

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang · Nr. 13/14 · Seite 445-496 · 15. Juli 1957

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

## Reaktionskinetik in den letzten Jahrzehnten

Nobel-Vortrag Dezember 1956<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. Sir C. N. HINSHELWOOD

Physical Chemistry Laboratory, Oxford/England

Untersuchungen über monomolekulare Reaktionen, besonders in der Gasphase, führten zur Entdeckung der Kettenreaktionen. Dieses Forschungsgebiet, technisch von großem Interesse, bietet noch zahlreiche wichtige Probleme. Auch über diejenigen Faktoren, welche zur Auslösung einer chemischen Reaktion, speziell auch in der organischen Chemie führen, bestehen noch grundlegende Unklarheiten. Der chemischen Kinetik verwandt sind die Reaktionsabläufe in Bakterienzellen. Arbeitsweisen und Gedankengänge der Reaktionskinetik werden daher als Hilfsmittel zum Verständnis der Lebensvorgänge von Bakterien dienen können.

Ich möchte über die Entwicklung desjenigen Zweiges der physikalischen Chemie in den letzten Jahrzehnten sprechen, der sich mit den Feinheiten des chemischen Reaktionsmechanismus beschäftigt. Der heutige Anlaß fordert wohl eine Übersicht von einem wesentlich persönlicheren Standpunkt aus, als dies üblicherweise wünschenswert oder passend ist. Nachdem die Schwedische Akademie mir die große Ehre erwiesen hat, mich nach Stockholm einzuladen, um ihre hohe Auszeichnung in Empfang zu nehmen, ist es vielleicht angemessen, wenn ich einen kurzen Bericht über die Gedankenwege und Ereignisse gebe, die den Verlauf der Arbeit bestimmt haben, an der ich zusammen mit anderen beteiligt war.

Ich glaube, niemand kann einige Jahre dem Studium der chemischen Kinetik widmen, ohne sich zutiefst des Zaubers von Zeit und Wandlung bewußt zu werden. Hier wird etwas berührt, was nicht in die Wissenschaft, sondern in die Dichtung gehört; allein, die Wissenschaft, der strengen Notwendigkeit unterworfen, immer näher an die Wahrheit heranzukommen, enthält selbst viele dichterische Elemente.

Die Geheimnisse der chemischen Umsetzung können einen jungen Chemiker auf vielerlei Arten beeindrucken. Ich will eine herausgreifen. Sie gehört dem praktischen Leben an und ist wirklich ein Beispiel: Man muß Explosivstoffe auf Stabilität prüfen, und das geschieht, indem man ihre Zersetzung bei einer entsprechend hohen Temperatur mißt. Hierbei tauchen sehr interessante Phänomene auf, die auf einen bemerkenswert großen Einfluß der Temperatur, stark erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn sich die feste Substanz verflüssigt, und verschiedene auffallende katalytische Effekte schließen lassen. Viele Hauptprobleme, die sich ergeben, betreffen, grob umrissen, die Abhängigkeit der chemischen Umsetzung von der Energie und dem Zustand der Moleküle. Natürlich boten diese Probleme viele unerklärliche und anziehende Aspekte; ja, sie enthalten in der Tat mehr als genug für ein Lebenswerk.

Zu Anfang der zwanziger Jahre war eines der Hauptprobleme der physikalischen Chemie die monomolekulare Reaktion. Das Interesse daran war erneut bei dem

Gedanken aufgetaucht, daß solche Reaktionen durch Absorption von Strahlung hervorgerufen werden. Es mutet seltsam an, daß sehr viel theoretische Arbeit auf die monomolekularen Reaktionen in der Gasphase aufgewendet wurde, von denen 1920 tatsächlich kein authentisches Beispiel bekannt war. Es wurde bewiesen, daß der vieldiskutierte Phosphin-Zerfall eine Wandreaktion ist, ein Befund, der mit dem erneuten Interesse an der heterogenen Katalyse von Gasreaktionen zusammenhängt, welches durch die Arbeiten von Langmuir über Reaktionen an erhitzten Drähten geweckt wurde. In dieser Situation hatte die Arbeit in Oxford zwei Ziele: Erstens die Entdeckung neuer homogener Reaktionen, insbesondere die einzelner Moleküle, und zweitens das Studium derjenigen Einflüsse, welche den Mechanismus der heterogenen Katalyse oft zum bevorzugten machen.

Das Studium der heterogenen Reaktion erschloß ein Prinzip, welches jetzt trivial erscheint, aber in jenen Tagen, als der Molekularmechanismus der chemischen Umsetzungen noch in Unklarheit gehüllt war, einen starken Ansporn gab: Daß die Affinität des festen Katalysators zur reagierenden Molekel einen Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie eröffnet. Die Beispiele für homogene Umwandlungen mehrten sich und ein neues Gebiet eröffnete sich, als die thermische Zersetzung von Dämpfen organischer Substanzen wie z. B. Aceton, Äther und Acetaldehyd sich als ergiebige Quelle monomolekularer Reaktionen erwies.

Doch wie bei dem berühmten Beispiel der Stickstoff-pentoxyd-Dissoziation, die Daniels und Johnston 1921 untersucht hatten, ergab sich, daß alle diese Reaktionen einen viel komplizierteren Mechanismus haben, als zunächst vermutet. Zwei Hauptergebnisse jedoch haben die Prüfungen der Zeit bestanden. Erstens steht es fest, daß molekulare Zusammenstöße die ausschlaggebende Rolle bei der Übertragung der Aktivierungsenergie auf die Moleküle, welche reagieren sollen, spielen, zweitens wurde die Aktivierungsenergie (ableitbar von dem Arrheniusschen Gesetz von der Temperaturabhängigkeit) als hauptsächlicher, wenn auch keineswegs alleinbestimmender Faktor für die allgemeine Reaktionsfähigkeit erkannt. Diese Dinge halfen, dem Gesamtkomplex der Reaktionskinetik Umriß und Zusammenhalt zu geben. Während man die Entwicklung dieser Fragen

<sup>1)</sup> Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und des Nobel-Komitees für Chemie, Stockholm, hat es uns ermöglicht, den Nobel-Vortrag, der erst später in den Veröffentlichungen des Nobel-Komitees herauskommen wird, schon jetzt zu bringen.

noch weiter verfolgte, tauchte eine neue auf, die das, was schon schwierig genug war, noch komplizierter machte, nämlich die der Kettenreaktionen.

### Die Kettenreaktionen

Das Prinzip der Kettenreaktion hatte *Nernst* aufgestellt, um die großen Abweichungen photochemischer Reaktionen von der *Einstinschen* Regel zu erklären. *Christiansen* hatte die Möglichkeit ihrer Beteiligung auch an thermischen Reaktionen diskutiert. Den ersten einwandfreien Nachweis, daß Kettenreaktionen eine Hauptrolle bei thermischen Reaktionen in der Gasphase spielen, erbrachten Untersuchungen der unerwarteten Eigenschaften von Reaktionen wie der Bildung von Wasser aus den Elementen und der *Oxydation* von Kohlenwasserstoffen, etwa von Äthylen. Abgesehen davon, daß sich das Verhältnis zwischen Geschwindigkeit und Konzentration nicht durch einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wie bei Nicht-Kettenreaktionen ausdrücken ließ, zeigten sich die Reaktionen überraschenderweise abhängig von der Größe des Behälters, der Anwesenheit von Gasen, die chemisch inert sein sollten, sowie der Gegenwart von Sensibilisatoren oder Inhibitoren.

Die Reaktion  $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ , in gewisser Hinsicht vielleicht eine der elementarsten der Chemie, erwies sich als überaus vielseitig an komplexen und verwirrenden Eigenschaften. Sogar heute versteht man noch nicht alle Einzelheiten. *Victor Meyer* hatte gedacht, es sei interessant, diese Reaktion zu studieren, er fand sie aber offensichtlich schwierig zu bearbeiten. *Bodenstein* zeigte, daß bei bestimmten Temperaturen die Reaktion an der Gefäßwand stattfindet. Die Arbeit in Oxford ging von dem einfachen Gedanken aus, daß in dem Temperatur-Intervall zwischen dem *Bodensteinschen* Wert und der Entzündungstemperatur homogene Prozesse auftreten müßten.

Die heute gut bekannten Erscheinungen der unteren und oberen Explosionsgrenzen wurden beobachtet. *Semenov*, damals in Leningrad, hatte gerade an Phosphor-Dämpfen den scharfen Übergang von der vernachlässigbar langsamen Reaktion zur Entzündung (eine untere Grenze) durch die Theorie der Kettenverzweigung erklärt. Es war bald klar, daß die untere Explosionsgrenze bei Wasserstoff und Sauerstoff von ähnlicher Natur war. Es wurde gezeigt, daß hier die Kettenverzweigung durch die Inaktivierung von Kettenträgern an der Gefäßwand eingeschränkt wird, während die obere Explosionsgrenze durch das Verschwinden von Kettenträgern durch Dreierstöße in der Gasphase bestimmt wird. Das Studium der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion brachte die Arbeit in Oxford erstmals in engen Kontakt mit der von *Semenov*. Wir erkannten auf einmal, wieviel wir seinen Vorstellungen verdankten und mit dem frühen Gedankenaustausch begann ein freundschaftliches Verhältnis zwischen *Semenov* und mir, das seither andauert. An dieser Stelle möchte ich auch meinen persönlichen Dank an einen großen Pionier der chemischen Kinetik, *Max Bodenstein*, ausdrücken, der in der ungewöhnlichen Geschichte der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion eine Rolle spielt.

Die Erscheinungen, die die Kettenauslösung, -fortpflanzung und den Kettenabbruch kennzeichnen, gehören heute zu den Gemeinplätzen der physikalischen Chemie. Jeder Prozeß kann durch die äußeren Bedingungen gesondert beeinflußt werden, so daß man sich über die Vielzahl und Kompliziertheit der experimentellen Beobachtungen nicht länger wundern darf. Die genaue Deutung ist in vielen Fällen immer noch wesentlich für die Beherrschung von Polymerisationsreaktionen, wie sie in großer Zahl in der modernen Kunststoffindustrie vorkommen.

Es ist bereits erwähnt worden, wie wichtig thermische Zersetzungsreaktionen organischer Moleküle im Zusammenhang mit der grundlegenden Theorie chemischer Reaktionen sind. Als die Kettenprozesse entdeckt waren, mußte man sich selbstverständlich darüber klar werden, ob diese bei thermischen Zersetzungsprozessen auftreten. Eine Entscheidung darüber war nicht ganz einfach. Arbeiten über das Vorkommen freier Atome und Radikale besonders durch *R. W. Wood* und *Paneth* ließen in der Tat Kettenreaktionen, etwa beim Äther-Zerfall vermuten und *Rice* und *Herzfeld* formulierten theoretische Reaktionsschemata auf dieser Basis. Andererseits schien die Untersuchung auf freie Radikale in diesen Reaktionssystemen, die *Patau* und *Sachsse* mit Hilfe der o-p-Wasserstoff-Methode vornahmen, diese Idee zunächst zu widerlegen.

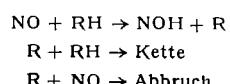
Ein endgültiger Beweis wurde erst erbracht, als *Staveley* und *Hinshelwood* den Einfluß von Stickoxyd auf diese Reaktionen zu untersuchen begannen. Die Arbeit ging von der einfachen Vorstellung aus, daß eine Molekel mit einem Elektron wie NO einige interessante Erscheinungen hervorrufen könnte. Wie interessant diese Erscheinungen allerdings sein würden, war nicht vorauszusehen. Die ausgesprochene Hemmung, die durch relativ winzige Mengen dieser Substanz in einer ganzen Reihe von Reaktionen verursacht wurde, bei denen das Vorkommen von Alkyl-Radikalen möglich erschien, ließen keinen Zweifel daran, daß tatsächlich ein Radikalkettenmechanismus ablief.

Den Mechanismus der verschiedenen Typen von Kettenprozessen in allen Einzelheiten auszuarbeiten, ist heute zu einem weiten und sorgfältig bearbeiteten Gebiet der Chemie geworden, welches die Aufmerksamkeit vieler Forscher für beachtliche Zeit in Anspruch nehmen wird.

Die weite Verbreitung der Kettenmechanismen macht es sehr schwierig, eine wirklich im einzelnen vollkommene Theorie der monomolekularen Reaktionen aufzustellen. Obwohl ein Kettenzerfall oft genug durch einen monomolekularen Schritt ausgelöst wird, werden die beobachtbaren kinetischen Verhältnisse durch die verschiedenen Möglichkeiten der Fortpflanzung und des Abbruchs so verworren, daß es sehr schwer ist, über die Einzelheiten des Auslöseprozesses selbst Aussagen zu machen. Es ließ sich zeigen, daß einige Reaktionen wirklich monomolekular verlaufen, ohne daß Ketten darin vorkommen. Solche Reaktionen sind aber selten und ihre Bearbeitung, die zwar von großer Bedeutung ist, beschränkt sich auf die ganz wenigen Beispiele, welche die Natur bietet.

Das folgende Problem verdient daher großes Interesse: Werden steigende Mengen Stickoxyd zu einem Reaktionssystem (z. B. Butan-Zerfall) zugegeben, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf Null ab, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze. Diese Grenzgeschwindigkeit ist häufig für monomolekulare Nicht-Kettenreaktionen als typisch beobachtet worden. Das heißt also, daß das Butan in stabile Produkte zerfällt, ohne daß freie Radikale entstehen. Wenn diese Ansicht zutrifft, kann der Butan-Zerfall wie auch eine große Zahl anderer Beispiele für das Studium der monomolekularen Reaktionen verwendet werden, vorausgesetzt, man gibt genug Stickoxyd hinzu, um Kettenreaktionen zu unterdrücken.

Diese Ansicht über die Grenzgeschwindigkeit enthält jedoch Ungenauigkeiten. Die Grenzgeschwindigkeit wird durch einen Gleichgewichtszustand bestimmt, in dem das Stickoxyd ebenso viele Ketten startet, wie es stoppt.



Die Argumente auf beiden Seiten sind klar genug. Dafür, daß die Grenzgeschwindigkeit einer Molekularreaktion entspricht, läßt sich folgendes anführen:

a) So verschiedene Inhibitoren wie Stickoxyd, Propylen und Isobutylen ergeben genau die gleiche Grenzgeschwindigkeit (allerdings werden ganz verschiedene Mengen dieser Substanzen gebraucht, um die Grenze zu erreichen).

b) Zugabe bestimmter Fremdgase wie Schwefelhexafluorid und Kohlenstofftetrafluorid beschleunigt die „Restreaktion“ in Gegenwart von Stickoxyd um den gleichen absoluten Betrag wie sie die viel schnellere Reaktion in Abwesenheit des Inhibitors beschleunigt. Das spricht dafür, daß die ungehemmte Kettenreaktion und die Restreaktion unabhängig voneinander sind.

c) Die Kinetik der „Restreaktion“ oder der „maximal gehemmten“ Reaktion zeigt bestimmte Eigenschaften, die auch andere monomolekulare Reaktionen (besonders die Zersetzung des  $N_2O$  und die Dissoziation von Di-tert.-butylperoxyd) aufweisen, alles Nichtkettenreaktionen. Das System der Kinetik dürfte mit der Hypothese einer NO-Susgelösten Kettenreaktion nicht einfach zu erklären sein, abgleich es voreilig wäre zu behaupten, daß dies bei entsprechendem Scharfsinn nicht möglich wäre.

Das Gegenargument gründet sich hauptsächlich darauf, daß der Deuterium-Austausch in Systemen wie  $C_2H_6/C_2D_6$  ungefähr proportional gleich ist, ob nun die Hauptzersetzung durch Stickoxyd eingedämmt wird oder nicht. Zu diesem Schluß kamen Rice und Varnerin, Wall und Moore fanden jedoch eine Abnahme des Austauschs, wenn nur soviel Stickoxyd zugegeben wird, daß die Menge nicht ausreicht, um die Zersetzung bis zur Grenzgeschwindigkeit zu verlangsamen und Stephen und Dauby zeigten, daß Stickoxyd tatsächlich alle Kettenreaktionen der Gasphase in dem einfachen System  $D_2 + H_2 \rightarrow 2 HD$  hemmt.

Zur Zeit neige ich zu der Ansicht, daß die Restreaktion molekular ist und daß die Befunde beim Deuterium-Austausch anders erklärt werden müssen. Dies kann sich selbstverständlich als Irrtum erweisen. Wenn dem so ist, dann hat sich die Natur einen seltsamen Streich erlaubt, indem sie eine Koinzidenz schuf, bei der so verschiedene Agentien Ketten sowohl auslösen wie stoppen können und dabei in ihrem Wirkungsgrad ein konstantes Verhältnis beibehalten. Wenn eine solche Übereinstimmung zutrifft, dann ergibt sich ein sehr schwieriges Problem, das durch die Erklärung der kinetischen Verhältnisse zu lösen ist, die bei den am stärksten gehemmten Reaktionen tatsächlich gefunden werden.

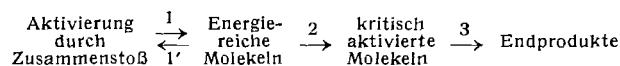
Es ist eine ziemlich seltsame Position, wenn man eine bestimmte Ansicht verteidigen muß, weil die stärkeren Beweise für diese zu sprechen scheinen und andererseits doch klar herausstellen soll, welche Argumente auf der anderen Seite bestehen. Hier mag absurderweise meine Behauptung falsch sein, daß es in einigen Reaktionen eine Nichtkettenkomponente gibt, bei denen bis zur Entdeckung der Stickoxyd-Methode nicht einmal sicher bewiesen werden konnte, daß überhaupt Kettenreaktionen vorliegen. Hierin liegt vielleicht eine Nutzanwendung, auf die ich zum Schluß noch eingehen werde. Inzwischen sind alle möglichen sorgfältigen Untersuchungen im Gange, um dieses Problem zu lösen.

### Reaktionsaktivierung

Wir wenden uns nun einer anderen Frage zu, die von Anfang an die Aufmerksamkeit auf sich zog. Immer noch sind die Ansichten über den Wert der Konstanten A in der Gleichung  $k = Ae^{-E/RT}$ , die das Verhältnis der Geschwindig-

keitskonstanten einer monomolekularen Reaktion zu Aktivierungsenergie beschreibt, unklar und verwirrend.

Die Vorgänge, durch welche die einzelne Molekeln erstmals gespalten wird, gleichgültig ob eine Reaktionskette folgt oder nicht, sind sowohl für den Theoretiker wie für den praktischen Forscher von besonderem Interesse. Wie wir wissen, löst die Energieübertragung durch Zusammenstoß eine Folge aus, die sich wie folgt beschreiben läßt:



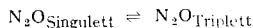
Bei niedrigen Drucken bestimmt 1 die Geschwindigkeit. Bei höheren Drucken stehen 1 und 1' nahezu im Gleichgewicht, entsprechend der einfachsten theoretischen Vorstellung von diesem Vorgang, die Rice, Ransperger, Kassel u. a. entwickelt haben und die kürzlich Slater stark erweitert hat. Der kritische Schritt in der ganzen Folge ist 2. Er besteht einfach darin, daß in einer speziellen Bindung so viel Energie angehäuft wird, daß sie zerbricht. Die mathematische Analyse dieser Vorstellung führt zu dem Schluß, daß A von der Größenordnung einer molekularen Schwingungsfrequenz sein muß.

Manchmal ist sie tatsächlich von solcher Größe, ein erstaunliches, aber nicht alltägliches Beispiel dafür, daß sich die Natur einer einfachen Vorstellung über ihr Verhalten einordnet. (Nebenbei bemerkt fügt sich eine ganze Reihe der „gehemmten“ Paraffin-Zersetzung, deren Eigenschaft als primäre monomolekulare Prozesse, wie erwähnt, zweifelhaft ist, sehr gut ein. Diese Tatsache ließe die erwähnte Koinzidenz noch merkwürdiger erscheinen, falls sie diese Eigenschaft verlören).

In anderen Beispielen übersteigt A jede wahrscheinliche Schwingungsfrequenz um mehrere Zehnerpotenzen. Hier trifft sicher nicht die einfache Ansicht zu, daß die kritische Energie in einer Bindung konzentriert ist, und ich glaube, daß diese Vorstellung auf jeden Fall erweitert werden muß. Die Ansichten über die Energiebeziehungen bei monomolekularen Reaktionen haben eine recht ereignisreiche Geschichte. Zunächst mußte mit der Vorstellung aufgeräumt werden, daß die Aktivierungsenergie nicht durch Stoß übertragen werden könne. Bis bewiesen wurde, daß die Energie tatsächlich durch zahlreiche innere Freiheitsgrade (Schritt 2 in dem obigen Schema) übertragen werden kann, tauchten Mißverständnisse darüber auf, welche möglichen Geschwindigkeiten der Energieübertragung in Frage kommen (und zahlreiche Veröffentlichungen erwähnten sogar die Möglichkeit, daß bei solchen Vorgängen keine Energiespeicherung auftritt). Dann kam es zu der ziemlich übervereinfachten Ansicht, die ich soeben erwähnte, und die zur Zeit ausgebaut wird, so daß wir heute viele möglichen Zustände der Energieverteilung ins Auge fassen können, von denen aus die letzte Umwandlung stattfindet.

Eine weitere interessante Problemfolge hat sich aus dem oben dargelegten Schema ergeben. Schritt 1 ist sicher bei den niedrigsten Drucken geschwindigkeitsbestimmend und Schritt 2 nimmt bei höheren Drucken überhand. Wenn ein geschwindigkeitsbestimmender Vorgang durch einen anderen ersetzt wird, zeigt die charakteristische Kurve der Konstanten k erster Ordnung gegen den Druck eine andere Neigung. Es gibt verschiedentlich starke Anzeichen dafür, daß solche Übergänge in mehreren Druckbereichen vorkommen; mit anderen Worten, die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses ändert sich öfters. Die Erklärung liegt auf der Hand: entweder schließt Vorgang 2 weitere Einzelschritte in sich oder sogar der Vorgang 3 ist von der Stoßzahl abhängig. Im Beispiel des  $N_2O$ -Zerfalls ist

es sehr wahrscheinlich, daß der zusätzliche Vorgang, der in die Folge eingeführt wird



lauten muß. Hierüber wird noch gearbeitet.

Ich muß mich jetzt einem ganz anderen Forschungsbereich zuwenden, nämlich der Beziehung zwischen Reaktionsvermögen und Struktur. Hier können wir vielleicht zwei Problemgruppen unterscheiden. Die erste hat einen ziemlich umfassenden, fast philosophischen Charakter. In der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k \sim Ae^{-E/RT} \text{ oder}$$
$$\ln k = \ln A - E/RT$$

bedeutet  $\ln k$  das kinetische Analogon der freien Energie,  $E$  das der Gesamtenergie und  $\ln A$  das der Entropie.  $E$  stellt in der Tat diejenige Energie dar, die nötig ist, um die Moleküle in den Übergangszustand zu bringen,  $A$  hängt mit der Wahrscheinlichkeit zusammen, daß alle anderen Erfordernisse für die Reaktion erfüllt sind. Änderungen in der Struktur der reagierenden Substanzen können sowohl  $A$  wie  $E$  beeinflussen. Manchmal wird nur  $E$  beeinflußt, wofür die Benzoylierung einer ganzen Reihe von Anilin-Derivaten mit verschiedenen Substituenten ein schönes Beispiel ist. In anderen Fällen dagegen besteht ein tiefer innerer Zusammenhang zwischen den Änderungen in  $E$  und in  $\ln A$ , für den zur Zeit eine vollkommenere Deutung gesucht wird. Es ist zu hoffen, daß hierdurch etwas mehr von den grundlegenden Übereinstimmungen der Natur aufgedeckt wird.

Die andere große Problemgruppe betrifft die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeitsänderung, ausgedrückt durch  $E$  oder  $\ln A$  oder beide, und Elektronenverschiebungen in der Molekel. Hierfür haben besonders die organischen Chemiker eine Theorie entwickelt, die nur zum geringen Teil in Ausdrücken der quantenmechanischen Valenztheorie gedeutet worden ist. Vielleicht darf ich zwei oder drei Beispiele erwähnen, die die interessanten Beziehungen auf dem Strukturgebiet klar legen. Von großer Bedeutung ist die Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe, eine typische Kettenreaktion. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist für *n*-Octan um viele Zehnerpotenzen größer als für Äthan und eine genaue Untersuchung zeigt, daß diese Abweichungen in der Hauptsache durch den erstaunlich stabilisierenden Einfluß der Methyl-Gruppen bedingt sind, die einen Angriff an jedem ihnen benachbarten Punkt der Kohlenwasserstoff-Kette unterbinden. Das ist bestimmt ein elegantes Problem für die theoretische Strukturchemie.

Für die moderne Valenztheorie bietet die experimentelle Untersuchung zwei weitere derartige Aufgaben. Bei Reaktionen an Benzol-Derivaten wird deren Geschwindigkeit durch Substituenten am Ring beeinflußt. Die Beträge variieren bei verschiedenen Beispielen stark und es ist schwierig zu entscheiden welche Faktoren den Einfluß der Substituenten auf das Reaktionszentrum bestimmen. Die Benzoylierung von Anilin wird durch eine Nitro-Gruppe um 2 Zehnerpotenzen verlangsamt, während die Dissoziationsgeschwindigkeit der Nitrobenzaldehyd-bisulfit-Verbindung nur wenig von der der Muttersubstanz abweicht.

Werden verschiedene Substituenten in Anilin eingeführt, so verhält sich ihr Einfluß auf die freie Aktivierungsenergie der Benzoylierung nahezu streng additiv. In anderen Beispielen ist die Additivität nicht ganz so offensichtlich, was wieder eine interessante Aufgabe für die theoretischen Chemiker darstellt.

Vielleicht bringe ich jetzt zu viele Fragen und zu wenige Antworten, aber hierdurch wird schließlich die allgemeine Lage auf diesem Gebiet wiedergegeben.

## Kinetik der lebenden Zelle

Ich werde mich kurz einem noch weniger erforschten Gebiet zuwenden, nämlich dem der lebenden Zelle.

Bei einem Gegenstand wie der chemischen Kinetik, deren Verzweigungen und Einzelheiten sich ohne Ende vervielfältigen, ist der einzelne Forscher immer vor die Wahl gestellt, entweder zu wiederholen, zu vervollkommen, zu erweitern und zu begründen oder in völlig unbekannte Gebiete vorwärts zu drängen. In einer Hinsicht jedenfalls hat die kleine Gruppe in Oxford den zweiten Weg vorgezogen. Diese weitere Erforschung war darauf gerichtet, einige kinetische Erscheinungen der lebenden Zelle zu erklären.

In einigen chemischen Systemen, die besonders geeignet sind, die elementaren Grundzüge der Kinetik zu erläutern, wurden einfache Einstufensysteme gefunden, wenn auch nicht so selten wie man gehofft hatte. In den meisten Systemen, die für das Experiment leicht verfügbar sind, verlaufen die Reaktionen als mehr oder weniger komplizierte Kombination von Einzelschritten. In der lebenden Zelle ist die Vielfalt von Reaktionen nicht etwa eine unglückliche Komplikation, sondern die grundlegende Bedingung, unter der die Erscheinungen des Lebens überhaupt erst möglich sind.

Vorausgesetzt wir vergleichen einzelne chemische Reaktionen mit vielen einfachen musikalischen Themen, von denen jedes auf einem besonderen Instrument gespielt wird, dann hängt die Tätigkeit einer lebenden Zelle vom Zusammenspiel aller dieser Elemente zu einer Symphonie ab. Können wir nun einiges von den Kompositionssregeln der Symphonie erkennen, wenn wir etwas von der Theorie der einzelnen Grundelemente wissen?

Um die in dieser Frage enthaltene Idee ausführlich zu behandeln, bräuchte man nicht nur einen kleinen Teil einer Vorlesung, sondern eine ganze Vorlesungsserie. Ich kann nichts weiter tun, als bestimmte Tatsachen und Beobachtungen anzugeben, die wir verfolgen und dadurch näher an das Hauptproblem herankommen können.

Bakterienzellen (und einige andere einzellige Organismen) wachsen in sehr einfachen Medien mit bestimmten Geschwindigkeiten. In langen Reaktionsfolgen bauen sie alle ihre komplizierten Strukturbestandteile auf. Wenn die chemische Umgebung geändert wird, ändert sich auch die Wachstumsgeschwindigkeit. Allmählich jedoch machen die Zellen einen sog. Adoptionsprozeß durch, eine innere Reorganisation, so daß die Geschwindigkeit, die anfangs sehr klein sein kann, bis auf ein Maximum anwächst. Das genaue Studium dieses Vorgangs vermittelt interessante Kenntnisse über die Art, in der die chemischen Reaktionen mit dem verknüpft sind, was wir als Reaktionsschema der Zelle bezeichnen.

Hemmstoffe, z. B. Pharmazeutika, unterbinden das Wachstum oft sehr stark. Aber nach und nach lernen die Zellen, diese Hemmung zu überwinden, und die genaue Untersuchung zeigt, daß eine kinetische Deutung hierfür möglich ist - einige Biologen sind freilich skeptisch -, aber mit Hilfe dieser Deutung kann man sich über den inneren Zellhaushalt ein Bild machen und zeigen, wie sehr dieser durch kinetische Prinzipien bestimmt ist.

Viele andere Probleme kann man unter den Bedingungen des Reaktionsschemas der Zelle betrachten. Zellen enthalten zahlreiche spezifische Enzyme. Die Art in der sie während der Zellvermehrung aufgebaut werden, ergibt merkwürdige Aspekte, deren Erklärung sicher damit zusammenhängt, in welcher Form das Reaktionsschema koordiniert wird. Wenn die Zellen mit Nährstoff versorgt werden, wachsen sie und teilen sich. Die Teilung scheint durch den Zeitpunkt bestimmt zu sein, in dem eine bestimmte kritische

Menge Desoxy-ribonucleinsäure aufgebaut ist. Hier hängen also kinetische Erscheinungen eng mit Strukturbedingungen zusammen.

Ich kann Ihnen keinen vollständigen und zusammenhängenden Bericht hierüber geben, aber ich erwähne diese Dinge, um zu zeigen, daß noch viel Ungeklärtes der Erforschung harrt. Auch möchte ich zum Ausdruck bringen, daß die Reaktionskinetik beim Erklären dieser faszinierenden Erscheinung, der lebenden Zelle, eine Rolle spielen kann. Sollte sich meine Meinung als falsch erweisen, so wird es doch der Mühe wert gewesen sein, dies zu prüfen.

Einer meiner Kollegen, Professor G. Temple, hat einen interessanten Vergleich gezogen zwischen dem „Klassischen“ und dem „Romantischen“ in der wissenschaftlichen Forschung. Erstere wird verkörpert durch einen klaren Schluß und eindeutige mathematische Gleichungen oder dadurch, daß man eine Ansicht kritisch und logisch prüft und beweist. Bei letzterer wird Unbekanntes gedeutet und eine vorläufige Hypothese aus unvollständigen Ergebnissen formuliert, die mit dem Fortgang der Forschung einer ständigen Revision bedürfen. Es gibt wohl kaum einen Zweifel, wohin

das Studium der chemischen Kinetik gehört. Einige von uns mögen wirklich in der Rückschau wie Dante fühlen

“me ritrovai per una selva oscura

che la diritta via era smarrita“

(So fand ich mich in einem finsternen Walde,  
wo der gerade Weg verloren war).

Und in der Tat, ich habe vorhin ein Beispiel einer Situation erwähnt, bei der die eine oder die andere von zwei beachtenswerten Beweisführungen sich wahrscheinlich als Irrtum herausstellen wird. Soll man hieraus einen Schluß ziehen? Ich weiß es nicht, aber vielleicht können wir uns mit dem berühmten Wort Lessings trösten:

„Nicht die Wahrheit, in deren Besitz irgendein Mensch ist oder zu sein vermeint, sondern die aufrichtige Mühe, die er angewandt hat, hinter die Wahrheit zu kommen, macht den Wert des Menschen“.

Oder wie ein englischer Schriftsteller sich ausgedrückt hat: „Hoffnungsvoll reisen ist ein besser Ding als ankommen“.

Eingegangen am 25. Januar 1957 [A 797]

## Unsere Kenntnisse über Elementarteilchen

Von Dr. E. LOHRMANN und Dr. H. WINZELER

Physikalisches Institut der Universität Bern

Im einleitenden Abschnitt werden die „klassischen“ Vertreter der Elementarteilchen, Elektron, Proton, Neutron, Positron, Neutrino und  $\gamma$ -Quant, ihre Rolle beim Aufbau des Atoms sowie beim Prozeß des radioaktiven Zerfalles beschrieben. Nach Erwähnung der atomaren Kenngrößen wie Ladung, Masse und Spin folgt, in Überleitung zu den „Leichten Mesonen“, die Wiedergabe des Yukawaschen Bildes für die Deutung der Kernkräfte. An den Abschnitt über  $\pi$ - und  $\mu$ -Meson schließen wir eine grobe Besprechung der bunten Gruppen der „Schweren Mesonen“ an. Ihre Zerfallsarten und bis heute bekannten Eigenschaften sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Es wird auf die Wichtigkeit der großen Teilchenbeschleuniger für die systematische Erforschung dieser Teilchen hingewiesen. Sodann ist ein besonderer Abschnitt über das Neutrino eingefügt, über welches man gerade in letzter Zeit noch einige wichtige Erkenntnisse gewonnen hat. Als letzte in der Reihe der Elementarteilchen figuriert die Familie der Hyperonen. Sie sind schwerer als die Nukleonen und können sich bei Zerfall oder Einfang nie weiter als bis auf ein Nukleon abbauen. Der Schluß-Absatz ist der Wiedergabe von Ansätzen gewidmet, die versuchen, ein brauchbares Schema zu finden, nach dem man die Vielzahl der heute bekannten Elementarteilchen ordnen könnte.

Der relativ junge Begriff des „Elementarteilchens“ ist bis heute wohl kaum wirklich exakt definiert, wenn gleich es jedem der auf diesem Gebiete arbeitenden Wissenschaftler geläufig ist, in welchen Fällen die Bezeichnung „Elementarteilchen“ angebracht erscheint. Da sind einmal die „klassischen“ Vertreter ihrer Art, nämlich Elektron, Proton, Neutron, Neutrino und Positron. Ihre Eigenschaften wurden bereits in dieser Zeitschrift geschildert<sup>1</sup>). Wenn wir dennoch im folgenden eine kurze Besprechung auch dieser Gruppe anschließen, so geschieht das zum einen der Vollständigkeit dieses Überblicks zuliebe, zum andern aber auch, weil sich seit 1947 doch einiges Material unserem Wissen neu hinzugesellt hat, und heute bereits Ansätze existieren, die versuchen, alle Elementarteilchen einem Schema einzuordnen und somit der Aspekt viel allgemeiner geworden ist.

Das negative Elektron hielt bereits um 1890 Einzug in das Weltbild der Physik als Träger der Elementarladung, der kleinsten Ladung. Seine Existenz wurde 1881 erstmals von Stoney und Helmholtz gefolgt aus dem bekannten Faradayschen Elektrolysgesetz. Damals wurde allerdings lediglich das Vorhandensein einer Elementarladung in Ver-

<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 59, 97 [1947].

bindung mit einem chemisch unteilbaren Atom gefordert. Über die Teilbarkeit des Atomes selber oder gar über die Rolle, die das Elektron an seinem Aufbau zu spielen hatte, war damit noch garnichts ausgesagt. Bis man zur Überzeugung gelangte, daß das für unteilbar angesehene Atom selbst noch räumlich und begrifflich unterteilt werden müsse, damit man imstande sei, Vorgänge, wie z. B. die radioaktive Umwandlung der Elemente, zu deuten, mußte man sich erst einmal die atomistische Denkweise erfolgreich zu eigen machen.

So vergingen mehr als 30 Jahre, bis Bohr und Rutherford die Unterteilung des Atomes in Hülle (Elektronen) und Kern vorschlugen. Das als ganzes elektrisch neutrale Atom hat danach im Kern genau so viele positiv geladene Protonen wie Hülle-Elektronen. Das Proton ist aber 1836 mal schwerer als das Elektron. Man pflegt heute die Masse der Elementarteilchen in Einheiten der Elektronenmasse  $m_e$  anzugeben ( $1 m_e = 9,108 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ ). Einem andern Brauche folgend gibt man vielfach auch die Masse von Teilchen in Energieeinheiten — entsprechend der Einsteinschen Formel  $E = mc^2$  ist Masse ja äquivalent Energie — an, und spricht dann von „Elektronen-Volt“, eV. Das ist die Energie, welche ein Elektron nach Durchlaufen einer Spannungsdiffe-