und H₂ ist der Quadratwurzel aus der Br₂-Konzentration proportional. Daraus folgt, daß die Reaktion über die Br-Atome geht. Diese Umsetzung



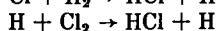
verläuft, wie gleichzeitig mehrere Autoren (Christiansen, Herzfeld und d. Verf.) bemerkt haben, ohne eigentliche Reaktionsträgheit. Ihre Aktivierungswärme ist nämlich in der endothermen Reaktionsrichtung, die oben angeschrieben ist, nicht größer als der Energiebedarf der Reaktion, und dementsprechend hat sie in der umgekehrten (exothermen) Richtung überhaupt keine Aktivierungswärme.

Diese erste Fragestellung der Geschwindigkeit einer Atomreaktion, die nun bereits mehr als ein Jahrzehnt zurückliegt, ist zweifellos unter dem Einfluß jener Ideen getroffen worden, die vorher Nernst über einen möglichen Verlauf der Bodenstein'schen Kettenreaktion geäußert hatte. Er nahm die Atomkette



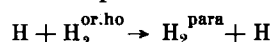
an, die nach der photochemischen Aufspaltung eines jeden Cl-Moleküls in kürzester Zeit die millionenfache Anzahl von Sekundärvorgängen nach sich ziehen sollte.

Nun ist es zwar unwahrscheinlich, daß die Bodenstein'schen photochemischen Ketten tatsächlich auf diesem Wege ablaufen, doch ist es meines Erachtens sicher, daß die neuerdings ausgeführte chemische Induktion der Chlorknallgasreaktion⁴⁾ auf diesem Wege wirksam ist. Aus der Abhängigkeit der Kettenlänge der mit Na-Dampf induzierten Cl-Knallgasreaktion vom Gasdruck hat H. v. Hartel auch die Geschwindigkeit der Atomreaktionen



abschätzen können und fand, daß die erste mit einer geringen, etwa 7 kcal betragenden Aktivierungswärme behaftet ist, die zweite noch rascher verläuft.

Eine interessante Umsetzung, die über die freien Atome verläuft, ist die von A. Farkas⁵⁾ studierte Umwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff. Sie geht über die Elementarprozesse



mit einer Aktivierungswärme von etwa 5–10 kcal. Diese Reaktion, die wegen ihrer unübertrefflichen Einfachheit zur theoretischen Untersuchung besonders geeignet ist, wurde von H. Eyring und dem Verfasser in der erwähnten Arbeit vom Standpunkt der adiabatischen Auffassung am eingehendsten bearbeitet. Es ergab sich dabei eine Aktivierungswärme von etwa 13 kcal, was als ausreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung bewertet werden kann. —

Systematische Untersuchungen über die Geschwindigkeit von Atomreaktionen.

1. Hochverdünnte Flammen.

Die gelegentlichen Beobachtungen von Atomreaktionen, die wir hier besprochen haben, konnten zwar

wichtige Anhaltspunkte über deren Charakter liefern, zur Sicherung eines Überblickes und zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten mußte aber doch eine ausgedehntere systematische Untersuchung dieser Reaktionen unternommen werden. Dazu war es freilich nötig, entsprechende neue Meßmethoden zu finden, welche geeignet sind, auch Reaktionen, die ganz trägheitslos verlaufen oder doch nur mit verhältnismäßig geringer Trägheit behaftet sind, verfolgen zu können. Man bedenke hierzu, daß ein atmosphärisches Gemisch zweier Gase in einer Sekunde weitgehend abreagiert, wenn nur jeder 10¹⁰te Zusammenstoß erfolgreich ist. Um den Ablauf einer Reaktion, bei der jeder Stoß erfolgreich ist, verfolgen zu können, müßte man also die Verdünnung auf weniger als 10⁻¹⁰ at (etwa 0,0001 mm) bringen. Bei so geringen Drucken wäre es wohl kaum möglich, den Ablauf der Umsetzung zu verfolgen. Man kam daher auf andere Arbeitsweisen, von denen wir hier vor allem die Beobachtungen an „hochverdünnten Flammen“ besprechen wollen, welche vom Verfasser gemeinsam mit H. Beutler begonnen und dann zusammen mit St. v. Bogdandy und G. Schay weiterausgearbeitet worden sind. Die hochverdünnten Flammen haben besonders dazu gedient, die Atomreaktionen zu studieren, die bei Zusammenbringen von Alkalimetalkdämpfen mit Halogenen und flüchtigen Halogenverbindungen eintreten. Wir können also, um die Begriffe zu fixieren, die Erläuterung der Methode an ein Beispiel dieser Art knüpfen und wählen hierzu die Reaktion von Natriumdampf und Chlor.

Eine hochverdünnte Na + Cl₂-Flamme entsteht dadurch, daß man Na-Dampf mit Cl₂-Gas an beiden Enden eines evakuierten Rohres bei geringem Druck eintreten läßt. Das Rohr kann etwa 1 m lang und 3 cm weit sein, die Einströmungsdrücke können zweckmäßigerweise etwa 1/100 mm gewählt werden. Dann entsteht in dem mittleren Teil des Rohres eine Reaktionszone

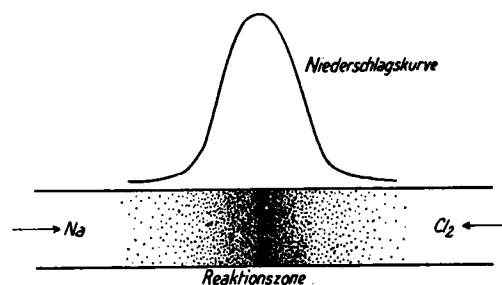


Abb. 5.

(Abb. 5), in deren Bereich man eine Niederschlagsbildung an der Rohrwand und eine kräftige Lumineszenz im Innern des Rohres beobachtet.

Für das Verständnis des Prinzips, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit aus solchen Versuchen bestimmt wird, können wir zunächst von der Lumineszenz absehen und uns auf die Betrachtung der Niederschlagsbildung beschränken. Es ist klar, daß der Rohrabschnitt, in dem der Niederschlag sich ausbildet, den Bereich vorzeichnet, in dem die Umsetzung erfolgt. An welcher Stelle des Rohres sich dieser Bereich einstellt, hängt von den Zuströmungsbedingungen, d. h. von den Einströmungsdrücken und den Reibungskoeffizienten⁶⁾ beider Gase, also von belanglosen Dingen, ab. Dagegen ist die Ausdehnung der Niederschlagszone, wie leicht einzusehen ist, eine Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit.

⁴⁾ St. v. Bogdandy u. M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 33, 555 [1927].

⁵⁾ A. Farkas, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 419 [1930].

⁶⁾ Dem niederen Wert des Druckes entsprechend, ist hier nicht die innere Reibung gemeint, sondern die entsprechenden Koeffizienten für die thermische Molekularströmung.

keit. Je schneller sich nämlich die beiden Stoffe miteinander umsetzen, um so weniger tief müssen sie ineinander eindringen, um sich gegenseitig aufzuzehren: um so kürzer wird also die Reaktionszone sein.

Bestimmt man die Verteilung des Niederschlages längs des Rohres, und zeichnet man das Ergebnis der Bestimmung graphisch auf, so erhält man eine Glockenkurve, deren Halbwertsbreite sich als ein rationelles Maß für die Ausdehnung der Niederschlagszone erweist. Die genauere Analyse der vorhin angedeuteten gegenläufigen Beziehungen zwischen dieser Niederschlagsbreite und der Geschwindigkeit der Umsetzung hat nämlich erwiesen, daß die Breite umgekehrt proportional zur dritten Wurzel der Geschwindigkeitskonstante ist. Die Messung der Breite (B) führt also im Wege einer Gleichung von der Form

$$k = \frac{\text{konst}}{B^3}$$

zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k. Die mit konst. bezeichnete Größe läßt sich aus dem Durchmesser (d) des Rohres und den Molekulargewichten (M_1 und M_2) der beiden Komponenten ermitteln; es ist

$$\text{konst.} = \frac{27}{2qUK_1K_2} \left(q = \frac{d^2\pi}{4}; K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{MRT}{2\pi}} \right)$$

Offenbar kann man mit dieser Methode auch die denkbar schnellsten Reaktionen verfolgen, denn die Geschwindigkeit der Umsetzung zweier Stoffe hat ihre Grenze in dem Falle, daß jeder Stoß zur Reaktion führt. Bei einer solchen Momentanreaktion wäre die Eindringungstiefe der beiden Partner gleich der mittleren Weglänge, die dem Drucke entspricht, bei dem sie ineinanderströmen. Unter den Bedingungen der hochverdünnten Flamme, die wir oben angegeben haben, beträgt der Druck der Reaktionspartner in der Reaktionszone etwa 0,001 mm und die mittlere Weglänge demnach etwa 10 cm. Es ergibt sich also auch für die

denkbar schnellsten Reaktionen eine noch deutlich feststellbare Ausdehnung der Niederschlagszone.

Aus der Ausmessung des Niederschlages allein kann man jedoch die Umsetzungen, die sich in den hochverdünnten Flammen abspielen, nicht ausreichend beurteilen. Dazu gehört noch die Beobachtung der Lumineszenz, von der die Reaktion begleitet ist. Es handelt sich dabei um eine chemische Anregung der D-Linie des Na-Dampfes von der Art, wie sie Haber und Zisch auf anderem Wege, nämlich an stickstoffgekühlten Na-Flammen, beobachtet haben. Eine Besonderheit der Lumineszenz von hochverdünnten Flammen, die für



Abb. 6. Lumineszenz einer hochverdünnten Na-Flamme.

die Auswertung des Reaktions- und Leuchtmechanismus von erheblichem Wert ist, liegt in der außerordentlich hohen Lichtausbeute dieser Flammen: auf 100 umgesetzte Cl_2 -Moleküle werden je nach den

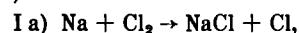
Bedingungen bis zu 30 Lichtquanten emittiert⁷⁾. Diese hohe Lichtausbeute liefert zunächst einmal den Nachweis, daß die Reaktion tatsächlich im Gasraum und nicht als Wandreaktion verläuft, was wir bisher ohne Begründung stillschweigend angenommen hatten. Ihre weitere Bedeutung liegt darin, daß sie die Aufklärung des Reaktionsmechanismus ermöglicht. Da nämlich ein so großer Teil der Elementarprozesse zur Lichterregung führt, so muß diese im richtigen Reaktionsmechanismus als wesentliche Begleiterscheinung, und nicht etwa als ein seltener Nebeneffekt auftreten, und es muß der anzunehmende Mechanismus auch fähig sein, alle auf die Lichterscheinung bezüglichen Messungen, also neben dem Betrag der Lichtausbeute, auch die Verteilung des Lichtes längs der Reaktionszone, sowie dessen Abhängigkeit von den planmäßig variierbaren Reaktionsbedingungen (Partialdruck des Natriumdampfes, Temperatur des Reaktionsrohres) quantitativ zu erklären.

Die nach diesen Grundsätzen erfolgte Untersuchung einer Anzahl hochverdünnter Flammen hat zur Feststellung einer Reihe von Atomreaktionen geführt, die sämtlich ohne merkliche Trägheit, also bei jedem Zusammenstoß verlaufen. Es sind bisher namentlich drei Arten von Flammen genauer geprüft worden, und zwar die Flammen von Na-Dampf

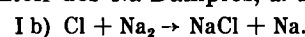
1. mit Cl_2 , Br_2 und J_2 ,
2. mit HgCl_2 , HgBr_2 und CdCl_2 ,
3. mit HCl , HBr , HJ .

An Stelle von Natriumdampf ist verschiedentlich Kaliumdampf eingeführt worden, ohne daß dies die Ergebnisse wesentlich beeinflußt hätte.

In den Flammen der ersten Gruppe reagiert der Natriumdampf primär unter Aufspaltung des Halogenmoleküls, z. B.

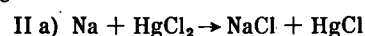


das Cl reagiert sekundär weiter, und zwar erfolgt die Reaktion mit dem atomaren Na-Dampf im Gasraume nicht in merklichem Umfange; die Vereinigung $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}$ geht nur an der Wand vor sich. Im Gasraume dagegen reagiert das Cl und ebenso auch die übrigen Halogenatome nur mit dem (geringfügigen) molekularen Anteil des Na-Dampfes, z. B.

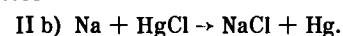


Das in dieser Reaktion auftretende NaCl führt den größten Teil der Reaktionsenergie in Form von Kernschwingungen ab und regt durch Stoß das Leuchten des umgebenden Na-Dampfes an.

Zwei weitere Serien trägeitlos verlaufender Atomreaktionen hat man in den Flammen der zweiten Gruppe. Hier läuft die Primärreaktion nach dem Vorbilde



ab. Als Sekundärreaktion schließen sich dann die Umsetzungen der Monochloride mit dem Na-Dampf an, nach dem Muster



Auch hier ist es das in der Sekundärreaktion auftretende NaCl, das die Chemilumineszenz anregt.

Bei der dritten Gruppe der oben angeführten hochverdünnten Flammen ist nur die Primärreaktion genauer untersucht. Sie läuft z. B. bei der $\text{Na} + \text{HCl}$ -Flamme im Sinne



⁷⁾ St. v. Bogdandy u. M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) 1, 21 [1928]. Die nachfolgenden Ausführungen beruhen besonders auf der Arbeit von G. Schay u. M. Polanyi, ebenda (B) 1, 30 [1928].

und bei den anderen in analoger Weise. Auch diese Serie von Reaktionen läuft fast trägheitslos ab.

Neben diesen fünf Serien von trägheitslosen Atomreaktionen, die bereits genauer untersucht werden konnten, liegen noch vorläufige Beobachtungen über eine größere Zahl verwandter Fälle, z. B. über die Reaktionen des Na-Dampfes mit den flüchtigen Oxychloriden von der Art des COCl_2 , NOCl usw. vor, welche auch für diese Reaktionen einen nahezu trägheitslosen Verlauf ergeben.

Doch können wir auf dieses Material hier nicht weiter eingehen und wollen auch auf die nähere Kennzeichnung der Atomreaktionen, die sich aus der Lichtanregung ergibt, verzichten. Nur darauf sei aufmerksam gemacht, daß auch bei den hier aufgezählten Momentanreaktionen sich eine deutliche und gesetzmäßige Abstufung der Geschwindigkeiten bemerkbar macht. Zum Beispiel nimmt die Geschwindigkeit in der Reihe der Umsetzungen von Typus Ia in der Richtung $\text{J}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{Cl}_2$ deutlich ab. Vorversuche, die mit Fluor und seinen Verbindungen angestellt worden sind, deuten darauf hin, daß sich diese Verlangsamung beim Übergang auf das erste Glied der homologen Reihe in verstärktem Maße bemerkbar macht.

Immerhin trägt doch trotz dieser Abstufung, die theoretisch wohl nicht belanglos sein dürfte, die Gesamtheit der obigen Atomreaktionen, die durch Untersuchung der hochverdünnten Flammen erfaßt werden konnte, den Charakter einer Gruppe von Grenzfällen, in denen eine Reaktionsträgheit fast nicht vorhanden ist. Wenn man also, wie wir es uns zum Ziel gesetzt haben, die Atomreaktionen von dem Gesichtspunkte aus studieren will, um an diesen denkbar einfachsten Umsetzungen die Grundlagen der Reaktionsträgheit zu erfassen, so bieten die bisher dargelegten Beispiele hierfür keine ausreichende Anhaltspunkte.

2. Arbeiten mit der Diffusionsmethode.

Dieser Sachverhalt weckte das Bestreben nach einer Erweiterung der Untersuchungsmöglichkeiten auf solche Reaktionen, die mit deutlicher Reaktionsträgheit behaftet sind, und deren Prüfung nach der Methode der hochverdünnten Flammen daher (wegen der erforderlichen großen Rohrlänge) schwierig ist. Zugleich erschien es notwendig, auch Umsetzungen untersuchen zu können, bei denen eine Lumineszenz fehlt, und deren Bearbeitung aus diesem Grunde im Wege der hochverdünnten Flammen kaum durchführbar ist.

Die neue Methode, die zusammen mit H. v. Hartel⁹⁾ ausgearbeitet und zu nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen verwertet wurde, ist geeignet, Reaktionsgeschwindigkeiten, die einer Stoßausbeute von $1/10$ bis $1/100\,000$ entsprechen, zu messen. Ihr Prinzip besteht darin, daß der eine Reaktionspartner (bisher wurden nur die Reaktionen von Natriumdampf untersucht) mit einem Trägergas — Stickstoff oder Wasserstoff von etwa 1 mm Druck — in den Reaktionsraum eingeblasen wird, in dem sich das gleiche Trägergas mit einer Beimischung des anderen Reaktionspartners befindet. Da die Untersuchungen nach dieser Methode bisher hauptsächlich auf die Umsetzungen des Na-Dampfes mit organischen Halogenverbindungen gerichtet waren, mag dieser Fall auch für die Darlegung der Methode als Beispiel dienen. Das eingeblasene Natrium breitet sich also im Reaktionsraume von der Mündung der Düse durch Diffusion in einem Gemisch von Trägergas und Halogenverbindung aus und wird nach einer bestimmten Anzahl

von Zusammenstößen von der Halogenverbindung verzehrt. Die Zone, innerhalb deren sich noch Natriumdampf befindet, wird durch Einstrahlung von Natriumresonanzlicht sichtbar gemacht, indem die Resonanz-

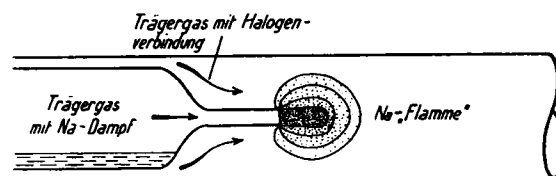


Abb. 7. Der Natriumdampf wird durch einen Strom inerten Gases (Trägergas) in den Reaktionsraum geführt, wo er sich mit der Halogenverbindung umsetzt. Durch Erregung der Fluoreszenz des Natriumdampfes mit Hilfe einer Resonanzlampe wird erkennbar, wie weit der Natriumdampf in das Halogen gas hineindiffundieren kann, bis seine Konzentration die Grenze der Nachweisbarkeit unterschritten hat. Aus dem Durchmesser der so kenntlich gemachten Natrium-„Flamme“ wird bei gegebenem Partialdruck der Halogenverbindung auf die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen.

fluoreszenz des Natriumdampfes beobachtet wird. Dabei erscheint die mit Natrium erfüllte Zone als leuchtende „Flamme“, aus deren Größe bei bekanntem Partialdruck der Halogenverbindung und der Diffusionskonstante des Natriumdampfes im Gasmisch ein Schluß auf die zur Reaktion des Natriums notwendige Stoßzahl mit der Halogenverbindung gezogen werden kann.

Aus der neuen Methode wurden zunächst die für eine Umsetzung notwendigen Stoßzahlen von Na-Atomen in den Reaktionen mit den Methylhalogenen CH_3J , CH_3Br , CH_3Cl und CH_3F untersucht. Es erwies sich, daß die Partialdrucke, mit denen diese Verbindungen eingeführt werden mußten, um die Natrium-„Flamme“ auf einen bestimmten Durchmesser einzuschränken, in weitem Bereiche abgestuft waren, daß also die Anzahl Zusammenstöße, die zur Verzeehrung des Natriums führen, entsprechend weit verschieden sind. Während bei CH_3J dieser Partialdruck von der Größenordnung $1/1000$ mm war, blieb das Reaktionsrohr bei Anwendung von CH_3F auch dann noch ganz mit Natriumdampf erfüllt, wenn das CH_3F über 10 mm Druck hatte. Daraus folgt, daß mit CH_3J etwa jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt, während sich CH_3F auch bei 10 Millionen Stößen nicht umsetzt. Die beiden mittleren Homologen CH_3Br und CH_3Cl liegen dazwischen. Ersterer braucht einige zehn Stöße, letzterer etwa 10 000.

Während diese letzteren Stoßausbeuten (β) mit den ebenfalls gemessenen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Arrhenius-Trautzschen Beziehung:

$$\frac{d \ln \beta}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}; \beta = e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$\ln \beta = \frac{1}{T} \frac{d \ln \beta}{dT}$$

im Einklang standen, ergab sich interessanterweise bei der Reaktion von $\text{Na} + (\text{CN})_2$ ein sehr kleiner Wert der Stoßausbeute ohne merklichen Temperaturkoeffizienten. Im Sinne der adiabatischen Theorie wäre es denkbar, daß hier die aufzuspaltende C-C-Bindung an ihren angreifbaren Stellen (nämlich an den der Bindung abgewendeten Seiten der C-Atome) durch die N-Atome geschützt sind: Das könnte zu einer temperaturabhängigen Einschränkung des Wirkungsquerschnittes führen, wie sie unsere Beobachtung gezeigt hat.

Im übrigen haben die bisher in vorläufiger Form vorliegenden Resultate die Erwartung bestätigt, mit der

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 97 [1930].

wir an die systematische Untersuchung der Atomreaktionen herangegangen sind: Überall zeigen sich die Umrisse einfachster Gesetzmäßigkeiten, die dazu auch noch deutlich an die Regeln anklingen, die man aus der organischen Chemie über das Reaktionsvermögen verschiedener Halogensubstituierten kennt.

Durchweg fanden wir, daß in der Reihe $RF \rightarrow RCl \rightarrow RBr \rightarrow RJ$ die Reaktionsgeschwindigkeit rasch zunimmt — ein Verhalten, das für viele organische Reaktionen, z. B. auch für die Verseifbarkeit in gleicher Weise zutrifft. Auch bei Verlängerung der Kohlenstoffkette und in der

Reihe primär, sekundär, tertiär sowie bei Einführung von Kohlenstoffdoppelbindungen von Sauerstoff und von weiterem Halogen tritt eine gesetzmäßige Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit zutage, die mit den entsprechenden Reihenfolgen in der organischen Chemie sinnvoll zusammenzuhängen scheint. Es scheint also, daß man durch die Untersuchung von Atomreaktionen wirklich einfachste chemische Betätigungen erfassen kann, welche in das komplizierte Spiel der chemischen Kräfte, das man gewöhnlich wahrnimmt, wesentlich eingehen. [A. 87.]

Kinetik der Chlorwasserstoff- und Phosgenbildung als Probleme der modernen Photochemie.

Von Prof. Dr. G. B. KISTIAKOWSKY, Harvard University, Cambridge (U. S. A.)

(Eingeg. 15. Juni 1931.)

Vor etwa 17 Jahren veröffentlichte Bodenstein zwei Aufsätze. Der eine handelte von den Versuchen über die Chlor-Wasserstoff-Reaktion¹⁾, der andere²⁾ von der Theorie dieser Reaktion im Rahmen allgemeiner Betrachtungen über den Mechanismus der photochemischen Vorgänge. Die zweite Abhandlung wird jetzt mit Recht als der wichtigste Beitrag zur Begründung der modernen Photochemie betrachtet. Nicht weil es an Theorien der chemischen Wirkungen des Lichtes bis dahin fehlte. Ihre Zahl war beträchtlich. Wenn man aber von denen absieht, die einen recht kräftigen metaphysischen Einschlag hatten, und nur solche in Betracht zieht, die wirklich bemüht waren, experimentellen Tatsachen gerecht zu werden mit einem Minimum von unbegründeten Annahmen, so findet man, daß sie sich, mit unbedeutenden Ausnahmen, auf zwei Hauptansichten reduzieren lassen. Einerseits schlug man vor, daß die photochemischen Reaktionen nur durch die Menge des absorbierten Lichtes bestimmt sind; andererseits, daß Massenwirkungsgesetzformeln, auf die gesamte Reaktion angewandt, hier ebenso maßgebend sind wie bei den damals am besten bekannten Ionenreaktionen in Lösungen. Diese beiden Auffassungen stießen auf größte Schwierigkeiten bei einem Versuch, beobachtete Erscheinungen zu deuten, und so blieben sie ohne großen Einfluß für die Weiterbildung der Photochemie.

Bodensteins Standpunkt war davon aber ganz verschieden. Er betrachtete die photochemischen Reaktionen als aus zwei eigentlich unabhängigen Vorgängen bestehend. Der zeitlich erste, der primäre Vorgang, ist die Absorption des Lichtes durch ein Molekül, wodurch dieses reaktionsfähig gemacht wird. Dieser Vorgang ist nur durch die Lichtbeschaffenheit bestimmt, und zwar, sich auf Überlegungen Starcks stützend, nahm Bodenstein an, daß die Lichtabsorption quantenmäßig geschieht, so daß ein Molekül die Energie im Betrage von $h\nu$ ($h = \text{Plancks Konstante}$, $\nu = \text{Lichtfrequenz}$) erhält. Hier hört die eigentliche Lichtwirkung auf, und der darauffolgende chemische Prozeß ist nun der sekundäre Vorgang; das weitere Schicksal des reaktionsfähigen Moleküls ist nur durch die chemische Zusammensetzung des Systems bestimmt. Es kann vorkommen, daß der ganze sekundäre Vorgang in einem quantitativen Abreagieren der reaktionsfähigen Moleküle besteht. So fand Bodenstein durch Abschätzung der absorbierten Lichtenergie und der Reaktionsgeschwindigkeit in damals bekannten Reaktionen, daß in Ozonbildung,

Ammoniakzersetzung und manchen anderen Vorgängen die Zahl der reagierenden Moleküle und der absorbierten Lichtquanten sich sehr nähert, eine Abschätzung, die durch spätere Messungen vortrefflich bestätigt wurde.

Es kann auch vorkommen, daß nur ein kleiner Bruchteil der aktivierten Moleküle reagiert, und die meisten in ihren ursprünglichen Zustand zurückkehren. Solche Reaktionen fand Bodenstein auch, wie z. B. im Bleichen der Farbstoffe. Eine besondere Erklärung schien aber notwendig zu sein bei solchen Reaktionen, wie Chlorwasserstoff- und Phosgenbildung, da hier zu viele, unter günstigen Bedingungen viele Tausende von Molekülen, für jedes absorbierte Lichtquant reagieren. Diese scheinbare Anomalie besteht aber nach Bodenstein nicht im Durchbrechen der Gesetze des Primärvorganges, sondern darin, daß unter Umständen, die natürlich durch die Chemie der Reaktion bestimmt sind und besonders oft bei stark exothermen Reaktionen vorkommen, das ursprünglich aktivierte Molekül durch eigene Reaktion andere Moleküle zur Reaktion bringen kann, mit anderen Worten, daß sich eine Reaktionskette bildet. Die Vorstellung versuchte dann Bodenstein auf Grund eigener Versuche über die Chlorwasserstoffreaktion zu prüfen. Diese Reaktion, die schon 1801 entdeckt war, ist der Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen von Bodenstein gewesen und hat viel dazu beigetragen³⁾, daß die Vorstellungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes für eine lange Zeit sehr verwirrt waren. Die älteren Forscher hatten nämlich eine ganze Anzahl Erscheinungen beobachtet, die sie als wichtig für die allgemeine Theorie der Photochemie hielten, und die erst in neuerer Zeit auf nebensächliche Umstände zurückgeführt werden konnten. So z. B. ließ sich der sogenannte Draper-Effekt — eine kurzdauernde Ausdehnung der Chlor-Wasserstoff-Mischung beim Einsetzen der Belichtung — als eine Erwärmung der Gase durch Licht- und Reaktionsenergie erklären. Die Induktionsperiode — ein Ausbleiben der Reaktion für eine gewisse, aber von Versuch zu Versuch variable Zeit im Anfang der Belichtung — wurde, hauptsächlich durch die Arbeiten von Chapman, der Gegenwart ganz geringer Mengen vieler Verunreinigungen, so z. B. von Ammoniak, organischer Stickstoffverbindungen usw., zugeschrieben. Aber auch von diesen Komplikationen befreit, erschien die Chlor-Wasserstoff-Reaktion keinesfalls einfach. Die Untersuchung von Bodenstein und

¹⁾ Bodenstein u. Dux, Ztschr. physikal. Chem. 85, 297 [1913].

²⁾ Bodenstein, ebenda 85, 329 [1913].

³⁾ Für die Literatur über diese Reaktion siehe: Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 18, Heft 11 [1926], sowie: Kistiakowsky, Photochemical Processes, Chem. Catalog Co., New York 1928. (Auch die Phosgen-Reaktion.)