

## Die Entwicklung der Reaktionskinetik unter besonderer Berücksichtigung der homogenen Gasreaktionen<sup>1)</sup>

Max Bodenstein zum 70. Geburtstag

Die Reaktionskinetik ist bekanntlich die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit. Ihre Aufgabe ist es, die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in funktionelle Beziehung zu den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zu setzen, also eine Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen. Obwohl, rein definitionsgemäß gesehen, dieser Aufgabenkreis stets der gleiche geblieben ist, so hat sich doch die Problemstellung der Kinetik entsprechend dem großen Aufschwung, den die theoretische Physik in den letzten Jahrzehnten erlebt hat, in dieser Zeit in weitgehendem Maße verschoben, erweitert und vertieft.

Sicherlich ist es auch heute noch das Ziel, die Reaktionsgeschwindigkeit formelmäßig mit den Konzentrationen der miteinander reagierenden Moleküle oder Atome zu verbinden. Aber während man sich noch vor etwa 50 Jahren mit der Aufstellung formaler Beziehungen begnügte, handelt es sich heute darum, alle in den Geschwindigkeitsgleichungen auftretenden Größen nicht nur zahlenmäßig festzulegen, sondern auch ihren physikalischen Sinn zu ergründen. Das Ziel ist die quantitative Vorausberechnung der in Frage stehenden Größen aus den molekularen bzw. atomaren Eigenschaften der Reaktionspartner.

Es ist verständlich, daß dieses Ziel nur erreicht werden kann, wenn das Wesen der chemischen Reaktion weitgehend ergründet ist und eine quantitative Theorie der chemischen Reaktion vorliegt. Die Reaktionskinetik und die Theorie chemischer Reaktionen sind somit untrennbar miteinander verknüpft.

Die Theorie der Gasreaktionen ist nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt. So mit soll der 70. Geburtstag von Max Bodenstein, dessen grundlegende Arbeiten für die Entwicklung der modernen Reaktionskinetik von entscheidender Bedeutung waren, uns ein Anlaß sein, die Entwicklung dieses Zweiges der Wissenschaft in kurzen Zügen darzustellen. Es wird hierbei vorwiegend auf die Kinetik homogener Gasreaktionen, und zwar im wesentlichen auf ihre Entwicklung in Deutschland, Bezug genommen. Die Flüssigkeitsreaktionen und die heterogenen Reaktionen werden nur kurz gestreift.

Max Bodenstein, der als Sohn des Brauereibesitzers Franz Bodenstein am 15. Juli 1871 in Magdeburg geboren wurde, begann im Sommersemester 1889 an der Universität Heidelberg mit dem Studium der Chemie. Er promovierte, nachdem er einige Semester bei Fresenius in Wiesbaden gearbeitet hatte, an der gleichen Universität mit einer unter Leitung von Victor Meyer durchgeführten Dissertation „Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze“ im Jahre 1893 zum Doktor der Naturwissenschaften.

Nach kurzer Tätigkeit in den Laboratorien von Karl Liebermann und W. Nernst und nach Ableistung seiner militärischen Dienstpflicht kehrte er nach Heidelberg zurück. Er widmete sich

auch weiterhin vorwiegend dem Studium kinetischer und thermodynamischer Probleme. In diese Zeit fallen insbes. die wichtigen Arbeiten über die Bildung und den Zerfall des Jodwasserstoffs, die Bildung und Zersetzung des Selenwasserstoffs, die Bildung des Schwefelwasserstoffs und die allmähliche Vereinigung von Knallgas. In seiner im Jahre 1899 bei der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Heidelberg eingereichten Habilitationsschrift „Gasreaktionen in der chemischen Kinetik“ werden die genannten Reaktionen einer ausführlichen Behandlung unterzogen und eine allgemeine kritische Zusammenstellung der bisher vorliegenden Auschauungen über die Kinetik chemischer Reaktionen wie auch der Gleichgewichtslehre gegeben.

Im darauffolgenden Jahr habilitierte er sich, einer Aufforderung W. Ostwalds folgend, an die Universität Leipzig um. In die Leipziger

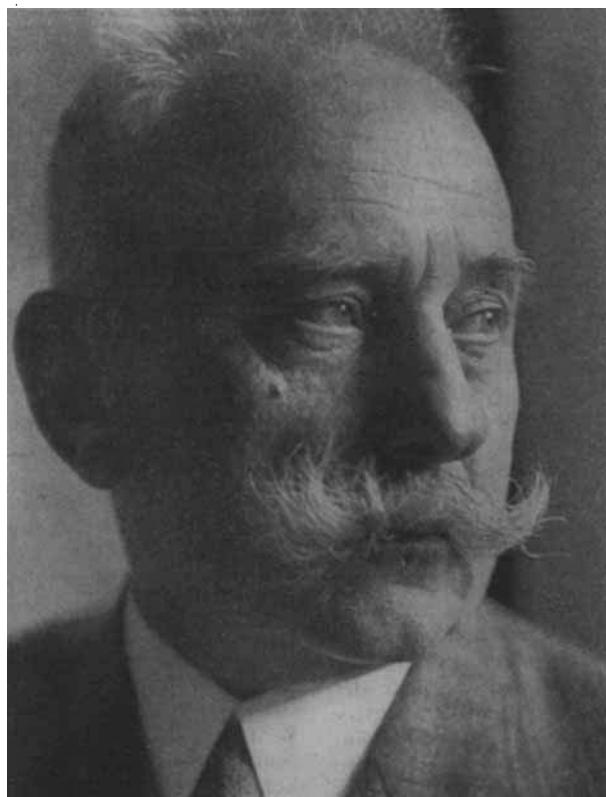
Zeit fällt eine größere Gruppe von Arbeiten, in denen er sich insbes. mit der Theorie und dem Verlauf katalytischer Reaktionen befaßt. Erwähnt seien nur, abgesehen von Arbeiten allgemeineren Inhalts, die Untersuchungen über die Knallgas-katalyse am Platin, den Zerfall des Antimonwasserstoffs, die Kinetik der Kontaktswefelsäure und die Katalyse der Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff an Kiesel säure.

Im Jahre 1906 siedelte Bodenstein als Extra-Ordinarius und Abteilungsvorsteher in das Nernstsche Institut nach Berlin über. Hier entstand die erste Arbeit über die Kinetik der thermischen Bromwasserstoffbildung. Bereits im Jahre 1908 ist Bodenstein Ordinarius und Leiter des Physikalisch-Chemischen Institutes der Technischen Hochschule Hannover, wo er bis zum Jahre 1923 verbleibt. In dieser Zeit wird eine große Anzahl von Arbeiten aus dem gesamten Gebiet der Kinetik durchgeführt. Hingewiesen sei vor allem auf die Abhandlungen über den katalytischen Verlauf der  $\text{SO}_3$ -Bildung, den Zerfall des Phosgens, die Dissoziation des Joddampfes, auf die Gruppe von Arbeiten über die Photochemie des Chlorknallgases und die Bildung und den Zerfall der Stickoxide, ferner auf Arbeiten allgemeinen Inhalts über die Kinetik

thermischer und photochemischer Reaktionen.

1923 folgte Bodenstein einem Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Berlin, den er bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1936 inne hatte. In diese Zeit fallen zahlreiche Untersuchungen, die sich vorwiegend mit der Kinetik von Kettenreaktionen thermischer und photochemischer Art befassen. Besonders erwähnt werden sollen hier die Arbeiten über die photochemische Bildung des Bromwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs, die photochemische Bildung und den Zerfall des Phosgens, die Oxydation des Acetaldehyds, den Einfluß von Wasserspuren auf das Zustandekommen chemischer Reaktionen, den Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung, den Mechanismus der Reaktionen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff, Chlor und Brom und das Gleichgewicht der Reaktion zwischen Zinkoxyd und Kohlenoxyd.

Nach seiner Emeritierung setzte Bodenstein seine Forschungstätigkeit fort, und auch seine akademische Lehrtätigkeit erfuhr nur für 3 Jahre eine Unterbrechung. Im Jahre 1939 übernahm er nach der Einberufung des derzeitigen Lehrstuhlinhabers zur Wehrmacht wieder die Geschäfte des Berliner Lehrstuhls, die er auch heute wahrnimmt. Seine Forschungsarbeiten betrafen in den letzten fünf Jahren die Bildung von Fluorwasserstoff und in einer Folge von drei größeren Arbeiten die abschließende Deutung von Einzelheiten der Chlorknallgasreaktion. Die früher begonnenen



Bildstelle des VDOH

Phot: Retzlaff

<sup>1)</sup> Der Beitrag macht keinen Anspruch darauf, das Thema erschöpfend zu behandeln, es muß hier auf die Lehrbücher der chemischen Kinetik hingewiesen werden. H. J. Schumacher: Chemische Gasreaktionen, Steinkopff, Dresden 1938; W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer, Berlin 1939; L. S. Kassel: Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, New York 1932; N. Semenoff: Chem. Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935; C. N. Hinshelwood: Chem. Change in Gaseous Systems, 4. Auflage, Oxford 1940.

Untersuchungen über die Ammoniakoxydation und über die Phosgenbildung wurden fortgesetzt. Als neues Forschungsgebiet kam die Problematik des latenten Bildes in der Photographie hinzu.

Bodenstein ist Ehrendoktor der T. H. Hannover und der Universität Princeton, Inhaber der Bunsen-Medaille, der Karlsmarsch-Gedenkmünze der Hannoverschen Hochschul-Gemeinschaft und der Pozmány-Gedenkmünze der Königlich-Ungarischen Universität in Budapest, Mitglied mehrerer Akademien und Ehrenmitglied vieler gelernter Gesellschaften.

Die ersten kinetischen Arbeiten, die noch zum Teil in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts durchgeführt wurden — es seien hier nur die Untersuchungen von L. Wilhelmy<sup>2)</sup> erwähnt —, befassen sich in ihrer überwiegenden Mehrzahl mit in Lösung verlaufenden Reaktionen. Es ist dies einmal darin begründet, daß sich die damalige Chemie im wesentlichen in flüssiger Phase abspielte und der Erforschung dieses Zustandes dementsprechend auch das meiste Interesse entgegengebracht wurde. Zum anderen liegt es aber auch daran, daß die wenigen Gasreaktionen, die genauer untersucht worden waren, bei dem damaligen Stand der Kenntnisse (aus uns heute durchaus verständlichen Gründen) für kinetische Untersuchungen denkbar ungeeignet waren. Es soll hier nur an die Arbeiten über die photochemische Bildung des Chlorknallgases<sup>3)</sup>, die Wasserbildung aus den Elementen<sup>4)</sup>, die Oxydation des Phosphors<sup>4)</sup> und den Aminoniakzerfall<sup>4)</sup> erinnert werden. Es handelt sich hier durchweg um Reaktionen, deren Geschwindigkeit, wie auch bereits damals erkannt wurde, durch Spuren zahlreicher Fremdstoffe wie auch durch die Form und Art der Gefäßwände in maßgebender Weise beeinflußt wird. Es war also zunächst nicht möglich, aus den bei den kinetischen Untersuchungen dieser Reaktionen gewonnenen Ergebnissen, die zudem nur schlecht reproduzierbar waren, tiefer gehende allgemein gültige Schlüsse zu ziehen. Auch die etwas später untersuchten Zerfallsreaktionen des Arsen<sup>-5)</sup>, Phosphor<sup>-6)</sup>, Selen<sup>-7)</sup> und Antimonwasserstoffs<sup>8)</sup> waren wegen ihres stark heterogenen Charakters kaum geeignet, die Entwicklung der Kinetik homogener Reaktionen weiter voranzutreiben. Einen ausgezeichneten Bericht über den Stand der Anschauungen gegen Ende des letzten Jahrhunderts lieferte Van 't Hoff in seinem Werk *Études de dynamique chimique*, das im Jahre 1884 in der 1. Auflage erschien. Er gab hierin nicht nur eine umfassende kritische Zusammenstellung des bereits vorliegenden experimentellen Materials, sondern unterzog auch die verschiedenen theoretischen Ansätze einer kritischen Prüfung und versuchte, die Vielheit der vorhandenen experimentellen Befunde unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen und zu deuten.

Van 't Hoff teilte die Reaktionen bereits nach ihrer Molekularität in uni-, bi-, tri- und höhermolekulare Reaktionen ein und machte die Feststellung, daß höhermolekulare Reaktionen offenbar nicht vorkommen, daß sich vielmehr der Ablauf von Reaktionen, bei denen man auf Grund der Bruttogleichung eine hohe Molekularität erwarten sollte, über einfache Stufen vollzieht. Er diskutierte auch die verschiedenen Einwirkungsmöglichkeiten des Lösungsmittels auf eine Reaktion und beschäftigte sich eingehend mit dem Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Es gelang ihm schließlich, die nach ihm benannte Gleichung:

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

aufzustellen und hieraus für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten eine Gleichung der Form:

$\ln k = \frac{A}{T^2} + B$  abzuleiten. Hierin bedeuten bekanntlich  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion,  $K$  die Gleichgewichtskonstante und  $Q$  die Wärmefreiheit der Reaktion. Es gelang ihm jedoch nicht, über die Konstanten  $A$  und  $B$  bestimmte Aussagen zu machen.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntnis vom Ablauf bimolekularer Reaktionen wurde erst von S. Arrhenius<sup>9)</sup>

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. **81**, 413, 499 [1850].

<sup>3)</sup> R. Bunsen u. H. Roscoe, ebenda **100**, 495ff. [1857].

<sup>4)</sup> Siehe J. Van 't Hoff: *Études de dynamique chimique*, Amsterdam **1884**, S. 36ff.

<sup>5)</sup> J. Van 't Hoff, I. c. S. 83.

<sup>6)</sup> D. M. Kooij, Z. physik. Chem. **12**, 155 [1893].

<sup>7)</sup> M. Bodenstein, ebenda **29**, 429 [1899].

<sup>8)</sup> Abschlußarbeit: A. Stock u. M. Bodenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 570 [1907].

<sup>9)</sup> Z. physik. Chem. **4**, 226 [1899].

erreicht, der klar erkannte, daß nur eine besonders aktive Form der Moleküle, deren Konzentration temperaturabhängig ist, zur Reaktion gelangen kann.

Der Begriff der Aktivierungsenergie wurde erstmalig, wenn auch noch nicht in der präzisen Form, wie wir ihn heute anzuwenden gewohnt sind, von M. Trautz eingeführt<sup>10)</sup>. In diesem Zusammenhang müssen auch Namen wie F. Krüger<sup>11)</sup>, R. Marcellin<sup>12)</sup>, G. Perrin<sup>13)</sup> und W. C. Mc. Lewis<sup>14)</sup> erwähnt werden. Näher präzisiert und mit Hilfe der kinetischen Theorie formelmäßig dargestellt wurde der Vorgang der bimolekularen Reaktion durch K. F. Herzfeld<sup>15)</sup>. Schließlich wurden von R. C. Tolman<sup>16)</sup> in mathematisch exakter Weise die verschiedenen Möglichkeiten, die Aktivierungsenergie zu definieren, angegeben.

Der entscheidende Wendepunkt, von dem aus eine schnelle Entwicklung unserer Anschauungen vom Wesen und Mechanismus der chemischen Reaktion einsetzte, trat ein, als durch die exakten Untersuchungen einer Anzahl homogener Gasreaktionen die experimentellen Grundlagen geschaffen wurden, an denen die Theorie entwickelt und geprüft werden konnte. Diese, vom jetzigen Standpunkt aus gesehen, geradezu klassischen Arbeiten wurden zum großen Teil von Max Bodenstein durchgeführt. Hier müssen zunächst die Arbeiten über die Bildung und den Zerfall des Jodwasserstoffs<sup>17)</sup> genannt werden, in denen zum ersten Male die Geschwindigkeiten homogener, bimolekularer Gasreaktionen über einen großen Temperaturbereich, nämlich von 283—508°, also über ein Intervall von 225°, mit der größtmöglichen Genauigkeit gemessen wurden.

Die genannten Reaktionen sind zusammen mit dem ebenfalls von Bodenstein<sup>18)</sup> untersuchten Zerfall des Stickstoffdioxyds in Stickoxyd und Sauerstoff überhaupt die einzigen bekannten einfachen bimolekularen Reaktionen zwischen Molekülen, die homogen und ohne Nebenreaktion verlaufen, vom Typus  $A + B = C + D$ .

An ihnen konnte gezeigt werden, daß sich die Geschwindigkeitskonstante dieses Reaktionstyps durch den einfachen Ausdruck  $\alpha \cdot Z \cdot e^{-q/RT}$  darstellen läßt, worin  $q$  die Aktivierungswärme,  $Z$  die Anzahl der Zweierstöße zwischen den reagierenden Molekülen und  $\alpha$  der sterische Faktor ist;  $\alpha$  liegt für den genannten Reaktionstyp i. allg. zwischen 1 und 0,1.

Aus der Gültigkeit der einfachen Formel, deren Anwendungsbereich sich auch auf alle anderen Typen bimolekularer Reaktionen ausdehnt, vorausgesetzt, daß sie zur Bildung von zwei oder mehr Produkten führen, konnte geschlossen werden, daß die Atomzahl der reagierenden Moleküle, d. h. die Anzahl der zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflußt. Beispiele hierfür wurden vor allem von Bodenstein und seinen Schülern<sup>19)</sup> in großer Zahl durch die genaue Analyse von Kettenreaktionen, deren Mechanismus nicht nur festgelegt, sondern bei denen auch die Größe der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien der Teilreaktionen genauestens zahlenmäßig bestimmt wurde, gegeben.

Bodenstein und seinen Schülern gelang es auch, bei Untersuchungen der genannten Art die Geschwindigkeitskonstanten einer Anzahl von Austauschreaktionen — d. s. bimolekulare Reaktionen vom Typ  $A + BC = AB + C$ , also solche zwischen einem Atom und einem Molekül, bei denen ein Atom ausgetauscht wird — über einen größeren Temperaturbereich genauer festzulegen. Es konnte hierbei gezeigt werden, daß zwar die Aktivierungsenergien derartiger Reaktionen durchweg erheblich kleiner sind als die von Reaktionen zwischen Molekülen, daß sie aber keineswegs Null sein müssen. Auch die Austauschreaktionen verlaufen im allgemeinen nicht „träglich“.

<sup>10)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **15**, 692 [1909] u. spätere Arbeiten.

<sup>11)</sup> Göttinger Nachr. **1908**, 318.

<sup>12)</sup> Ann. Physique **3**, 120 [1915].

<sup>13)</sup> Ebenda **11**, 5 [1919].

<sup>14)</sup> J. chem. Soc. [London] **111**, 389, 457, 1086 [1917] und spätere Abhandlungen.

<sup>15)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **25**, 301 [1919].

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **47**, 2652 [1925].

<sup>17)</sup> M. Bodenstein u. V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1146, 2603 [1893]. M. Bodenstein, Z. physik. Chem. **13**, 56 [1894]; **22**, 1 [1897]; **29**, 147 [1899].

<sup>18)</sup> M. Bodenstein u. Ramstetter, Z. physik. Chem. **100**, 106 [1917].

<sup>19)</sup> Z. B. M. Bodenstein u. H. Lüttemeyer, ebenda **114**, 208 [1925]; M. Bodenstein, W. Brenschede u. H. J. Schumacher, ebenda, Abt. B **40**, 121 [1938]; M. Bodenstein, ebenda **48**, 239, 268 [1941]; H. J. Schumacher, diese Ztschr. **49**, 613 [1936], **53**, 501 [1940].

Weitere Beispiele in den Lehrbüchern der Kinetik, z. B. H. J. Schumacher, I. c., S. 414ff.

Besonders erwähnt werden müssen hier die systematischen Untersuchungen von Beutler, Polanyi und Mitarbeitern<sup>20</sup>), die in den Jahren nach 1927 das Gebiet experimentell und theoretisch erschöpfend behandelt haben.

Mit dem Anwachsen unserer Kenntnisse über die Natur der chemischen Kräfte und das Wesen der chemischen Bindung gelang es schließlich, mehr und mehr an den Kern der Theorie der bimolekularen Reaktionen, nämlich das Problem der Aktivierungsenergie heranzukommen. Auf Grund der Arbeiten von Heitler, London, Polanyi, Wigner, Eyring, Rice, Bawn u. a. gelang es, nicht nur über den eigentlichen Verlauf der Reaktion, d. h. über die Vorgänge bei der Annäherung der die Reaktion eingehenden Moleküle oder Atome aneinander, bestimmte Vorstellungen zu entwickeln, sondern auch Methoden auszuarbeiten, mit Hilfe derer es zumindest im Prinzip möglich war, Aussagen über die Größe der Aktivierungsenergie zu machen<sup>21</sup>.

Wir wollen hiermit die bimolekularen Reaktionen, die bekanntlich den weitaus größten Teil der gesamten Gasreaktionen, wenn auch nicht in der Form einfacher, so doch als Teilreaktionen in Folge- und Kettenreaktionen, ausmachen, verlassen und uns dem zweiten wichtigen Typus der einfachen Reaktionen, den unimolekularen Reaktionen, zuwenden.

Die Theorie dieser Reaktionen kann lange nicht über die ersten formalen Ansätze hinaus, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil jede experimentelle Unterlage fehlte.

Die älteste bekannte homogene Gasreaktion, die unimolekularen Verlauf zeigte, ist der Zerfall des Stickstoffpentoxids, der um das Jahr 1920 und später insbesondere von Daniels u. Mitarbeitern<sup>22</sup>) genauer untersucht wurde.

Zunächst war es die Frage nach der Herkunft der Aktivierungsenergie, die geklärt werden mußte. Hier standen sich die Stoß- und die Strahlungstheorie gegenüber. Nach der Strahlungstheorie, die in allgemeiner Form von J. Perrin<sup>23</sup>), M. Trautz<sup>24</sup>) und W. C. Mc Lewis<sup>25</sup>) aufgestellt war, sollten die Moleküle die Aktivierungsenergie aus der Hohlräumstrahlung, also durch Absorption von Ultrarotstrahlung empfangen, während sie nach der „Stoßtheorie“ ihre Aktivierung durch Stöße der Moleküle untereinander, also durch bimolekulare Prozesse, erhalten sollten.

Gegen die Strahlungstheorie ließ sich eine Anzahl schwerwiegender Einwände theoretischer und experimenteller Natur anführen. So konnte vor allem gezeigt werden, daß zahlreiche Moleküle in dem Wellenlängengebiet, das der Aktivierungsenergie entsprach, keine oder nur schwache Absorptionsbanden besaßen, und schließlich konnte sogar der direkte Nachweis erbracht werden, daß die chemische Aktivität der Moleküle nach Absorption der entsprechenden Strahlung nicht wesentlich gesteigert wurde. Andererseits gelang es zunächst nicht, die Richtigkeit der Stoßtheorie experimentell nachzuweisen; denn deren Hauptforderung, daß die Geschwindigkeit einer unimolekularen Reaktion unterhalb eines gewissen Druckes durch eine Gleichung 2. Ordnung dargestellt werden müsse, war beim N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obwohl sein Zerfall bis herab zu Gesamtdrucken von Bruchteilen eines Millimeter Hg gemessen war, nicht erfüllt. Aus dieser Schwierigkeit halfen neuere Arbeiten von Hinshelwood, dem es in den Jahren nach 1924 gelang, eine Anzahl homogener Zerfallsreaktionen vorwiegend organischer Moleküle aufzufinden, deren Geschwindigkeitskonstante bei sinkenden Drucken die gesuchte Druckabhängigkeit zeigte<sup>26</sup>.

Hinshelwood und Lindemann waren es auch, die die zunächst unverständlich hohe Zerfallsgeschwindigkeit unimolekulärer Reaktionen zu erklären vermochten, indem sie nämlich die inneren Freiheitsgrade zur Energielieferung mit heranzogen. Die Theorie von Hinshelwood und Lindemann,

<sup>20</sup>) H. Beutler u. M. Polanyi, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 3 [1928]; M. Polanyi: Atom. Reactions, London 1932, und zahlreiche Arbeiten in der Z. physik. Chem. und Trans. Faraday Soc.

<sup>21</sup>) Die Entwicklung dieses Gebietes ist nahezu vollständig von amerikanischen und englischen Physikern durchgeführt worden. Eine vollständige Übersicht befindet sich bei H. J. Schumacher, i. c.; siehe auch die Angaben auf S. 333 dieses Artikels.

<sup>22</sup>) F. Daniels u. E. A. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **43**, 55, 72 [1921]; zusammenfassende Darstellung bei F. Daniels, Chem. Reviews **5**, 39 [1928].

<sup>23</sup>) L. c., Trans. Faraday Soc. **17**, 1524 [1922].

<sup>24</sup>) Z. anorg. allg. Chem. **102**, 81 [1919].

<sup>25</sup>) J. chem. Soc. [London] **113**, 471 [1918].

<sup>26</sup>) Eine eingehende Behandlung dieses Problems findet sich bei H. J. Schumacher, i. c. S. 45 ff.

nach der jedes aktivierte Molekül, sobald nur seine innere Energie einen gewissen Grenzwert überschritten hat, mit einer von der Überschußenergie unabhängigen, konstanten Wahrscheinlichkeit zerfallen soll, vermag den genauen Verlauf der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten jedoch nicht wiederzugeben. Dies gelang in den darauffolgenden Jahren Kassel und Rice u. Ramsperger<sup>27</sup>), die in einer Reihe von Arbeiten, sowohl auf klassischem als auch auf quantentheoretischem Wege, Formeln abzuleiten vermochten, die allen experimentellen Befunden gerecht wurden.

Sie gingen davon aus, daß nicht alle Moleküle, deren innere Energie eine gewisse Grenze überschritten hatte, die gleiche Reaktionswahrscheinlichkeit besaßen, daß vielmehr eine gewisse Mindestenergie an einer bestimmten Stelle (Bindung) lokalisiert sein müsse, damit Reaktion eintreten kann. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges ist naturgemäß von der Höhe der Überschußenergie über die kritische Grenzenergie abhängig.

Erwähnt muß noch werden, daß die Anzahl der Freiheitsgrade, die in den Formeln auftritt, keineswegs immer mit der Gesamtzahl der angeregten Freiheitsgrade übereinstimmt. Im allgemeinen ist sie erheblich kleiner, und es kommt sogar vor, daß ihre Zahl bei vielatomigen Molekülen geringer ist als bei solchen mit einer niederen Atomzahl. Es ist dies offenbar dadurch bedingt, daß der Energiewanderung innerhalb des Moleküls bisweilen Schranken gesetzt sind, die nicht oder nur schwer durchschritten werden können. Man muß dementsprechend die Anzahl der Freiheitsgrade, die für die Energielieferung in Betracht kommen, experimentell bestimmen. Desgl. ist die einzige Möglichkeit, die Größe der Aktivierungsenergie zu erfahren, ihre experimentelle Bestimmung. Kennt man aber die genannten Größen, so kann mit Hilfe der von Kassel und Rice abgeleiteten Formeln der gesamte Druckverlauf der Konstanten quantitativ dargestellt werden.

Im Jahre 1930 gelang es gleichzeitig H. J. Schumacher u. G. Sprenger<sup>28</sup>) und H. C. Ramsperger u. R. Tolman<sup>29</sup>), den letzten „Schönheitsfehler“ der Theorie zu beseitigen und den Nachweis zu erbringen, daß die Geschwindigkeitskonstante des N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zerfalls ebenfalls, wenn auch erst bei Drucken unterhalb von 0,01 mm Hg, deutlich abzusinken beginnt.

In den Jahren zwischen 1930 und 1940 hat sich das experimentelle Material über den Ablauf unimolekularer Reaktionen stark vermehrt. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß sich herausstellte, daß zahlreiche der besonders von Hinshelwood untersuchten organischen Verbindungen, für die man zunächst einen einfachen Zerfallsmechanismus angenommen hatte, zur primären Radikalbildung fähig waren und so zumindest teilweise über einen Kettenmechanismus zerfielen. Andere Verbindungstypen, wie insbesondere die verschiedenen Aldehyde, zeigten innerhalb des einzelnen Moleküls verschiedene Zerfallsmöglichkeiten. Durch die angegebenen Erscheinungen wurde die Kinetik der einzelnen Reaktionen natürlich kompliziert. Es ist jedoch gelungen, die genannten Vorgänge auf Grund der bekannten theoretischen Anschauungen zu deuten und zu verstehen.

Bemerkt soll noch werden, daß es Schumacher<sup>30</sup>) gelang, eine Anzahl einfacher anorganischer Verbindungen, wie das NO<sub>2</sub>Cl, F<sub>2</sub>O und F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aufzufinden, die entsprechend ihrem einfachen Bau bereits bei hohem Druck Zerfall nach der zweiten Ordnung zeigten und sich dementsprechend besonders gut für das Studium der Energieübertragung durch Fremdgase eigneten. In diesem Zusammenhang seiu auch die Arbeiten M. Volmers über den N<sub>2</sub>O-Zerfall erwähnt. Durch alle diese Arbeiten wurden die Kenntnisse über die unimolekularen Reaktionen abgerundet und vervollständigt.

Von den Arbeiten, die sich mit dem eigentlichen Zerfallsmechanismus und mit der Deutung des temperaturunabhängigen Faktors, der Aktionskonstante A, die in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Werte zwischen 10<sup>12</sup> und 10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup> annimmt, befassen, sei nur auf die von M. Polanyi u. E. Wigner<sup>31</sup>)

<sup>27</sup>) L. S. Kassel, J. physik. Chem. **32**, 225 [1928]; O. K. Rice u. H. C. Ramsperger, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 [1927], **50**, 617 [1928]; zusammenfassende Darstellung bei L. S. Kassel, Lehrbuch I. c.

<sup>28</sup>) Proc. nat. Acad. Sci. USA **16**, 129 [1930].

<sup>29</sup>) Ebenda **16**, 6 [1930].

<sup>30</sup>) H. J. Schumacher u. G. Sprenger, Z. physik. Chem., Abt. B **12**, 115 [1931]; H. J. Schumacher u. W. Koblitz, ebenda **25**, 283 [1934]; H. J. Schumacher u. P. Frisch, ebenda **37**, 1, 18 [1937].

<sup>31</sup>) Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 439 [1928].

und G. Herzberg<sup>32)</sup> hingewiesen. Die ersteren behandeln den adiabatischen Zerfall eines Kettenmoleküls von großer Länge, dessen einzelne Glieder durch gleich starke Kräfte untereinander verbunden sind. Der Zerfall soll dann zustande kommen, wenn die Energie durch Überlagerung von Schwingungen an einer Stelle die kritische Grenze überschritten hat. Man erhält auf diese Weise A-Werte der angegebenen Größenordnung. Die bisweilen auftretenden kleineren A-Werte, z. B. bei dem von Volmer untersuchten N<sub>2</sub>O-Zerfall, können durch diese Theorie naturgemäß nicht erklärt werden.

Herzberg deutet den nichtadiabatischen Zerfall durch einen Prozeß, der dem der Prädissoziation durch Licht angeregter Moleküle ähnlich ist. Zu kleinen A-Werten (z. B. beim N<sub>2</sub>O) können dann durch Übergangsverbote zwischen den beiden Zuständen gedeutet werden<sup>33)</sup>.

Gasreaktionen, deren Geschwindigkeitsgleichung von der dritten Ordnung ist, waren lange Zeit nicht bekannt. Auch hier war es Bodenstein<sup>34)</sup>, der in der Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxyd als erster eine solche Reaktion auffand und über einen großen Temperaturbereich (von -130 bis +390°) untersuchte. Von besonderem Interesse war der negative Temperaturkoeffizient der genannten Reaktion.

Bodenstein glaubte im Gegensatz zu manchen anderen Forschern, wie z. B. Trautz, in der NO<sub>2</sub>-Bildung eine wahre, einfache trimolekulare Reaktion sehen zu müssen. Er konnte auch nachweisen, daß die Anzahl der Dreierstöße hinreichend groß war, um die Reaktion zu erklären. Dagegen bereitete die Deutung des negativen Temperaturkoeffizienten Schwierigkeiten. Von L. S. Kassel<sup>35)</sup>, der die Anzahl der Dreierstöße realer Gase genauer berechnete, konnte jedoch gezeigt werden, daß bei einer trimolekularen Reaktion gegebenenfalls auch ein schwach negativer Temperaturkoeffizient auftreten kann.

In neuester Zeit konnte nun Bodenstein<sup>36)</sup> zeigen, daß die NO<sub>2</sub>-Bildung, wie auch die ebenfalls nach der dritten Ordnung verlaufende NOBr- und NOCl-Bildung über ein vorgelagertes 2NO ⇌ (NO)<sub>2</sub>-Gleichgewicht laufen. Hierdurch ließ sich natürlich auch der negative Temperaturkoeffizient ohne Schwierigkeit erklären.

Es gibt zwar noch einige andere Reaktionen, deren Geschwindigkeitsgleichung von der dritten Ordnung ist, aber mit Sicherheit ist kein Beispiel bekannt, in dem drei Moleküle in einem Zusammenstoß zwei oder mehr neue Moleküle bilden. Dreierstoßreaktionen, d. s. solche, bei denen ein Stoßpartner chemisch unverändert bleibt und lediglich die Rolle des Energiespeichers übernimmt, sind dagegen in größerer Zahl bekannt. Hierher gehören in erster Linie die Reaktionsreaktionen.

Schon K. F. Herzfeld<sup>37)</sup> konnte auf Grund klassischer Überlegungen zeigen, daß Atome nicht im Zweierstoß zur Bildung stabiler Moleküle fähig sind. Von M. Born u. J. Franck<sup>38)</sup> wurde dann wenige Jahre später die quantentheoretische Behandlung des Problems durchgeführt mit dem Ergebnis, daß unter den üblichen Versuchsbedingungen Atomrekombinationen im Dreierstoß erfolgen müssen.

Auf Grund experimenteller Erfahrungen und theoretischer Überlegungen gewann man jedoch bald die Erkenntnis, daß diese einschränkende Bestimmung für die Molekülbildung im Zweierstoß in der angegebenen strengen Form nur für Atome gilt. Mit zunehmender Atomzahl der Reaktionspartner wächst infolge der größeren Zahl der Freiheitsgrade die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das primär gebildete Quasimolekül die Energie innerhalb des eigenen Komplexes unterbringen kann, stark an. So kommt es, daß die Geschwindigkeit von Assoziationsreaktionen 'großer' Moleküle durchweg nach der 2. Ordnung erfolgt.

Das erste Beispiel für eine Dreierstoßreaktion wurde von Bodenstein<sup>39)</sup> aufgefunden, der bei der quantitativen Berechnung der Konstanten der zur HBr-Bildung führenden Teilreaktionen feststellte, daß bei einem Gesamtdruck von

1 at nur etwa jeder 800. Zweierstoß zwischen Brom-Atomen zur Molekülbildung führt.

In den folgenden Jahren wurden von verschiedenen Seiten die Geschwindigkeiten einer Anzahl von Atomreaktionen, und zwar insbesondere auch in Abhängigkeit von der Art und Molekülgröße des Dreierstoßpartners, genauer untersucht. Es sei hier nur die Arbeiten von W. Steiner u. F. Wicke<sup>40)</sup> über die H-Atom- und die von W. Jost<sup>41)</sup> über die Bromatom-Rekombination, die beide im Bodensteinischen Institut durchgeführt wurden, und ferner die Arbeiten von E. Rabinowitsch<sup>42)</sup> über die Brom- und Jodatom-Reaktionsgeschwindigkeit erwähnt.

Nachdem wir bisher die wichtigsten Typen der einfachen Reaktionen behandelt haben, wollen wir uns nun den Kettenreaktionen zuwenden.

Schon Van't Hoff<sup>43)</sup> und W. Ostwald<sup>44)</sup> war das Vorkommen zusammengesetzter Reaktionen bekannt. Der Begriff der Kettenreaktion war ihnen jedoch noch fremd. Auch Bodenstein<sup>45)</sup>, der im Jahre 1906 die thermische Bromwasserstoffbildung — die, wie wir seit 20 Jahren wissen, eine typische Kettenreaktion ist — kinetisch untersuchte und hierbei auch das sie beherrschende Geschwindigkeitsgesetz auffand, konnte zunächst den Mechanismus der Reaktion nicht aufstellen.

Es ist hier zu betonen, daß mit den damaligen Vorstellungen über den Ablauf chemischer Reaktionen auch kaum die Möglichkeit bestand, von Beobachtungen an thermischen Reaktionen ausgehend, das Prinzip der Reaktionskette aufzufinden. Hierfür sind Untersuchungen photochemischer Reaktionen viel geeigneter. So gelang es auch Bodenstein<sup>46)</sup> im Jahre 1913 bei einer kritischen Betrachtung der Quantenausbeuten der damals bekannten Lichtreaktionen, das Wesen der Kettenreaktion zu erkennen. Er fand nämlich, daß das Äquivalenzgesetz, formal auf den chemischen Umsatz angewendet, bei zahlreichen Reaktionen versagte, und daß es eine Anzahl von Reaktionen gab, bei denen die Zahl der umgesetzten Moleküle die Zahl der absorbierten Quanten um einige Größenordnungen übertraf. Dieser experimentelle Befund konnte offenbar nur durch das Auftreten geschlossener Reaktionszyklen, bei denen jeweils mindestens ein Reaktionsprodukt gebildet wird, ge deutezt werden.

Die Einführung des Begriffes der Reaktionskette in die chemische Kinetik sollte für ihre weitere Entwicklung von fundamentaler Bedeutung sein. Es zeigte sich nämlich alsbald, daß die Mehrzahl aller, insbesondere auch der technisch wichtigen Reaktionen zu diesem Reaktionstyp gehört.

Die weitere Entwicklung der Theorie der Kettenreaktionen ist insbesondere mit den Namen Bodenstein, Hinshelwood und Semenoff eng verknüpft.

Bodenstein, dem wir eine einfache Methode zur Berechnung der Kettenreaktionen verdanken, beschäftigte sich vorwiegend mit den stationären Ketten. Er hat sich bis in die neueste Zeit mit großem Erfolg dem Studium thermischer und photochemischer Kettenreaktionen gewidmet und den Mechanismus einer großen Zahl wissenschaftlich und technisch wichtiger Reaktionen aufgeklärt. Es sei hier nur auf die klassischen Arbeiten über die thermische und photochemische Bromwasserstoffbildung, die Bildung und den Zerfall des Phosgens, die Bildung des Chlorwasserstoffs, die Ammoniakoxydation und die Aldehydoxydation hingewiesen.

Wie schon eingangs erwähnt, gelang es hierbei einerseits, neue Reaktionstypen, wie z. B. die Dreierstoß-Rekombination der Atome, aufzufinden und andererseits, unsere Kenntnisse über den Ablauf von Atom- und Radikalreaktionen zu vermehren und die kinetischen Ansätze einer scharfen Prüfung zu unterziehen. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß eine neuartige Versuchs- und Meßtechnik entwickelt wurde, die für den Erfolg späterer Arbeiten von maßgebender Bedeutung war.

Neben Bodenstein waren es in Deutschland insbesondere seine Schüler H. J. Schumacher u. W. Jost, die sich auf den

<sup>32)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **17**, 68 [1932].

<sup>33)</sup> Näheres bei H. J. Schumacher, I. c. S. 64ff.

<sup>34)</sup> M. Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 183 [1918]; M. Bodenstein u. L. Wachenheim, Z. physik. Chem. **100**, 87 [1922]; F. Matthes, Diss. Berlin 1933.

<sup>35)</sup> J. physic. Chem. **34**, 1777 [1930].

<sup>36)</sup> Helv. chim. Acta **18**, 743 [1935]; Z. physik. Chem., Abt. A **175**, 294 [1936]; Einzelheiten bei H. J. Schumacher, I. c. S. 310ff.

<sup>37)</sup> K. F. Herzfeld, Z. Physik **8**, 132 [1922].

<sup>38)</sup> Ebenda **31**, 411 [1925].

<sup>39)</sup> M. Bodenstein u. H. Lütkenmeyer, Z. physik. Chem. **114**, 208 [1924].

<sup>40)</sup> Z. physik. Chem., Bodenstein-Festhand, 817 [1931].

<sup>41)</sup> Ebenda, Abt. B **3**, 95 [1929].

<sup>42)</sup> Ebenda, Abt. B **33**, 275 [1936] und Trans. Faraday Soc. **31**, 689 [1935], **32**, 907 [1936], **33**, 283 [1937].

<sup>43)</sup> Etudes de dynamique chimique I. c.

<sup>44)</sup> Lehrbuch der allg. Chem., 2. Aufl., Bd. 2, S. 244, Leipzig 1896—1902.

<sup>45)</sup> M. Bodenstein u. S. C. Lind, Z. physik. Chem. **57**, 168 [1906].

<sup>46)</sup> Ebenda **85**, 329 [1913]; Verh. dtsch. physik. Ges. **15**, 690 [1913].

Gebiete der Kettenreaktionen erfolgreich betätigten. Von ersterem wurden stationäre und nicht stationäre Ketten thermischer und photochemischer Natur systematisch untersucht und die sie beherrschenden Gesetzmäßigkeiten einem eingehenden Studium unterworfen. W. Jost bearbeitete insbesondere das Gebiet der Verbrennungsreaktionen und die Explosionsvorgänge im Otto-Motor.

Die Theorie der Gasexplosionen wurde vor allem von Hinshelwood und Semenoff in zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten, die in den Jahren 1925 bis in die Jetzzeit ausgeführt wurden, eingehend behandelt. Vor allem Semenoff, der den Begriff der Kettenverzweigung und sekundären Aktivierung einführte, hat sich große Verdienste um die Entwicklung dieses Gebietes erworben. Auf Grund der von ihm entwickelten Vorstellungen gelang es, zahlreiche, bisher völlig ungeklärte Phänomene, wie die verschiedenen Explosionsgrenzen, die kalten Flammen und andere, zu deuten und als durch den Reaktionsmechanismus bedingte, natürliche Erscheinungen anzusehen. Auch die mathematische Behandlung des Gebietes wurde von ihm mit Erfolg durchgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man heute in der Lage ist, die Geschwindigkeit aller Reaktionstypen formelmäßig darzustellen, daß man ferner über den physikalischen Sinn der Geschwindigkeitskonstanten durchaus im klaren ist und über den eigentlichen Ablauf der Reaktionen bestimmte Vorstellungen hat, die sich, soweit sie überprüfbar sind, auch als richtig erwiesen haben. Es ist jedoch generell noch nicht möglich, die Aktivierungsenergie der Reaktionen — das gilt sowohl für die uni- als auch für die Mehrzahl der bimolekularen Reaktionen — mit genügender Genauigkeit aus den Moleküldaten zu berechnen. Es liegt zwar eine Anzahl von Methoden vor, die es im Prinzip gestatten, die Größe der Aktivierungsenergie und die Wahrscheinlichkeit des Reaktionseintritts zu ermitteln, doch ist das praktische Anwendungsgebiet gering. Lediglich in den allereinfachsten Fällen, wie z. B. der Reaktion  $H + H_2p = H_2o + H$  erhält man auch quantitativ richtige Ergebnisse. Für einfache Austauschreaktionen und einige andere bimolekulare Reaktionen, wie z. B.  $H_2 + J_2 = 2HJ$ , läßt sich die Aktivierungsenergie wenigstens der Größenordnung nach angeben. Im allgemeinen muß man sich jedoch mit der Erkenntnis begnügen, das Wesen der Aktivierungsenergie ergründet zu haben.

Die vorhandenen Kenntnisse sind aber durchaus genügend, auch den kompliziertesten Reaktionsmechanismus zu erklären. Es kann jedoch nicht oft genug betont werden, daß das Problem mit dem Auffinden der Geschwindigkeitsgleichung noch keineswegs gelöst ist. Man muß vielmehr mit allen Hilfsmitteln, die die moderne Experimentiertechnik zur Verfügung stellt, jeden einzelnen Reaktionsschritt festzulegen versuchen. Wenn dies nicht immer möglich ist, so werden im allgemeinen doch theoretische Überlegungen, Analogieschlüsse und an anderen Reaktionen gemachte Erfahrungen die Lösung der Aufgabe ermöglichen. Eine große Anzahl von Arbeiten Bodensteins und seiner Schüler, hier seien besonders E. Cremer und H. J. Schumacher genannt, haben dies eindeutig bewiesen.

Ein Anwendungsgebiet der Kinetik, auf dem sich in der letzten Zeit insbesondere Bonhoeffer erfolgreich betätigt hat, ist die Aufklärung von Reaktionen, die insbesondere in der organischen und speziell in der physiologischen Chemie eine Rolle spielen, durch Reaktionen mit Isotopen<sup>47)</sup>.

Zum Schluß sei noch einiges über die Beziehungen der an den homogenen Gasreaktionen gewonnenen Ergebnisse zu den übrigen Reaktionen gesagt.

Was die photochemischen Gasreaktionen betrifft, so folgen sie, wenn man vom Primärprozeß<sup>48)</sup> absicht, den gleichen Gesetzen wie die thermischen Reaktionen. Für den Primärprozeß selbst gilt das Äquivalentgesetz insofern, als die Anzahl der Primärprozesse durch die Zahl der absorbierten Quanten bestimmt wird.

<sup>47)</sup> Vgl. dazu K. H. Geib, „Anwendung v. Isotopen in d. chem. Forsch.“, diese Ztschr. **51**, 622 [1938]; C. Enders, „Isotope in d. chem. Forsch.“, ebenda **53**, 28 [1940]; N. W. Timofejew-Ressowsky, „Einige chem.-biolog. Anwendungen d. schnellen Neutronen u. d. künstlich-radioaktiven Stoffe“, erscheint demnächst ebenda.

<sup>48)</sup> Näheres bei K. P. Bonhoeffer u. P. Hartecck: Grundlagen der Photochemie, Steinkopff, Dresden 1933.

Für die heterogenen Gasreaktionen gelten dagegen die gleichen Beziehungen, wie für die homogenen Reaktionen lediglich, solange man sich auf die Betrachtungen der Vorgänge im Gasraum beschränkt. Für die Vorgänge am Kontakt haben im allgemeinen andere Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit. Bodenstein war der erste, der mit Hilfe kinetischer Messungen Näheres über das Geschehen am Kontakt zu erforschen suchte. Es gelang ihm, zu zeigen, daß die Geschwindigkeit einer Kontaktreaktion entweder durch die Geschwindigkeit der direkt an ihm verlaufenden chemischen Reaktion oder durch die Geschwindigkeit des Materietransports — diese wird häufig durch die Geschwindigkeit der Diffusion durch die adsorbierte Schicht bedingt — bestimmt wird. Als Beispiel für eine Reaktion der ersten Art ist nach Bodenstein der Zerfall des Antimonwasserstoffs<sup>49)</sup>, als solches für den zweiten Fall die  $SO_3$ -Bildung<sup>50)</sup> an Platin anzusehen.

Über die verschiedenen Erscheinungen der Adsorption (wie z. B. Adsorptionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht), die Vorgänge in der Adsorptionsschicht, die Natur der wirkenden Kräfte, die verschiedenen Arten der Adsorption und die Struktur der Oberfläche haben zahlreiche Arbeiten hervorragender Forscher, wie insbesondere J. Langmuir<sup>51)</sup>, M. Volmer<sup>52)</sup> und H. S. Taylor<sup>53)</sup> weitgehende Klarheit geschaffen.

Was die Reaktionen in flüssiger Phase betrifft, so muß man scharf zwischen solchen neutralen und solchen geladener Teilchen unterscheiden. In ersten Falle ist wieder zu unterteilen, je nachdem, ob zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Gelösten Kräfte wirken oder nicht. Im letzteren Falle gelten im wesentlichen die gleichen Gesetze wie für die Gasphase. Die Stoßzahlen werden zwar im allgemeinen etwas von denen im Gasraum abweichen, aber hierdurch werden nur geringe numerische Änderungen bedingt sein.

Trotzdem wird es häufig vorkommen, daß an sich gleiche Reaktionen in der Gas- und in der fl. Phase nach verschiedenen Geschwindigkeitsgleichungen und mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Es ist dies dadurch bedingt, daß in Lösung Diffusionsvorgänge an die Wand sehr erschwert sind und vor allem druckabhängige Prozesse, wie z. B. Rekombinationsreaktionen u. a., stark begünstigt werden.

Wirken zwischen Lösungsmittel und Gelöstem Kräfte, so können je nach der Natur und der Stärke dieser Kräfte verschiedene Effekte auftreten, deren Größe von vornherein nicht abzuschätzen ist. Es kann sowohl die Aktionskonstante A als auch die Aktivierungswärme q in starkem Maße geändert werden<sup>54)</sup>. Die Lage des Endgleichgewichts kann natürlich ebenfalls verschoben werden.

Für die Reaktionen zwischen geladenen Teilen, also im wesentlichen Ionenreaktionen, gelten z. T. andere Gesetzmäßigkeiten. Die Entwicklung ihrer Theorie war naturgemäß eng mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation verknüpft. Auf diese kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur an Namen wie Arrhenius, Nernst, Bjerrum, Debye, Onsager und Brönsted<sup>55)</sup> erinnert.

Der Zusammenhang zwischen der Kinetik von Gasreaktionen und dem Verlauf der Reaktionen mit festen Stoffen ist naturgemäß am geringsten. Die Natur der chemischen Kräfte ist zwar stets die gleiche, die Kinetik wird jedoch hier im wesentlichen durch Diffusions- und Leitungsvorgänge bedingt. Durch die Arbeiten von Hedvall, Hütting, C. Wagner u. a. sind unsere Vorstellungen über den Verlauf dieser Reaktionen jedoch bereits bis in Einzelheiten entwickelt worden<sup>56)</sup>.

H. J. Schumacher.

<sup>49)</sup> A. Stock u. M. Bodenstein, Ber. dtsc. chem. Ges. **40**, 570 [1907].  
<sup>50)</sup> M. Bodenstein, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **9**, 696 [1904]; M. Bodenstein u. C. Fink, Z. physik. Chem. **60**, 1 [1907]; M. Bodenstein, ebenda Abt. B **2**, 345 [1920].

<sup>51)</sup> Arbeitseit 1910 in amerikan. Zeitschr. Zusammenf. Darstellung in J. chem. Soc. [London] **1940**, 511.

<sup>52)</sup> Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff, Dresden [1939].

<sup>53)</sup> Zahlreiche Arbeiten seit 1920 in J. Amer. chem. Soc.

<sup>54)</sup> Näheres in E. A. Moelwyn-Hughes: Kinetics of Reactions in Solution, Oxford 1933; ferner zahlreiche Arbeiten von C. N. Hinshelwood, besonders im J. chem. Soc. [London] ab 1930. Über die Berechnung von Folgereaktionen siehe auch die zahlreichen Arbeiten von R. Wegscheider u. A. Skrabal in den Mu. Chem., Z. physik. Chem. und Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.

<sup>55)</sup> Zusammenf. Artikel von Baker, Bell u. Kilpatrick im Handbuch der Katalyse, Bd. 2, Springer 1940.

<sup>56)</sup> W. Jost: Diffusion und Chem. Reaktion in festen Stoffen, Steinkopff, Dresden 1937; J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, J. A. Barth, Leipzig 1938; C. Wagner, im Handbuch der Metallphysik I, 2. Teil, S. 114ff., Akadem. Verlagsges. Leipzig 1940.