

Ein neuer qualitativer Nachweis für das *Grahamsche Salz* wird mitgeteilt. Die mit Triäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid entstehenden gelben Emulsionen sind absolut spezifisch.

U. SCHINDEWOLF, Mainz und **K. F. BONHOEFFER**, Göttingen: *Polyphosphate als Polyelektrolyte*¹⁾.

A. SIMON und **E. STEGER**, Dresden: *Über die Konstitution des Trimetaphosphat-Anions auf Grund Raman-spektroskopischer Untersuchungen*.

Aus dem vollständigen Spektrum des Trimetaphosphat-Ions kann abgeleitet werden, daß eine Molekelform der Symmetrie D_{3h} mit ebenem PO-Ring vorliegt. Der Unterschied in der Struktur des dem $(PO_3)_3^-$ isoelektronischen $(SO_3)_3^-$, das die Symmetrie C_{3v} mit Transstruktur besitzt, wird auf den heteropolaren Bindungsanteil beim Trimetaphosphat-Ion zurückgeführt.

W. DE WALT, Wiesbaden-Biebrich: *Einige Beobachtungen über die Viscosität von Lösungen des Kurrolschen Kaliumsalzes in Abhängigkeit von den Herstellungsvoraussetzungen der Präparate*.

Die Darstellung von Kurrolschem Kaliumsalz ($KPO_3)_x$ aus KH_2PO_4 kann mißlingen, wenn im Ausgangsmaterial geringe As-Spuren vorhanden sind. Während man aus As-freiem Monophosphat Kurrolsche Salze mit sehr hohem Molekulargewicht (>

¹⁾ Vgl. *Naturwiss.* 40, 435 [1953].

10000000) erhält, deren Lösungen Plastizität und Thixotropie besitzen, haben die Lösungen des aus As-haltigem Phosphat gewonnenen Salzes nur ein geringes Molgewicht. Das liegt daran, daß die As-Atome in die Phosphat-Ketten eingebaut werden und bei Zugabe von Wasser zum Kettenbruch führen, da die As-O-P-Bindung gegen Wasser sehr instabil ist. Ähnlich wie As wirken Si^{VI} , Si , B und V -Verunreinigungen.

H. MATTHEIMER, Berlin-Dahlem: *Die enzymatische Aufspaltung anorganischer Poly- und Metaphosphate*.

Mit Extrakten aus Menschenleber und Niere, Rattenleber, Froschmuskel und Bierhefe wurde die enzymatische Aufspaltung einiger Na-Poly- und Metaphosphate untersucht. Di- und Tripolyphosphat werden von allen Extrakten zu Monophosphat abgebaut, während die anderen höheren Polyphosphate nicht von allen Extrakten hydrolysiert werden. Ebenso werden auch das Tri- und das Tetrametaphosphat von verschiedenen Fermenten aufgespalten. Es gibt demnach keine einheitliche Phosphatase, die alle P—O—P-Bindungen spaltet. Magnesium-Ionen erhöhen i. a. die Aktivität der verschiedenen Phosphatasen. Da im Stoffwechsel keine Tri- und Tetrametaphosphate vorkommen, ist die physiologische Bedeutung der beiden Metaphosphatasen noch unbekannt. Polyphosphatasen werden von einigen Pilzsorten (z. B. *Aspergillus Niger*) benötigt, um Polyphosphate zu spalten, die möglicherweise Energiespeicher der Zelle sind.

[VB 619]

Studium schneller Reaktionen

Diskussionstagung der Faraday Society

Vom 7.—9. April 1954 veranstaltete die *Faraday Society* an der Universität Birmingham eine „general discussion“ unter dem oben genannten Thema. An der Tagung, die unter dem Vorsitz von Prof. R. G. W. Norrish stand, nahmen etwa 230 Wissenschaftler aus Großbritannien, den USA, sowie einigen weiteren europäischen Ländern teil.

Im Vordergrund der Diskussionen standen experimentelle Methoden zur Untersuchung schnell verlaufender Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten. Die Wahl des Themas erscheint insofern besonders glücklich, als gerade in den letzten Jahren eine ganze Reihe neuartiger Verfahren zur Untersuchung sehr schnell verlaufender chemischer Reaktionen entwickelt wurden, die in ihrer Anwendung weit über die bisher in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden hinausgehen. Die Erweiterung des Meßbereichs nach kürzeren Reaktionszeiten hin beträgt z. B. im Falle von Flüssigkeitsreaktionen viele Größenordnungen. Darüber hinaus konnten auch die bisherigen Verfahren durch Einführung moderner optischer und elektronischer Meßvorrichtungen wesentlich verbessert und in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden.

Bei der Untersuchung schnell verlaufender Reaktionen treten insbes. zwei Probleme auf: a) Die genügend schnelle Vermischung der Reaktionspartner, b) die trägeheitslose Verfolgung des Reaktionsablaufs. Während der Reaktionsablauf mit Hilfe elektronischer Geräte unter Ausnutzung physikalischer (elektrischer, optischer oder thermischer) Eigenschaften des Reaktionsgemisches im allgemeinen hinreichend schnell verfolgt werden kann, bietet die Lösung des erstgenannten Problems die Hauptschwierigkeit. Hinsichtlich der Lösung dieses Problems lassen sich die verschiedenen Verfahren unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen.

Bei Halbwertszeiten < 10 sec versagen die üblichen Mischvorrichtungen. Dagegen läßt sich eine schnelle Durchmischung bei Reaktionen mit Halbwertszeiten bis zu 10^{-3} sec mit Strömungsanordnungen erreichen, wie sie für Lösungsreaktionen von Hartridge und Roughton bereits 1923 entwickelt wurden. Hierbei fließen die beiden Reaktionspartner mit relativ hoher Geschwindigkeit in einer Mischkammer zusammen; in einem anschließenden Beobachtungsrohr läßt sich der Reaktionsablauf verfolgen. Bei kontinuierlichem Fluß („constant flow“) hat man im Beobachtungsrohr eine stationäre Konzentrationsverteilung des Reaktionsproduktes. Mißt man die Konzentration als Funktion des Abstandes von der Mischungskammer, so erhält man aus Strömungsgeschwindigkeit und Abstand die Reaktionsgeschwindigkeit. Stoppt man dagegen die Strömung plötzlich ab („stopped flow“), so ist der zeitliche Konzentrationsverlauf aufzunehmen. Stehen nur geringe Mengen der Versuchsstoff zur Verfügung, so hat die zweite Methode gewisse Vorteile.

Neben dem Strömungsverfahren gibt es eine Reihe weiterer „stationärer“ Methoden, bei denen an Stelle der Strömung der Diffusionstransport (z. B. bei Elektrodenreaktionen) oder auch der Abtransport der Reaktionswärme zur Einhaltung eines stationären Zustandes ausgenutzt werden.

Eine andere Lösung des Problems geht vom Gleichgewichtszustand des zu untersuchenden Systems aus, der durch äußeren Eingriff plötzlich aufgehoben wird, während gleichzeitig die zur Wiederherstellung des Gleichgewichts einsetzende Reaktion verfolgt wird (Relaxationsverfahren). Die Störung des Gleichgewichts kann durch sehr schnelle (periodische, impuls- oder stufenartige) Änderung eines äußeren, die Gleichgewichtslage des Systems bestimmenden Parameters (z. B. Druck, Temperatur, elektrische oder magnetische Feldstärke) hervorgerufen werden. Die Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung ist direkt (oszillographisch) oder auch mit indirekten Verfahren (Dispersion, Absorption) möglich. An dieser Stelle lassen sich auch die Resonanzverfahren (Kernmagnetische Resonanz) sowie optische Methoden (bei photochemisch anregbaren Systemen, Fluoreszenzlösung, „flash“-Photolyse) aufführen. Eine ausführliche Veröffentlichung sämtlicher Referate sowie der Diskussion erscheint in den „Discussions of the Faraday Society“ 1954.

Reaktionen in der Gasphase:

H. S. JOHNSTON, Stanford, California: *Photoelectric Methods for Following Fast Gas-Phase Reactions*.

Vortr. beschreibt mehrere Verfahren zur direkten Verfolgung schnell verlaufender Gasreaktionen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich. Die Verfolgung der Reaktion geschieht photoelektrisch (Quarzmonochromator, Filter, Multiplier, oszillographische Registrierung). Wesentlich für die Messungen sind konstante Temperatur und konstantes Volumen während des Reaktionsablaufs, so daß die Ergebnisse reproduzierbar sind und mit denen anderer Methoden verglichen werden können. Konstante Temperaturen sind bei sehr schnell verlaufenden Reaktionen schwierig einzuhalten. Der Anwendungsbereich der vom Vortr. beschriebenen Meßanordnungen umfaßt ein Temperaturintervall von -50 bis $+ 600^\circ C$ bei Drücken zwischen $0,1$ und 10 mm Hg bzw. einen Bereich zwischen 0 und $+ 150^\circ C$ für Drücke zwischen $0,05$ mm Hg und 1 atm. Die Reaktionszeiten müssen oberhalb $0,1$ sec liegen. Reaktionen zwischen Stickoxyden, Sauerstoff und Ozon sowie Reaktionen mit gasförmigem Fluor wurden mit Hilfe dieser Methoden untersucht.

A. B. CALLEAR und **J. C. ROBB**, Birmingham, England: *A Thermal Method of Investigating Fast Gas-Phase-Reactions. (The Mercury Photo-Sensitized Decomposition of Ethylene)*.

Die in einem reagierenden Gasgemisch sich einstellende „stationäre Temperatur“ (bezogen auf eine definierte Umgebungs-temperatur) gibt die Möglichkeit zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Man mißt in einem temperatur-constanten Reaktionsgefäß mit Quarzfenster (Lichtquelle: Hg-Lampe, 2537 Å). Parallel zu diesem, im Abstand von etwa 7 mm, ist ein Platin-Widerstandsthermometer zur Messung der stationären Temperatur angeordnet. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde der Quecksilber-photosensibilisierte Zerfall des Äthylen untersucht. Die

Methode ist anwendbar auf Reaktionen, die für eine Untersuchung mit Hilfe der üblichen Anordnungen (z. B. Druck-Zeit-Messung) zu schnell verlaufen.

D. GARRIN, Princeton, New Jersey, V. P. GUINN, Emeryville, California, und G. B. KISTIAKOWSKY, Cambridge, Mass. *The Temperature Pattern Method in the Study of Fast Chemical Reactions.*

Polanyis Technik¹⁾ sphärisch symmetrischer „hochverdünnter Flammen“ wurde modifiziert für die Untersuchung solcher schnell verlaufender bimolekularer Gasreaktionen, die nicht von ausnutzbaren optischen Erscheinungen begleitet sind. Die neue Methode besteht in der Messung der Temperaturverteilung (Temperaturprofil) innerhalb und außerhalb der Reaktionszone bei sehr kleinen Temperaturgradienten und überwiegend diffusionsartigem Wärme- und Stofftransport. Man misst mit Hilfe eines beweglichen Thermoelementes. Eine idealisierte Theorie des Meßverfahrens wurde entwickelt, deren Forderungen hinreichend gut von der gewählten Anordnung erfüllt werden. Untersucht wurden Reaktionen zwischen Bortrifluorid und einer Reihe von Aminen.

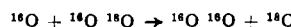
R. G. W. NORRISH und G. PORTER, Cambridge, England: *The Application of Flash Techniques to the Study of Fast Reactions²⁾.*

R. A. OGG, jr. und W. T. SUTPHEN, Stanford, California: *Reactions of Atomic Oxygen with Molecular Oxygen.*

Unter Verwendung des Sauerstoff-Isotops ^{18}O wurde die Geschwindigkeit der Austauschreaktion:



massenspektroskopisch untersucht. Es wurde gefunden, daß ein Zusatz isotopisch normalen Ozons die Einstellung des Gleichgewichts katalysiert, wobei die Reaktion sehr schnell verläuft im Vergleich zum Austausch von ^{18}O zwischen O_2 und O_3 . Dies schließt einen direkten Übergang von O-Atomen zwischen Sauerstoff- und Ozon-Molekülen aus. Die einzige Möglichkeit scheint in einer extrem schnell verlaufenden Austauschreaktion der Art:



mit verschwindend kleiner Aktivierungsenergie (Stoßfaktor etwas kleiner als $10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$) zu bestehen. Einige Anwendungen des Systems als Detektor für die Entstehung von O-Atomen sowie weitere Folgerungen werden diskutiert.

T. H. BULL und P. B. MOON, Birmingham, England: *A Mechanical Method for the Activation of Fast Reactions.*

Mit Hilfe einer relativ einfachen mechanischen Anordnung³⁾ können Molekularstrahl-Impulse mit Geschwindigkeiten bis zu einigen km/sec erzeugt werden. Bei der vorliegenden Anordnung werden Gasmoleküle bei niedrigen Drucken von einer mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Spitzte beschleunigt. Schwere Atome und Moleküle erhalten auf diese Weise zusätzlich zu ihrer thermischen Energie eine kinetische Energie der Größenordnung 10 kcal/mol. Diese Energie reicht aus, um Reaktionen beim Zusammenstoß mit anderen Molekülen zu aktivieren. Vorläufige Experimente für die Bildung von CsCl beim Zusammenstoß von CCl_4 mit Cs-Atomen wurden ausgeführt.

D. BRITTON, N. DAVIDSON und G. SCHOTT, Pasadena, California: *Shock Waves in Chemical Kinetics. (The Rate of Dissociation of Molecular Iodine).*

Mischungen von Inert-Gas und ca. 1% J_2 wurden durch Passieren einer „Schockwelle“⁴⁾ plötzlich auf Temperaturen von 1060 bis 1860 °K erhitzt. Dabei wurde die Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion



photoelektrisch gemessen. Die Reaktionszeiten waren von der Größenordnung 30–300 μsec . Für die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination k_R ($\text{mole}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) ergaben sich die Werte:

$$\log_{10} k_R = 8,87 - 1,90(\pm 0,09) \cdot \log_{10} (T/1000) \quad (\text{Argon})$$
$$\log_{10} k_R = 8,85 - 1,91(\pm 0,19) \cdot \log_{10} (T/1000) \quad (\text{N}_2, \text{ unter der Annahme nichtangeregter Schwingungsfreiheitsgrade})$$

$$\log_{10} k_R = 9,01 - 1,44 (\pm 0,20) \cdot \log_{10} (T/1000) \quad (\text{N}_2, \text{ unter der Annahme angeregter Schwingungsfreiheitsgrade}).$$

Ein Vergleich der bei hohen Mitteltemperaturen erhaltenen Ergebnisse mit denen der „Flash“-Photolyse⁵⁾ (Zimmertemperatur)

¹⁾ Polanyi: „Atomic Reactions“, Williams and Norgate, London [1932].

²⁾ G. Porter, Proc. Roy. Soc. A 200, 284 [1950] sowie: R. G. W. Norrish u. G. Porter, ebenda 210, 439 [1952]; vgl. auch diese Ztschr. 66, 613 [1954].

³⁾ Marshall, Moon, Robinson u. Stringer: J. Sci. Instr. 167, 478 [1948] sowie Moon, J. Appl. Physics 4, 97 [1953].

⁴⁾ Payman u. Shepherd, Proc. Roy. Soc. A 186, 293 [1949].

⁵⁾ Christie, Norrish u. Porter, Proc. Roy. Soc. A 216, 152 [1953].

bestätigt den negativen Temperaturkoeffizienten von k_R . Man erhält die Relation: $k_R = A/T^{1.5}$. Die Hochtemperaturwerte für k_D (Argon) erfüllen die Gleichung:

$$k_D = 1,5 \cdot 10^7 T (U/RT)^{2.8} \exp (-U/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ liter}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

wobei U die Dissoziationsenergie von J_2 bei 0 °K bedeutet. Weiterhin wurden die Extinktionskoeffizienten von J_2 bei 490 μm und 436 μm in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Für den ersten wurde erwartungsgemäß ein Abfall, für den letzteren ein Anstieg mit der Temperatur gefunden. Aus den gemessenen Werten für die Geschwindigkeitskonstante läßt sich nicht erkennen, ob die Schwingungen des Stickstoffs während der kurzen Meßdauer angeregt werden oder nicht. Die Messungen des Extinktionskoeffizienten sprechen für die letztere Möglichkeit.

S. H. BAUER und M. R. GUSTAVSON, Ithaca, New York: *Relaxation Techniques for Fast Reactions.*

Verschiedene Relaxationsverfahren zur Untersuchung der Dissoziationsgeschwindigkeit von N_2O_4 werden zunächst diskutiert als Beispiele für die Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Versuchsanordnungen⁶⁾. Bei dem vom Vortr. benutzten Verfahren wird zunächst das Gas relativ langsam adiabatisch expandiert, indem man es durch eine geeignete Düse strömen läßt. Im Anschluß daran folgt eine sehr schnelle Kompression (innerhalb weniger μsec) vor einem (parallel zu den Stromlinien) in die Strömung gebrachten Hindernis. Die beobachtete Differenz zwischen dem ursprünglichen Druck und dem Stauungsdruck ist direkt proportional zur Entropieänderung bei der Kompression. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse für CO_2 und N_2O_4 werden angegeben.

Eine allgemeine Relaxationstheorie für Systeme mit mehreren Gruppen von Freiheitsgraden unter Annahme eingestellten Gleichgewichts innerhalb der einzelnen (jedoch nicht zwischen den verschiedenen) Gruppen wird entwickelt und die Geschwindigkeit der Einstellung eines vollständigen Gleichgewichts in Termen von Relaxationszeitspektren berechnet. Die mit der oben angegebenen Anordnung erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch eine mittlere Relaxationszeit darstellen. Individuelle Werte können durch Ausprobieren abgeschätzt werden.

Reaktionen in der flüssigen Phase:

K. DALZIEL, Oxford, England: *The Application of Photoelectric Spectrophotometry to the Constant Flow Method.*

Ein Verfahren zur spektralphotometrischen Untersuchung von Reaktionen bei konstanter Strömung wird beschrieben. Es stellt eine Verbesserung der älteren kolorimetrischen Verfahren von Hartridge, Roughton und Millikan⁷⁾ dar. Die Apparatur, eine übliche Strömungsanordnung (Constant Flow), ist ausgerüstet mit Druckgasantrieb, Temperaturkontrolle und einem Beckmann-Quarz-Spektralphotometer. Sie wurde verwandt zu Untersuchungen mit Hämoglobin.

E. F. CALDIN, Leeds, und F. W. TROWSE, Manchester, England: *A Semi-Automatic Apparatus for the Photometric Measurement of the Rates of Fast Reactions.*

Die vom Vortr. beschriebene Apparatur dient zur Untersuchung der Geschwindigkeit schnellverlaufender Lösungsreaktionen, die mit einem Farbwechsel verbunden sind. Sie ermöglicht präzise Messungen in beliebigen Lösungsmitteln (nur kleine Mengen erforderlich) über einen größeren Temperaturbereich. Die Temperatur kann zwischen 0 und 50 °C auf ca. $\pm 0,1^\circ$ genau eingestellt werden. Fehler in den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten übersteigen nicht $\pm 2\%$. Die kürzeste messbare Halbwertszeit beträgt ca. $1/3$ Millisekunde. Die Arbeitsweise der Apparatur ist halb-automatisch, die Registrierung erfolgt photographisch. U. a. wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2. Ordnung) zwischen Indol (1,5 m) und dem Natrium-Derivat des Triphenylmethans (0,01 m) in Diäthyläther gemessen. Der Mittelwert von k beträgt bei 19,7 °C 139 Liter $\text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ mit einer mittleren Abweichung von $\pm 3\%$, bei 30 °C 216 Liter $\text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ mit einer mittleren Abweichung von $\pm 2\%$.

Q. H. GIBSON, Sheffield, Yorks., England: *Stopped-Flow Apparatus for the Study of Rapid Reactions.*

Auch bei dieser Methode werden Wechsel der optischen Dichte in der Flüssigkeit zur Registrierung des Reaktionsablaufes ausgenutzt. Licht einer Wolframfadenlampe wird nach Passieren eines Interferenzfilters und der zu untersuchenden Lösung von

⁶⁾ Bruss u. Tolman, J. Amer. chem. Soc. 54, 1003 [1932]. Bauer, J. Physic. Chem. 71, 36 [1953] (s. a. vorstehendes Referat).

⁷⁾ Roughton u. Millikan, Proc. Roy. Soc. A 155, 260 [1936].

einem Photomultiplier aufgefangen, dessen Ausgang über einen Verstärker an einen Kathodenstrahloszillographen angeschlossen ist (photographische Registrierung). Man beobachtet nach Abstoppen der Strömung. In der Anordnung werden Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 5 m/sec mit einem Umlaufvolumen von ca. 0,5 ml erzeugt. Die Registrierung beginnt 0,003 sec nach Durchmischung. Die Wechsel der optischen Dichte wurden innerhalb 1 % der gesamten Änderung reproduzierbar gefunden.

L. PEARSON, B. R. W. PINSENT und F. J. ROUGHTON, Cambridge, England: *The Measurement of the Rate of Rapid Reactions by a Thermal Method.*

Vortr. diskutieren eine Anwendung der Strömungsmethode, bei der die Temperaturverteilung im Mischungsrohr zur Registrierung des Reaktionsablaufs ausgenutzt wird. Voraussetzung ist, daß die Reaktion mit einer merklichen Wärmetönung verläuft. Die vorliegende Anordnung ist eine Weiterentwicklung der kalorimetrischen Methode von *Bateman* und *Roughton*⁸⁾. Die Mischung geschieht in der üblichen Weise. Im Beobachtungsrohr sind in verschiedenen Abständen Thermoelemente angeordnet. Es können Halbwertszeiten bis herab zu 2 Millisekunden gemessen werden. Als Anwendungsbeispiel wurde die Reaktion zwischen Kohlenstoffdioxid und Hydroxyl-Ionen untersucht.

K. G. DEN BIGH und F. M. PAGE, Cambridge, England: *The Capacity Flow Method in Chemical Kinetics.*

Die Kapazitätsflußmethode⁹⁾ besteht in der Erzeugung eines stationären Zustandes konstanter und einheitlicher Konzentrationen in einem gut durchgerührten Mischgefäß, in das die beiden Reaktionspartner kontinuierlich einströmen. Während bei der *Hartridge-Roughton*-Methode die örtliche Veränderung der stationären Konzentration im Mischungsrohr gemessen wird, wird hier die stationäre, räumlich invariante Konzentration im Mischgefäß bestimmt. (*Capacity Flow* im Gegensatz zu *Tube Flow*). Diese Methode ist geeignet zur Untersuchung von Reaktionen mit Halbwertszeiten zwischen 1 und 4000 Sekunden. Sie schließt damit die Lücke zwischen den üblichen Mischvorrichtungen und der *Hartridge-Roughton*-schen Strömungsmethode. Auch Zwischenprodukte können mit Hilfe dieser Methode untersucht werden.

I. M. KOLTHOFF und W. L. REYNOLDS, Minneapolis, Minnesota: *The Use of Rotating and Stationary Electrodes for Fast Reactions.*

Ein polarographisches Verfahren¹⁰⁾ zur Verfolgung schnellverlaufender Reaktionen wird beschrieben, bei der mit Hilfe einer rotierenden Platindrahtelektrode die Konzentrationsänderungen im Reaktionsablauf bestimmt werden. Verwendet wird ein automatisch registrierender Polarograph, mit dem Stromspannungs- und Stromzeitkurven aufgenommen werden. Als Gegenelektrode zu der mit einer Geschwindigkeit von etwa 600 Umdrehungen/Minute rotierenden Platindrahtelektrode dient eine gesättigte Kalomel-Elektrode.

G. PORTER und M. W. WINDSOR, Cambridge, England: *Studies of the Triplet State in Fluid Solvents*¹¹⁾.

R. G. PEARSON, Evanston, Illinois: *Rates of Ion Recombination in Solution by a Radio-Frequency Dispersion Method.*

Die Bestimmung der relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeiten in „beweglichen“ Ionengleichgewichten (z. B. $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$) ist ein noch weitgehend ungelöstes Problem. Vortr. schlägt eine neue Methode vor, bei der die Relaxation der Gleichgewichtseinstellung und damit die Geschwindigkeitskonstanten der zugehörigen Reaktionen aus der im Radiofrequenzgebiet zu erwartenden Dispersion des II. Wien-Effekts bestimmt werden. (Der II. Wien-Effekt [Dissoziationsspannungseffekt] besteht in einer Leitfähigkeitserhöhung schwacher Elektrolyte in starken elektrischen Feldern auf Grund einer Erhöhung des Dissoziationsgrades). Bei dieser Methode soll unter Anwendung kleiner Feldstärken die Differenz der Leitfähigkeit von starken und schwachen Elektrolyten sehr genau gemessen werden, wobei im Dispersionsgebiet der schwache Elektrolyt eine Leitfähigkeitserhöhung (Energieverlust) zeigen muß. Die Empfindlichkeit bisheriger Methoden muß zu diesem Zwecke erheblich gesteigert werden.

Die Grenzen dieser Methode sind dadurch gegeben, daß bei kleinen Feldstärken im wesentlichen nur die Ionenpaarbildung durch das elektrische Feld beeinflußt wird.

⁸⁾ *Bateman* u. *Roughton*, Biochemic. J. 22, 2622, 2630 [1935].

⁹⁾ S. a. *Stead*, *Page* u. *Denbigh*, Faraday Soc. Discussions 2, 263 [1947].

¹⁰⁾ *Haber* u. *Weiss*, Proc. Roy. Soc., A 147, 332 [1934]; *Kolthoff* u. *Medalion*, J. Amer. chem. Soc. 71, 3789 [1949].

¹¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 613 [1954].

M. EIGEN, Göttingen: *Methods for Investigation of Ionic Reactions in Aqueous Solutions with Half Times as Short as 10^{-9} sec.*

Drei experimentelle Verfahren zur Untersuchung schnellverlaufender Ionenreaktionen in wäßriger Lösung werden beschrieben:

a) Schallabsorptionsmethode¹²⁾; b) elektrisches Impulsverfahren unter Anwendung sehr hoher Feldstärken (Dissoziationsspannungseffekt); c) Temperatursprungmethode.

Alle drei Verfahren basieren auf Messungen der Relaxation eines chemischen Gleichgewichts (Elektrolyt. Dissoziationsgleichgewicht), hervorgerufen durch schnelle Variation von

a) Druck (periodisch, Schallabsorption); b) elektrische Feldstärke (Impulsverfahren); c) Temperatur (stufenartige Änderung).

Daraus lassen sich Aussagen über Geschwindigkeit und Mechanismus sehr schnell verlaufender Reaktionen herleiten.

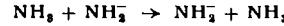
Nach bisherigen Untersuchungen zeichnen sich bimolekulare Reaktionen, an denen Protonen oder Hydroxylionen teilnehmen, durch extrem hohe Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} litmol⁻¹ sec⁻¹ aus, während Reaktionen zwischen anderen Ionen wesentlich langsamer verlaufen¹³⁾. Die reaktionskinetischen Eigenschaften der H^+ - und OH^- -Ionen können im Zusammenhang mit Modellvorstellungen über die anomale Beweglichkeit dieser Ionen in Wasser verstanden werden. Auch die Geschwindigkeit schnellverlaufender Dissoziationsreaktionen in wäßriger Lösung kann mit Hilfe der genannten Verfahren direkt gemessen werden.

P. DELAHAY, Baton Rouge, Louisiana: *Applications of Voltammetry at Constant Current in Chemical Kinetics.*

Die Untersuchung von Elektrodenprozessen, bei denen ein Elektronenübergang mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist, ermöglicht ein Studium der Kinetik gewisser Reaktionen. Es gibt verschiedene Methoden, bei denen entweder das Elektrodenpotential oder der Elektrolysestrom kontrolliert werden. Bei dem vorgelegten Verfahren¹⁴⁾ wird der Strom während der Elektrolyse konstant gehalten. Ferner wird die Lösung nicht gerührt, so daß ein Massentransport nur auf Grund von Diffusion stattfindet. Es steht somit die zeitliche Konzentrationsänderung auf Grund der Diffusion und auf Grund der chemischen Reaktion in Konkurrenz. Ein derartiges System ist einer mathematischen Behandlung gut zugänglich. Vortr. gibt einen Vergleich mit anderen ähnlichen elektrochemischen Methoden, von denen besonders die von der tschechischen Schule entwickelten polarographischen Verfahren¹⁵⁾ hervorgehoben werden.

R. A. OGG, jr., Stanford, California: *Study of Ultrarapid Reactions by Nuclear Magnetic Resonance Spectra.*

Die kernmagnetische Resonanz des Protons in flüssigem Ammoniak sowie in Lösungen von H_2O , KNH_2 , $NaNH_2$, NH_4Br und H_3NBF_3 in Ammoniak wurde untersucht. Wasserfreies Ammoniak zeigt ein wohldefiniertes Spin-Spin-Wechselwirkungssextett. Bei genügend hohen Konzentrationen wird dieses durch alle obengenannten gelösten Stoffe zu einem Singulett reduziert. Im Falle des $NaNH_2$ wurde die zunächst auftretende Verbreiterung und anschließende Verengung mit steigender Konzentration eingehender untersucht. Für den Protonenübergang bei der Reaktion



läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $4,6 \cdot 10^8$ mol⁻¹ Liter⁻¹ sec⁻¹ abschätzen. Für eine Reihe weiterer Übertrittsreaktionen ließen sich untere Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten abschätzen.

[VB 620]

Chemisches und physikalisch-chemisches Kolloquium der Universität Leipzig

am 28. September 1954

SILLÉN, Stockholm: *Über den Mechanismus der Kationenhydrolyse in wäßrigen Lösungen.*

Die Hydrolyse von Kationen in wäßrigen Lösungen, z. B. von Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} , Pb^{2+} ist schon früher untersucht worden, u. a. von *Brönsted*, *Holmqvist* und *Pedersen*. Die Untersuchungen wurden, teilweise auf diesen Arbeiten aufbauend, vom Vortr. und seinen Mitarbeitern weitergeführt. Mit Hilfe von EMK- bzw. pH -Messungen wurde die durchschnittliche Zahl der pro Metallion abgespaltenen H^+ -Ionen in Abhängigkeit vom ursprünglichen pH

¹²⁾ Vgl. *Eigen*, *Kurtze* u. *Tamm*, Z. Elektrochem. 57, 103 [1953] u. *Kurtze* u. *Tamm*, Acustica 3, [1953].

¹³⁾ *Eigen*, Z. physik. Chem. - Neue Folge - 1, 176 [1954].

¹⁴⁾ *Delahay* u. *Berzins*, J. Amer. chem. Soc. 75, 2486 [1953].

¹⁵⁾ *Koutecky*, u. *Brdicka*, Coll. Czech. Chem. Comm. 17, 337 [1947].