

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

Durchweg fanden wir, daß in der Reihe $\text{RF} \rightarrow \text{RCl} \rightarrow \text{RBr} \rightarrow \text{RJ}$ 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 Stark's stützend, nahm Bodenstein an, daß die Lichtabsorption quantenmäßig geschieht, so daß ein Molekül die Energie im Betrage von $h\nu$ ($h = \text{Planck's Konstante}$, $\nu = \text{Lichtfrequenz}$) 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 D r a p e r - E f f e k t — 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 C h a p m a n , 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].

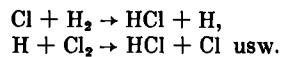
²⁾ Bodenstein, ebenda 85, 329 [1913].

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.)

D u x zeigte, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die kinetische Gleichung:

$$+ \frac{d[HCl]}{dt} = K J_{abs.} \frac{[Cl_2][H_2]}{[O_2](K_2 + [H_2])}$$

recht gut beschrieben wird. Hier bedeutet $J_{abs.}$ die absorbierte Lichtenergie, und die eckigen Klammern die entsprechenden Partialdrucke. Die Geschwindigkeit pro absorbiertes Lichtquantum — die sogenannte Quantenausbeute — betrug nach Abschätzungen Bodensteins etwa 10^6 , eine Zahl die durch spätere Messungen um etwa den Faktor 10 erniedrigt wurde. Die älteren Massenwirkungsgesetztheorien konnten natürlich eine solche Gesetzmäßigkeit, wie die oben gegebene, nicht erklären, und es ist das große Verdienst Bodensteins gewesen, zu zeigen, daß man mit Hilfe der Reaktionskettentheorie eine ungezwungene und quantitative Übereinstimmung mit dem Versuch erhält. In Einzelheiten hat sich die erste Erklärung Bodensteins bald als unhaltbar erwiesen, und auch die zweite, 1916 von ihm vorgeschlagene Theorie mußte verlassen werden zugunsten einer, die in großen Zügen von Nernst und in Einzelheiten von Goehring entwickelt wurde. Danach wird ein Chlormolekül durch Lichtabsorption in Atome dissoziiert, die dann nach dem Schema reagieren:



so daß eine unendliche Zahl der Chlorwasserstoffmoleküle gebildet würde, falls keine Seitenreaktionen stattfänden. Als solche nimmt man mit Goehring an die Reaktionen von dem Typus $Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$ (?) und $H + O_2 \rightarrow HO_2$, (?) gefolgt von den eventuellen Umwandlungen dieser Moleküle, so daß die reaktionsfähigen Atome abgefangen und die Ketten abgebrochen werden.

Die oben erwähnte zweite Theorie Bodensteins schlug, im Gegensatz zu diesem Atommechanismus, Reaktionsketten vor, die durch Moleküle fortgepflanzt werden. Kinetisch leistete diese Theorie ebensoviel wie die Atomketten, d. h. sie beschrieb in korrekter Weise die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den verschiedenen Konzentrationen. Sie mußte endgültig verlassen werden aus Gründen, die durch rein physikalische Beobachtungen des Absorptionsspektrums des Chlors erbracht wurden. Nach der Quantentheorie nämlich kann ein Molekül nur in diskreten Energiezuständen existieren; was sich in den Absorptionsspektren darin äußert, daß sie aus scharfen Linien bestehen, die einzelnen Rotationszuständen des Moleküls entsprechen. Diese Linien gruppieren sich zu Banden, von denen jede wieder einen Übergang des Moleküls aus einem bestimmten Vibrationszustand des normalen Moleküls in einen bestimmten Vibrationszustand des angeregten Moleküls entspricht. Eine solche Art des Absorptionsspektrums findet man auch bei Chlor, und zwar in dem roten und gelben Teil des Spektrums. Je kürzer die Wellenlänge, desto näher treten die Banden zusammen, was man gewissermaßen so deuten kann, daß die Vibrationsfrequenz des Moleküls nach der Lichtabsorption immer geringer wird. Von 4785 Å. E. ab und bis ins kurze Ultraviolett wird das Absorptionsspektrum des Chlors schließlich kontinuierlich. Das Kontinuum wurde 1925 von Frank so gedeutet, daß nach der Absorption dieser Wellenlängen das Chlormolekül nicht im angeregten Zustand bleibt, sondern in Atome zerfällt, und zwar sehr schnell, etwa innerhalb 10^{-13} s. Das eine der so entstandenen Chloratome ist im unangeregten Zustand, das andere hat als Elektronenanregungsenergie etwa 2000 cal. pro Mol. Da die mittlere Zeit zwischen Zusammenstößen bei Atmosphärendruck etwa 10^{-10} s

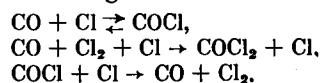
ist, sieht man, daß im Gebiete der kontinuierlichen Absorption die Chlormoleküle kaum Gelegenheit haben, als solche mit anderen zu reagieren, sondern ganz vorwiegend, vielleicht ausschließlich, in Atome zerfallen. Franks Theorie ist zur Zeit an so vielen Molekülen geprüft worden, daß kein Zweifel an ihr mehr möglich ist, und so ist man gezwungen, Chloratome als die primären Produkte der Lichtabsorption zu betrachten.

Die Berechnungen der Geschwindigkeitsgleichungen aus Reaktionsschema, wie die oben besprochenen, bedürfen einiger allgemeiner Annahmen, und als solche führte Bodenstein ein, daß jede einzelne Reaktion im Rahmen des Schemas nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft, und daß die Konzentrationen aller kurzlebigen Zwischenprodukte stationäre Werte kurz nach dem Einsetzen der Belichtung annehmen. Die endgültige Formel, die die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit angibt, kommt also zustande durch das Zusammenwirken mehrerer, zum Teil entgegenwirkender Einzelprozesse, und deshalb sieht sie meistens ganz anders aus als die, die man durch eine primitive Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die gesamte Reaktion erhalten würde.

Seit der ersten Veröffentlichung Bodensteins wurde die experimentelle Reaktionsgleichung durch mehrere Arbeiten in seinem Institut und auch durch Chapman in England geprüft und weiter verfeinert. Die allgemeine Theorie der Kettenreaktionen wurde durch diese Arbeiten auf sicheren Fuß gestellt. Besonders aber gewann sie an Zuverlässigkeit dadurch, daß es Bodenstein und Mitarbeitern zum größten Teil gelungen ist, auch für die andere altbekannte photochemische Reaktion des Chlors — die Phosgenbildung — einen Reaktionsmechanismus zu finden. Sie benutzten dazu dieselbe Primärreaktion und einen Kettenmechanismus, der nur in einer der Chemie des Vorganges ganz passenden Weise abgeändert war. Auch diese Reaktion ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, und auch hier hatten die nebensächlichen Phänomene, wie die Induktionsperiode, durch Verunreinigungen verursacht, die ersten Forscher gestört. Nach den neueren Messungen aus dem Bodensteinschen Institut⁴⁾ ist die Geschwindigkeit der Reaktion bei gegebener Sauerstoffkonzentration durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = K \sqrt{J_{abs.}[CO][Cl_2]}$$

Also ist die Geschwindigkeit der Wurzel aus der absorbierten Lichtmenge proportional. Durch Sauerstoff ist die Reaktion gehemmt, allerdings nicht so kräftig wie die Chlor-Wasserstoff-Reaktion. Die Gleichung läßt sich erklären, wenn man mit Bodenstein annimmt, daß nach der primären photochemischen Dissoziation des Chlormoleküls die folgenden Reaktionen stattfinden:



Auch etwas abgeänderte Reaktionsschemata sind vorgeschlagen⁵⁾, aber als ihr wichtigstes Merkmal haben auch sie die bimolekulare Rekombination der Chloratome zu Molekülen, die beibehalten werden müssen, da sonst die so ungewöhnliche Eigenschaft der Reaktion — eine Proportionalität zu der Wurzel aus der Lichtintensität — sich theoretisch sehr schwer beschreiben ließe. Beim Vergleich mit der Chlor-Wasserstoff-Reaktion wird man vielleicht eine gewisse Schwierigkeit für die Ketten-

⁴⁾ Bodenstein, Lenher u. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. 3, 459 [1929].

⁵⁾ Lenher u. Rollefson, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 500 [1930].

theorie darin erblicken können, daß in der einen Reaktion die Rekombination der Chloratome, in der anderen nur ihre Umwandlung mit den Sauerstoffmolekülen als die Ursache für den Kettenabbruch angenommen werden müssen. Diese Schwierigkeit ist aber nicht unüberwindbar, und durch die neueste Theorie Bodensteins über die Chlorknallgasreaktion, auf die wir noch zu sprechen kommen, wird sie ganz aufgehoben. Auch in einer anderen Hinsicht zeigen die beiden photochemischen Chlorreaktionen einen charakteristischen Unterschied, der auf die chemische Zusammensetzung der Systeme zurückgeführt werden kann. Sauerstoff nämlich, der in beiden Fällen die Hauptreaktion hemmt, bleibt dabei nicht unverändert. Schon 1907 hat W e i g e r t gezeigt, daß in Chlor-Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen durch Belichtung Wasser gebildet wird. Im Bodenstein'schen Institut ist es in den letzten Jahren gezeigt worden^{a)}, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion von der Sauerstoffkonzentration in weiten Grenzen unabhängig ist. Es bilden sich zwei Moleküle Wasser für jedes Lichtquant, das durch Chlor absorbiert ist, wogegen die Geschwindigkeit der Hauptreaktion — der Chlorwasserstoffsbildung — von der Sauerstoffkonzentration stark abhängig ist. Dieses Resultat folgt ganz ungewöhnlich aus der Kettentheorie: man braucht immer dieselbe Zahl (wahrscheinlich eine) von Sauerstoffmolekülen um eine Kette abzubrechen, ganz unabhängig davon, wie lang die Kette ist. Also ist die Zahl der reagierenden Sauerstoffmolekülen der Zahl der ursprünglich durch die Lichtwirkung gebildeten Chloratome proportional, und man muß eine konstante Quantenausbeute bei der Wasserbildung erwarten, außer wenn sich sekundäre Ketten zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bilden, oder wenn die Hauptketten durch andere Agenzien als Sauerstoff abgebrochen werden. Das scheint nach den Versuchen nicht der Fall zu sein. Bei der Phosgenreaktion dagegen entstehen neue Ketten zwischen Sauerstoff und Kohlenmonoxyd^{b)}, so daß unter günstigen Bedingungen (viel Sauerstoff) über tausend Moleküle Kohlendioxyd für jedes absorbierte Quant entstehen. Der Mechanismus dieser Ketten ist bis jetzt noch nicht geklärt worden, aber eine bevorstehende Abhandlung von Bodenstein verspricht auch hier eine Deutung. Diese zwei Reaktionen des Sauerstoffs sind interessante, wenn historisch auch nicht die ersten Beispiele der sensibilisierten photochemischen Reaktionen, von denen man heute so viele kennt, und die man bei allen Typen der photochemischen Reaktionen findet: von den verschiedenen Gasreaktionen — so z. B. durch angeregte Quecksilberatome hervorgerufen — bis zu der Sensibilisierung der photographischen Platten durch Farbstoffe.

Der Erfolg der Bodenstein'schen Deutung der Chlorknallgasreaktion hat natürlich dazu geführt, daß auch andere photochemische Reaktionen von demselben theoretischen Standpunkt behandelt wurden. Es ist unmöglich, sie alle hier aufzuzählen. Aus den Gasreaktionen sei nur die Bromwasserstoffsbildung genannt, die auch von Bodenstein untersucht und in allen Einzelheiten geklärt wurde^{c)}; von den Reaktionen in Lösungen die eingehenden Untersuchungen von Berthoud^{d)} über die Bromierung der organischen Verbindungen, und die Arbeiten von Bäckström^{e)} über

die Autooxydationsreaktionen. Der Begriff der Kettenreaktionen blieb aber der Photochemie nicht eigen und hat sich allmählich auch in der Lehre der thermischen Reaktionen solide eingebürgert. Hier hat er sich besonders nützlich bei der Behandlung der langsam Oxydationen und der Gasexplosionen, hauptsächlich in den Händen von Semenoff^{f)}, gezeigt.

Während also die Vorstellung der Ketten einen so ausgedehnten Gebrauch fand, wurde die klassische Kettenreaktion — die des Chlorknallgases — im Laufe der Zeit viel verwickelter gefunden als im Anfang erschien. So stellte man fest, daß nicht nur Sauerstoff, sondern auch die Gefäßwände die Ketten wirksam abbrennen^{g)}, wenn die Bedingungen dazu günstig sind, wie z. B. bei geringen Drucken oder engen Gefäßen. Auch eine flüchtige Verbindung, die durch Einwirkung von Chlor auf Quarzwände entsteht, hemmt die Reaktion merklich^{h)}, wenn man versucht, durch Ausschließen von Sauerstoff die Geschwindigkeit besonders hochzutreiben. Die Quantenausbeute scheint von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes abhängig zu seinⁱ⁾, obgleich es auf Grund spektroskopischer Untersuchungen sicher erscheint, daß Chlormoleküle quantitativ durch Lichtabsorption dissoziert werden und somit eine konstante Zahl der Ketten auslösen müssen. Rolleffson^{j)} ist es gelungen, einen ziemlich sicheren Nachweis zu bringen, daß aus den zwei Atomen, die durch die photochemische Dissoziation des Chlormoleküls entstehen, nur eins chemisch aktiv ist in dem Sinne, daß es Chlorwasserstoffketten auslöst. Der Beweis besteht darin, daß, wenn zu den Chlor-Wasserstoff-Mischungen Jodchlor (ClJ) zugesetzt wird, das Licht, welches durch dieses letzte absorbiert ist, keine Reaktion zustande bringt. Da es sichergestellt ist, daß Jodchlor durch Licht auch im Atom dissoziert wird, folgt der Schluß, daß Chloratome — in dieser Weise hergestellt — inaktiv sind. Rolleffson nimmt an, daß Jodchlor in ein angeregtes Jodatom und in ein unangeregtes Chloratom dissoziert. Daraus folgt, daß nur angeregte Chloratome Ketten anfangen können. Ihre Anregungsenergie ist aber so gering, daß es sehr schwer zu verstehen ist, warum die anderen, die unangeregten Atome, chemisch inaktiv bleiben. Aus der Wärmeenergie bei Zimmertemperatur könnten sie einen ähnlichen Energiebetrag schon nach weniger als hundert Zusammenstößen erhalten, falls kein quantenmäßiges Verbot daran hindert.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion scheint nicht ganz einfach zu sein. Erstens scheint der Temperaturkoeffizient von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes abhängig zu sein. Je kleiner die Wellenlänge, desto geringer die beschleunigende Wirkung der Temperatur, ist der allgemeine Befund verschiedener Forscher, obgleich sie quantitativ nicht übereinstimmen. Eine Erklärung dieser Erscheinung ist kürzlich vorgeschlagen worden^{k)}, die auf der Änderung der Lichtabsorption des Chlors mit der Temperatur fußt. Ob sie eine quantitative Beschreibung der Erscheinung gibt, muß man noch abwarten. Eine andere Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten ist noch nicht gedeutet. Mit der Verlängerung der Ketten (also mit steigender Reinheit der Gase) vergrößert er sich, um einen konstanten

^{a)} Cremer, Ztschr. physikal. Chem. 128, 285 [1927].

^{b)} Schumacher, ebenda 129, 241 [1927].

^{c)} Bodenstein u. Lütgemeyer, ebenda 114, 208 [1925].

^{d)} Berthoud, Trans. Faraday Soc. 21, 554 [1925].

^{e)} Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1460 [1927]; 51, 90 [1929].

^{f)} Semenoff, Chem. Reviews 6, 347 [1929].

^{g)} Trifonoff, Ztschr. physikal. Chem. 3, 195 [1929].

^{h)} Bodenstein u. Unger, ebenda 11, 253 [1931].

ⁱ⁾ Allmand, Journ. chem. Soc. London, 2709 [1930].

^{j)} Rolleffson, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2793 [1930].

^{k)} Proceed National Acad. Sciences, Washington 16, 27 [1930].

Wert von etwa 1,20 zu erreichen¹⁷⁾). Aber die Erscheinung, die der Theorie am meisten Schwierigkeiten macht, und die wahrscheinlich eine ziemlich weitgehende Revision des atomaren Kettenmechanismus zustande bringen wird, ist eine alte Beobachtung, die in den letzten Jahren von Coehn und seinen Mitarbeitern ganz sichergestellt wurde, daß ganz trockene Chlor-Wasserstoff-Gemische im sichtbaren Lichte überhaupt nicht reagieren¹⁸⁾). Nur im kurzweligen Ultraviolett beobachtet man eine langsame Reaktion, im sichtbaren Licht dagegen braucht man Wasserdampf von mindestens 10^{-5} mm Quecksilber Partialdruck, um die Reaktion mit normaler Geschwindigkeit verlaufen zu lassen. Da Chloratome unzweifelhaft auch in trockenen Gemischen durch Lichtabsorption entstehen (das Absorptionsspektrum wird durch Trocknung nicht geändert¹⁹⁾), muß es bedeuten, daß sie nur unter Mitwirkung der Wasserstoffmoleküle mit Wasserstoff reagieren können. Anderseits kann man aber nachweisen, daß bei Wasserdampfdrucken von der Ordnung von 10^{-5} mm Quecksilber die Wassermoleküle nicht an jedem Kettenglied teilnehmen können. Die Zusammenstöße zwischen ihnen und den Chloratomen sind dabei zu selten, um z. B. eine Erklärung dafür zu gestatten, daß — nach Weigert und Kellermann²⁰⁾ — die Ketten nur etwa ein hundertstel Sekunde dauern. Aber auch wenn man annimmt, daß bei diesen recht trockenen Gemischen die Ketten viel längere Zeit dauern, stößt man auf unüberwindbare Schwierigkeiten, da in den Zeiten, die sie zu den Zusammenstößen mit Wassermolekülen brauchen würden, die Chloratome zu den Gefäßwänden diffundieren, und dort, wie nach obenerwähnten Versuchen sichergestellt ist, die Ketten abgebrochen werden.

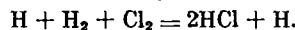
¹⁷⁾ Lind and Livingston, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4613 [1930].

¹⁸⁾ Coehn u. Jung, Ztschr. physikal. Chem. 110, 705 [1927].

¹⁹⁾ Kistiakowsky, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2194 [1927].

²⁰⁾ Weigert u. Kellermann, Ztschr. physikal. Chem. 107, 1 [1923].

So schlägt Bodenstein in seiner neuesten Abhandlung²¹⁾ vor, daß Chloratome nur in dem ersten Akt des Kettenmechanismus teilnehmen, und daß weiterhin die Ketten mit Hilfe von nur Wasserstoffatomen fortgeführt werden. Die Bildung der Chlorwasserstoffmoleküle geschieht dabei durch eine gewissermaßen katalytische Wirkung der Wasserstoffatome, wie sie durch die folgende Gleichung dargestellt wird:



Dieser kurze Überblick der Geschichte und des gegenwärtigen Standes unseres Wissens von der wichtigsten photochemischen Kettenreaktionen könnte vielleicht einen Zweifel erregen, ob die Reaktionsschemata viel Sinn haben, da es doch scheinbar möglich ist, ein und dieselbe experimentelle Reaktionsgleichung mit einer Anzahl vollständig verschiedener Schemen zu beschreiben. Ein solcher Zweifel ist aber kaum berechtigt. Allerdings, solange man nur die Geschwindigkeitsgleichung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer berücksichtigt, ist es selten möglich, eine ganz eindeutige Erklärung zu finden. Meistens wird man nur feststellen können, daß gewisse Reaktionsschemata sie nicht leisten können, also daß bestimmte Reaktionen keine bedeutende Rolle in dem Gesamtprozeß spielen. Die Anzahl der möglichen Beschreibungen bleibt aber unbegrenzt. Die Sachlage ändert sich, wenn man zusätzlich alle solche Phänomene berücksichtigt wie diejenigen, die hier zuletzt besprochen wurden. Darin verengert sich die Zahl der wahrscheinlichen Deutungen immer mehr, bis schließlich eine einzige übrigbleibt. Von diesem Standpunkt aus sind die neuesten „Schwierigkeiten“ der Chlorwasserstoffreaktion nur zu begrüßen. Sie nehmen nichts an der Bedeutung oder Aktualität der Ketten, zeigen aber, daß man beim eingehenden und allseitigen Studium einer Reaktion vielfach Tatsachen beobachten kann, die einem bei den ersten Untersuchungen entgangen waren, und die für die weitere Entwicklung der Theorie unentbehrlich sind. [A. 83.]

²¹⁾ Bodenstein, Trans. Faraday Soc. [1931].

Die experimentelle Methodik auf dem Gebiet der Reaktionskinetik von Gasen.

Von Dr. H. DOHSE und Dr. W. FRANKENBURGER,
Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.

(Eingeg. 2. Juli 1931.)

Der vorstehende Artikel von G. B. Kistiakowsky beleuchtet die grundlegende Bedeutung, welche Bodensteins Überlegungen vom Jahre 1913 (1) für das heute so eifrig gepflegte Forschungsgebiet der photochemischen Reaktionen, speziell der photochemischen Gasreaktionen, gehabt haben. Aus der näheren Schilderung der wissenschaftlichen Studien über die photochemische Chlorknallgas- und Phosgenreaktion geht ferner zur Genüge hervor, welch wichtiger Anteil den experimentellen Arbeiten aus dem Bodensteinschen Laboratorium auch an der späteren eingehenden Erforschung photochemischer Gasreaktionen und an der Aufklärung der mit diesen verknüpften Kettenreaktionen kommt.

In dieser Feststellung spiegelt sich, für einen Spezialfall gesehen, das wider, was ganz allgemein von den Arbeiten Bodensteins auf dem weiten Feld der Kinetik gasförmiger Umsetzungen, vor allem auch der Dunkelreaktionen, gesagt

werden kann: mit sicherem Forscherinstinkt wurden in den ersten Untersuchungen die wesentlichen Grundzüge dieses großen, bis dahin nur dürftig bearbeiteten Gebietes erkannt und weiterhin in zäher, vor eigener Kritik nicht scheuernder Arbeit ein reiches experimentelles Material zusammengetragen, welches jene ersten intuitiven Betrachtungen bewiesen und nach jeder Richtung hin verfeinert hat.

So kommt es, daß Bodenstein, welcher die physikalisch-chemische Erforschung des dynamischen Geschehens bei Gasreaktionen auf eine breite Basis gestellt und die heute noch ausgeübten experimentellen Methoden dieser Forschungsrichtung entwickelt hat, mit seinen Arbeiten und denen seiner Schule unter den Erforschern der Gaskinetik bis in die jüngste Zeit hinein an der Spitze marschiert.

Die Größe und Dauerhaftigkeit dieser Erfolge ist nicht zum geringsten Teil begründet in der experimentellen Kunst und vorbildlichen Exaktheit, mit der Bodenstein bei seinen Untersuchungen vorgegangen