

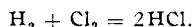
# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 119—142. — 7. Oktober

## Max Bodenstein: Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. Besond. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 9. Mai 1942; eingegangen am 5. August 1942.]

Ich möchte einiges berichten aus der Geschichte der Erforschung einer einzelnen chemischen Reaktion; diese Geschichte läuft jetzt gerade 100 Jahre, ich selbst bin an ihr seit 40 Jahren beteiligt, eine ungeheure Fülle von Arbeit ist ihr gewidmet worden, und dabei ist die Reaktion eine ganz einfache, die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff:



Eine Molekel Wasserstoff und eine Chlormolekel lagern sich um, und das Ergebnis sind zwei Molekeln Chlorwasserstoff.

Das sieht außerordentlich einfach aus, und in dem sehr ähnlichen Falle der Bildung von Jodwasserstoff



ist die Sache auch außerordentlich einfach. Hier findet diese einfache Umlagerung tatsächlich statt, und es hat einer bescheidenen Menge experimenteller und gedanklicher Arbeit bedurft, um das in allen Einzelheiten festzustellen und zahlenmäßig festzulegen.

Beim Chlorwasserstoff ist das ganz anders; der Weg, der von den beiden Ausgangsmolekülen zu denen des Endproduktes führt, ist nicht ein so direkter. Es ist ein Umweg, und er wird durch Nebenumstände weitgehend beeinflußt. Die Erforschung dieses Umweges und dieser Beeinflussungen hat ihrerseits wieder große Umwege und Irrwege gemacht. Wir können heute sagen, daß wir am Ende derselben angekommen sind, und ich will von dem heutigen Standpunkt aus einen Blick auf diese Umwege werfen, die tatsächlich eine Komödie der Irrungen darstellen, die allerdings jetzt ihr happy end gefunden hat.

Die Umsetzung von Chlor und Wasserstoff findet bei Zimmertemperatur nicht ohne weiteres statt, oder nur so unendlich langsam, daß sie auch nach Ablauf der drei Menschenalter, auf die wir zurückblicken wollen, nicht zu bemerken wäre. Schnell geht sie, wenn wir die Gase erwärmen oder wenn wir sie belichten. Diese letztere Reaktion, die photochemische, hat den Gegenstand der meisten Forschungen gebildet, mit ihr will ich mich heute ausschließlich beschäftigen. Die Wege der Reaktion im Dunkeln sind von den photochemischen Arbeiten im wesentlichen mit geklärt worden, wenn auch natürlich nicht ohne eine Reihe eigener Untersuchungen.

Daß Wasserstoff und Chlor sich beim Bestrahlen vereinigen, ist 1801 von Crickshank und dann noch einmal 1809 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt worden. Aber über die qualitative Feststellung dieser Tatsache gingen beide Arbeiten nicht hinaus, und es ist üblich geworden, den Beginn einer systematischen Erforschung der Photochemie des Chlorknallgases in den Untersuchungen von Bunsen und Roscoe zu sehen, deren erste 1856 vor der Royal Society gelesen und 1857 im hundertsten Band von Poggendorfs Annalen veröffentlicht wurde.

Aber hierbei werden die ihnen vorausgehenden Arbeiten von Draper zu gering eingeschätzt. Die erste seiner Veröffentlichungen, die im Phil. Mag. 1843 erschienen ist, wird von Bunsen und Roscoe zitiert als Versuch, „die chemischen Wirkungen des Lichts auf ein vergleichbares Maß zurückführen“ durch Konstruktion eines Geräts, in dem die Geschwindigkeit der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff als Maß für diese Wirkungen verwendet wird. Es wird dort auch anerkannt, daß „Herrn Draper das große Verdienst gebührt, auf direkte Beobachtungen mit einem so unvollkommenen Instrument gestützt, bereits einige der wichtigsten Beziehungen der chemischen Strahlen richtig erkannt zu haben“. Aber weder bei diesen einführenden Worten noch bei der Schilderung der eigenen Versuche erwähnen die beiden Forscher irgend eine der Draperschen Feststellungen, und so erscheinen ihre Beobachtungen durchweg als neu für jeden, der nicht die genannte Mitteilung von Draper und ihre in den nächsten Jahren erschienenen Fortsetzungen kennt. Tatsächlich hat aber Draper bereits mehrere von diesen Beobachtungen gemacht und aus ihnen Schlüsse gezogen, die sich mindestens in ähnlicher Form bei Bunsen und Roscoe wiederfinden. So ist es berechtigt, ihn als den Vater der photochemischen Forschung am Chlorknallgas zu bezeichnen, die danach, da sie sicher 1842 begonnen wurde, jetzt ihre Hundertjahrfeier begehen kann.

Draper hat in einem für wiederholte Messungen geeigneten kleinen Gerät, einer Gasbürette, elektrolytisches Chlorknallgas erzeugt und dann durch Belichtung vereinigt, indem der dabei gebildete Chlorwasserstoff sich in der als Sperrflüssigkeit dienenden Salzsäure löste und dadurch eine meßbare Abnahme des Gesamtvolumens hervorbrachte.

Er hat hierbei festgestellt, daß einer gegebenen Lichtstärke eine bestimmte Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung entspricht, und daß diese bei wechselnder Lichtzufuhr dieser proportional ist — daß also der Apparat als „Tithonometer“, als Meßinstrument für „tithonisches“, d. h. chemisch wirksames Licht dienen kann. Er hat dann weiter gefunden, daß die Lichtwirkung am stärksten im indigofarbenen Licht ist, nach dem roten Ende des sichtbaren Spektrums auf Null, nach dem violetten nur mäßig abnehmend, und dadurch festgestellt, daß nur solches Licht chemisch wirksam sein kann, das absorbiert wird — was übrigens bereits 1818 Grothus gefunden hatte.

Im ersten Augenblick der Belichtung, besonders mit dem Funken einer Leydener Flasche, trat hierbei eine schwache Volumvermehrung auf, die wir heute als „Draper-Effekt“ bezeichnen. Dieser Effekt ist in der Literatur später viel erörtert worden, insbesondere als eine unter Volumvermehrung stattfindende Reaktion zwischen Chlor und Wasserdampf. Er ist tatsächlich nichts anderes als die Folge der Erwärmung des reagierenden Gases und als solche gelegentlich später sogar als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt worden.

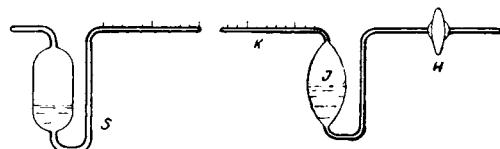
Draper schildert noch eine weitere Beobachtung, die in der Folge die denkbar größte Rolle gespielt hat: Die Reaktion beginnt nicht sofort nach dem Beginn der Belichtung, vielmehr erst nach einem Induktionsstadium, in dem sie zunächst gar nicht stattfindet, dann allmählich in Gang kommt, um schließlich stationär zu werden.

Das Induktionsstadium tritt auch auf, wenn reines Chlor, aus Braunstein und Salzsäure entwickelt, über Kochsalzlösung aufgefangen wird, dann dem Wasserstoff beigegeben und nun das Gemenge belichtet wird. Es bleibt aus, wenn das Chlor zunächst für sich belichtet war: jetzt reagiert es nach der Beimischung von Wasserstoff sofort bei Beginn der Belichtung. Die Vorbelichtung kann mehrere Stunden vor dem Versuch ausgeführt werden, und Draper sieht daher in der Wirkung des Lichts auf Chlor eine Überführung in einen aktiven Zustand, der zunächst erzeugt werden muß, damit flotte Umsetzung stattfinden kann. Er verschwindet nicht nach Aufhören der Belichtung, mindestens nicht in Stunden. Er ist also etwas anderes als die durch Erwärmung hervorgerufene Erhöhung der Aktivität, und Draper faßt das aktive Chlor direkt als allotrope Form des gewöhnlichen auf, in voller Analogie zum Verhältnis des gelben Phosphors zum roten, dessen Entstehen durch Belichten des gelben damals gerade bekannt gewordenen war.

An diese Arbeiten von Draper schließen dann die von Bunsen und Roscoe an.

Auch sie stellten sich die Aufgabe, ein für vergleichbare Messungen der Intensität chemisch wirksamen Lichts geeignetes Instrument zu bauen. Das chemisch wirksame Licht heißt bei ihnen aktinisches, nicht mehr tithonisches, und so wird aus Drapers Tithonometer ein Aktinometer. Sein Prinzip aber ist das alte: Der aus Chlor und Wasserstoff erzeugte Chlorwasserstoff wird in der Sperrflüssigkeit, die jetzt reines Wasser ist, absorbiert und die Volumänderung wird gemessen. Aber um ein Gas reproduzierbarer und definierter Zusammensetzung zu haben, wird es außerhalb des Aktinometers in einer kleinen Zelle elektrolytisch aus Salzsäure erzeugt und so lange durchgeleitet, bis das Aktinometerwasser mit Chlor gesättigt ist und ein, wie die Forscher sagen, „absolut“ reines stöchiometrisches Chlorknallgas das Gefäß erfüllt.

Das Aktinometer ist ein Musterbeispiel für die Produkte von Bunsens Erfindungsgabe und Glasblasekunst und hat in der Folge vielen späteren



Abbild. 1.

Bearbeitern des Gegenstandes gedient. Es besteht, wie Abbild. 1 zeigt, aus einer flachgeblasenen Glasdose J, die etwa 10 ccm Inhalt hat; ihr unterer Teil ist außen geschwärzt und mit Wasser gefüllt, durch das ein Strom elektrolytischen Chlorknallgases eintritt. Der obere gasgefüllte Teil geht in eine lange horizontale Capillare K aus, die vor einer Teilung liegt und mit ihrem Ende bei S wieder unter Wasser taucht. Wird die Gaszufuhr durch einen

Hahn H vor der Dose geschlossen und durch Belichten Chlorwasserstoff erzeugt, so löst dieser sich schnell im Wasser, und die Volumabnahme wird durch die Wanderung des Wasserindex in der Meßcapillare meßbar.

Mit diesem Gerät haben Bunsen und Roscoe zunächst wieder die Erscheinungen der Induktionsperiode beobachtet, die sich auch, wenngleich gemildert, wiederholt, wenn von schwächerer zu stärkerer Belichtung übergegangen wird, oder wenn nach mäßig langer Dunkelpause eine neue Belichtung einsetzt. Würden die Gase getrennt entwickelt und, ehe sie in das Aktinometer eintreten, belichtet, so war die Induktionsperiode, im Gegensatz zu Draper, nicht beseitigt.

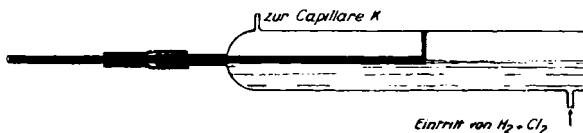
Reines stöchiometrisches Chlorknallgas gibt das Maximum der Wirkung. Jeder Zusatz setzt sie herab, und zwar schwächen:

	0.3 % H <sub>2</sub>	0.5 % O <sub>2</sub>	1.3 % O <sub>2</sub>	2.0 % Cl <sub>2</sub>	7.5 % Cl <sub>2</sub>	18.0 % Cl <sub>2</sub>
von 100 auf	37.8	9.7	2.7	60.2	50.3	41.2

Auch nicht induziertes Chlorknallgas wirkt dem maximal empfindlichen zugesetzt schwächend; 0.6% schwächt von 100 auf 55.5. Dagegen ändert ein Ersatz des Aktinometerwassers durch Salzsäure, die dem Gas 0.13% HCl beimischt, die Geschwindigkeit nicht.

Die Forscher haben dann weiter Messungen der Absorption ausgeführt, die das Licht im Chlor und im Chlorknallgas erfährt, und dabei gefunden, daß die Absorption in reinem Chlor von  $\frac{1}{2}$  Atmosphärendruck schwächer ist als die im Chlorknallgas. Sie schließen daraus, daß neben der optischen Extinktion, die die Energie des Lichts in Wärme umsetzt, eine chemische stattfindet, die sie in die chemische Arbeit verwandelt, die bei der Verbindung mit Wasserstoff geleistet wird.

Die Absorptionsmessungen an reinem Chlor wurden ausgeführt, indem Büchsen mit planen, aufgekitteten Stirnwänden und verschiedener Tiefe der durchstrahlten Schicht zwischen Lichtquelle und Aktinometer gestellt wurden, wobei für die Beziehung zwischen Absorption, Schichtdicke und Konzentration das Gesetz abgeleitet wurde, das wir heute als das von Lambert-Beer bezeichnen. Für die Messungen am Chlorknallgas aber wurde so verfahren, daß das Aktinometer selbst für Durchstrahlung verschiedener Schichtdicken eingerichtet wurde. Dazu wurde die flache Büchse verwandelt



Abbild. 2.

in ein längeres Rohr mit planer Vorderplatte und mit einer halbkreisförmigen Trennungswand von schwarzem Glas, die verschiebbar angeordnet, das Rohr in einem variablen vorderen belichteten und einen rückwärtigen unbelichteten Teil schied. Abbild. 2 zeigt die Anordnung.

Die Summe dieser Beobachtungen führte zu der Vorstellung, daß das Chlor durch Aufnahme der Lichtenergie in einen Zustand versetzt wird, der der Vereinigung mit Wasserstoff einen geringeren Widerstand entgegen-

setzt als beim unbelichteten, also ein aktivierter ist, genau wie bei Draper. Der Zustand braucht eine gewisse Zeit zur Herstellung (Induktion), er verliert sich allmählich, allerdings schneller als bei Draper nach Abstellen der Belichtung (Deduktion), und zu seiner Erzeugung wird die Energie verbraucht, die im reagierenden Chlor mehr absorbiert wird als im wasserstofffreien. Bei der Herstellung des Zustandes werden seitens der Zusatzgase Wirkungen ausgeübt, die katalytische sind und, weil hier in besonders reiner Form auftretend, für das Studium der Katalyse besonders erfolgversprechend sind.

Das ist eine völlig geschlossene Beschreibung des großen Beobachtungsmaterials. Es ist bewundernswert, mit welchem Maß von feiner Experimentierkunst, zäher Arbeit, logischer Denktätigkeit und eleganter Berechnung diese Ergebnisse gewonnen sind — neben mancherlei wertvollen Nebenprodukten, z. B. dem hier zuerst beschriebenen Bunsenbrenner. Und dabei müssen wir heute sagen, daß außer der Feststellung der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs alle Beobachtungen auf eine unerkannte Fehlerquelle zurückzuführen sind, und daß alle aus ihnen gezogenen Schlüsse über das Wesen photochemischer Reaktionen falsch sind. Das Chlorknallgas war das denkbar ungeeignetste Versuchsobjekt, um an ihm im damaligen Stande des Wissens die Gesetze der chemischen Wirkung des Lichts zu studieren.

Die „photochemische Induktion“, die durch die folgenden fünfzig Jahre als eine feststehende charakteristische Eigenschaft der chemischen Lichtwirkung in jeder Darstellung der Photochemie erscheint, ist nichts weiter als die Folge von Verunreinigungen des Gases. Diese Erkenntnis lässt die Grundlage verschwinden, auf der die Vorstellung einer allmählichen Überführung des Chlors in einen reaktionsfähigen Zustand und damit die neben der „optischen“ einhergehende „chemische“ Extinktion des Lichts beruht. Sie beseitigt also das wesentliche Ergebnis der klassischen Arbeiten.

Daß das Induktionsstadium auf Verunreinigungen zurückzuführen sei, und daß diese durch die Belichtung zunächst verbraucht werden müssen, das hat zuerst van't Hoff als Vermutung geäußert. Den experimentellen einwandfreien Nachweis verdanken wir Burgeß und Chapman (1906). Sie stellten fest, daß das Induktionsstadium verschwindet, wenn das Aktinometergefäß und das Aktinometer-Wasser vorher mit Chlor ausgekocht werden. Sie sahen darin die Zerstörung eines Stoffes, der auch in der photochemischen Reaktion zunächst zerstört werden muß, bevor die Vereinigung mit Wasserstoff einsetzen kann. Sie vermuteten Ammoniak oder seine Chlorierungsprodukte als Träger dieser Eigenschaft und konnten zeigen, daß tatsächlich Zusatz sehr kleiner Mengen von Ammoniak — oder organischer Amine — in einem von Induktionserscheinungen befreiten Aktinometer diese wieder hervorruft. Sie konnten dann weiter dartun, daß eine Reihe anderer Stoffe (Ozon, Chlordioxyd) in ähnlicher Weise hemmende Wirkungen ausüben und dabei verbraucht werden, nicht aber eine große Anzahl anderer wie Salpetersäure, Permanganat, Wasserstoffsperoxyd, Stickoxydul, Chlormonoxyd.

Sauerstoff zeigt ein eigenes Verhalten: er hemmt, wie schon Bunsen und Roscoe gefunden haben, die Reaktion, aber er wird dabei nicht verbraucht.

Die Deutung der Induktion als Hemmung der Reaktion durch Spuren von Verunreinigungen, die dabei verbraucht werden, beschreibt — im Verein mit der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs oder auch solchen stark wir-

kenden Verunreinigungen, die mit den Zusatzgasen eingeschleppt werden — ungezwungen alle eigenartigen Beobachtungen der alten Arbeiten.

Das stationäre Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit ist dann stets ein Kompromiß zwischen der Zerstörung der Verunreinigungen und der Geschwindigkeit, mit der sie aus dem Wasser des Aktinometers oder aus unbelichteten Apparateilen in den Reaktionsraum eindiffundieren. Dem entspricht auch die Tatsache, daß es Bunsen und Roscoe im Gegensatz zu Draper nicht gelang, die getrennten Gase durch vorherige Belichtung über das Induktionsstadium zu bringen — sie wurden bei ihnen durch ungereinigtes Wasser geleitet und entnahmen dem wieder Ammoniak — und ebenso wird die scheinbar stärkere Absorption im reagierenden Gase gegenüber reinem Chlor verständlich. Hier ist die Zerstörung der Verunreinigung im Verhältnis zur Nachlieferung um so mehr heruntergesetzt, je mehr durch den längeren Lichtweg die Intensität geschwächt wird; die als Kompromiß sich ergebende Reaktionsgeschwindigkeit, die ja als Maß für die absorbierte Lichtintensität benutzt wurde, wird also bei längerem Lichtweg stärker herabgesetzt als durch die Absorption allein, und letztere erscheint verstärkt. Die an sich genial ersonnene Kombination von Reaktionsgefäß und Meßinstrument, die zu diesen Versuchen benutzt wurde, hat also infolge dieser Wirkung der Verunreinigungen zu einem bösen Irrtum geführt.

Über die Reaktionen, durch die die Verunreinigungen zerstört werden, haben Chapman und seine Mitarbeiter, die in der Folge eine große Anzahl wertvoller Untersuchungen über den Gegenstand veröffentlicht haben, nur Vermutungen äußern können, und wenn auch die Charakterisierung des Induktionsstadiums als verbunden mit dem Verbrauch dieser Verunreinigungen eine äußerst wertvolle Erkenntnis war, die alle hiermit verbundenen Erscheinungen einheitlich beschreibt, so läßt sie doch die Frage völlig unberührt, wodurch so kleine Stoffmengen — es handelt sich ja um die Ammoniakspuren, die im Laboratoriumswasser nicht ohne besondere Operationen zu beseitigen sind — so ungeheuer hemmende Wirkungen ausüben können, oder wodurch Sauerstoff zu ähnlichen Wirkungen befähigt ist, ohne dabei verbraucht zu werden.

Hierüber konnte erst Klarheit gewonnen werden, nachdem über das Wesen photochemischer Umsetzungen grundlegend neue Vorstellungen entwickelt worden waren, wie das im Anfang dieses Jahrhunderts von Einstein und etwas weniger bestimmt von Johannes Stark durch Anwendung der Quantentheorie geschehen ist. Einstein postulierte ein photochemisches Äquivalentgesetz: Um eine Molekel photochemisch umzusetzen, bedarf es der Absorption eines Lichtquants — Stark sprach analog von einem oder ein paar Quanten.

Hier war eine Beziehung zwischen strahlender Energie und chemischem Umsatz geschaffen, die versprach, in ähnlicher Weise für photochemische Reaktionen übersichtliche Verhältnisse zu liefern, wie das Faradaysche Gesetz von der Äquivalenz von Stoffmenge und Elektrizitätsmenge für die Vorgänge der Elektrochemie. Aber als man diese Beziehung auf einige hinreichend untersuchte photochemische Vorgänge anwandte, was Winter 1912 getan hat, stellte sich heraus, daß sie bei einigen ganz wohl erfüllt ist, bei anderen aber gar nicht, daß bei den ersten ganz wohl eine Molekel auf ein absorbiertes Quant umgesetzt wurde, bei den letzten aber viel weniger oder ganz außerordentlich viel mehr.

Die Aufklärung dieser Abweichungen brachte dann zugleich die Deutung der hemmenden Wirkungen der Verunreinigungen und des Sauerstoffs. Sie wurde erreicht durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Lichtintensität.

Das geschah in einer Untersuchung, die Dr. Dux 1911—1913 auf meine Veranlassung ausführte. Wir hatten die Geschwindigkeit der Bildung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff aus den Elementen gemessen, und ich hatte den Wunsch, das Gleiche am Chlorwasserstoff zu tun. Da schien mir das Bunsen-Roscoesche Aktinometer ein zur Anstellung zahlreicher Versuche mit wechselnden Konzentrationen der Reaktionspartner wenig geeignetes Instrument. Im Verlauf der Umsetzung ändert das Gas in ihm seine Zusammensetzung nicht, und um es neu mit Gasen neuer Mischungsverhältnisse zu füllen, waren jedesmal lange Vorbereitungen nötig (als diese Arbeit geplant wurde, war die Induktion noch nicht als Folge von Verunreinigungen erkannt worden).

Die Untersuchung von Dux wurde daher so ausgeführt, daß ein evakuiertes Gefäß von Quarzglas mit gemessenen Drucken von Chlor und Wasserstoff gefüllt und nach jeder Belichtung mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Chlor und Chlorwasserstoff froren dabei aus, und der Druck des nunmehr allein übrig gebliebenen Wasserstoffs war ein bequemes Maß für den Fortschritt der Reaktion. Dabei war das Gefäß in den ersten Versuchen noch mit gefetteten Glashähnen abgeschlossen. Unverkennbare Verzögerungen, die jedesmal bei längeren Arbeitspausen eintraten, ließen vermuten, daß aus diesen Fetthähnen die verzögernd wirkenden Verunreinigungen eindiffundierten. Sie wurden durch Platinventile ersetzt — als Manometer hatte von Anfang an eine unmittelbar angeschrmolzene Quarzglasspirale gedient — und nun konnten sehr gut reproduzierbare Daten erhalten werden. Sie lieferten ein Geschwindigkeitsgesetz, das für Gase mit nicht zu wenig Wasserstoff die einfache Gestalt hatte:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k' \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]} \text{ oder } = k \cdot \frac{J_{\text{absorbiert}} \cdot [Cl_2]}{[O_2]}.$$

Nun wurde versucht, das Gesetz der Äquivalenz von einem absorbierten Quant mit einer umgesetzten Molekel auf die Beobachtungen anzuwenden. Allerdings hatten weder wir noch sonst jemand am Chlorknallgas gemessen, wieviel Molekeln auf ein absorbiertes Lichtquant umgesetzt werden, aber aus der Energie der Lampen, den geometrischen Verhältnissen von Lampen und Reaktionsgefäß und aus der ungefähr bekannten Absorption des Chlors konnte ich berechnen, daß von dieser Äquivalenz gar keine Rede sein konnte, daß vielmehr sehr viele Molekeln auf ein Quant umgesetzt werden. Ich schätzte damals eine Million, es mögen etwa 10000—50000 gewesen sein.

Dies und die den bisherigen Gesetzen der Reaktionskinetik so ganz und gar nicht entsprechende Geschwindigkeitsgleichung versuchte ich zu deuten durch die Annahme einer Folge von Teilreaktionen sehr eigener Art, bei denen jeder Reaktionsakt sofort wieder den Keim zu einem neuen hervorbringt, eine Reaktionsart, die sich später als ungeheuer verbreitet erwiesen hat, und die wir heute nach einem Vorschlag von Christiansen Kettenreaktionen nennen. Die von mir angenommenen Teilreaktionen waren diese:

Durch den Akt der Lichtabsorption spaltet sich die Chlormolekel in positiven Rest und Elektron; das Elektron wird von einer zweiten Chlormolekel eingefangen, bringt diese zur Umsetzung mit der Wasserstoffmolekel und wird dabei wieder frei. Es kann nun aufs neue sich an eine Chlormolekel anlagern und diese wieder zur Reaktion befähigen, und dieses Spiel kann sich so lange wiederholen, bis das Elektron einmal von einer Sauerstoffmolekel eingefangen wird, und wie wir heute sagen, die Kette damit abgebrochen wird.

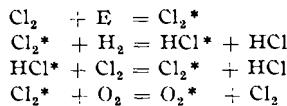
Eine solche Folge läßt verstehen, daß auf ein Quant, das einen Primärakt hervorruft, sehr viele Moleküle Chlor reagieren, sie läßt verstehen, daß Sauerstoff hemmt. Sie läßt auch verstehen, daß der Sauerstoff „nicht“ verbraucht wird: wenn auf 10000 oder mehr Kettenglieder, deren jedes 2 HCl produziert, einmal ein Kettenabbruch folgt, der ein O<sub>2</sub> verbraucht, so ist das mit unseren analytischen Mitteln nicht zu bemerken. Das Einfangen des Elektrons durch O<sub>2</sub> muß daher wenig begünstigt sein gegenüber dem durch Cl<sub>2</sub> — durchaus plausibel. Die Verunreinigungen, welche stark hemmen und dabei verbraucht werden, also das Induktionsstadium liefern, könnten eher geneigt sein, das Elektron festzuhalten und damit die Ketten abbrechen, ehe sie lang werden: Es würde dann auf wenige Kettenglieder ein Abbruch folgen, also ein erkennbarer Verbrauch der hemmenden Stoffe eintreten — was durchaus denkbar wäre.

Qualitativ wäre solche Reaktionsfolge also mit den Beobachtungen im Einklang. Das beobachtete Reaktionsgesetz aus ihr abzuleiten, gelang durch Anwendung einer neuen Rechnungsweise für solche zusammengesetzten Reaktionen, die ich bei der Gelegenheit benutzte, ohne mir über ihre Berechtigung viel Gedanken zu machen. Sie erwies sich damals als brauchbar und hat sich weiterhin bewährt — ich will sie später kurz erläutern.

Die Vorstellung der Kettenreaktionen, bei der so gewissermaßen das abgespaltene Elektron der Katalysator war, der die Lichtreaktion über das ursprüngliche Maß hinaus beschleunigte, ließ sich auf etwa die Hälfte aller Lichtreaktionen anwenden, für die damals in der Literatur Material vorlag. Diese Hälfte hatte solche zu großen „Quantenausbeuten“, wie die Chlorknallgasvereinigung, und das stets, soweit das festgestellt war, in Verbindung mit solchen eigenartigen Geschwindigkeitsgleichungen. Bei anderen galt das Äquivalentgesetz ungefähr, bei wieder anderen waren die Ausbeuten zu klein. Auch diese ließen sich nach dem neuen Berechnungsverfahren beschreiben durch die Vorstellung, daß die im Licht aktivierten Moleküle des Ausgangsstoffes sich verteilten in solche, die reagierten, und solche, die ihre Aktivität verloren.

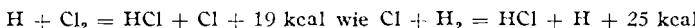
So lieferte diese Vorstellung nicht nur eine Deutung der eigenartigen Beobachtungen am Chlorknallgas, sondern darüber hinaus auch eine allgemeine Systematik und Theorie der photochemischen Reaktionen. Aber es stellte sich sehr schnell heraus, daß ihre Grundlage falsch war: belichtetes Chlor spaltet sich nicht in Elektron und positiven Rest, es wird nicht ionisiert, die aufgenommene Energie wird in anderer Weise verwendet. Diese Erkenntnis — die mir aufs kräftigste von den physikalischen Kollegen entgegengehalten wurde, als ich im August 1913 diese Dinge der Bunsengesellschaft vortrug — ändert aber nur die spezielle Art der Einzelreaktionen. Daß der ganze Vorgang sich aus einem mit der Lichtabsorption verbundenen Primärakt, aus einer Kette sich wiederholender Paare von Teilreaktionen und aus einem Kettenabbruch zusammensetzt, das wird dadurch nicht berührt. Bei

der nächsten Tagung der Bunsengesellschaft konnte ich zeigen, daß man zum selben Ergebnis gelangt, wenn man eine Energiekette annimmt (\* bedeutet eine energiereiche Molekel):



Kurz darauf hat dann Nernst vorgeschlagen, als „Kettenträger“ die Atome Cl und H anzunehmen — und es kann heute kein Zweifel mehr sein, daß dies die Zwischenstoffe sind, über die die Umsetzung sich vollzieht. Aber es gehörte schon der feine Spürsinn und das bewußte oder unbewußte Beiseitelassen von Nebenumständen dazu, die der geniale Mann so oft bei seinen großen Entdeckungen bewiesen hat, um damals diese Annahme zu machen. Es ist interessant zu sehen, wieweit das nötig war.

Er sagt (1918), sein neuer Wärmesatz führe dazu, die Reaktionen zu beurteilen, die zwischen den Stoffen möglich seien, und erlaube daher auch für solche Reaktionen Angaben zu machen, an denen Atome beteiligt seien. So sei z. B. die Reaktion  $\text{Br} + \text{H}_2$  unmöglich, da sie mit 15 kcal endotherm sei; dagegen wäre beim Chlorknallgas sowohl

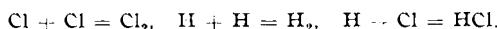


sehr wohl möglich.

Dies ist eine unberechtigte Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes. Er sagt aus über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Reaktionen größerer Massen, an denen viele Moleküle mit ihren statistischen Mittelwerten beteiligt sind, nicht aber über die Umsetzungen einzelner. Die Reaktion  $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$  ist tatsächlich die Grundlage der Bildung von Bromwasserstoff. Sie findet allerdings selten statt, nur bei solchen Partnern, die, auf ein Mol. gerechnet, um jene 15 kcal — in Wahrheit noch um ein wenig mehr — energiereicher sind, als das Mittel aller Moleküle. Es wären daher die beiden genannten Reaktionen beim Chlorwasserstoff durchaus auch dann möglich, wenn die eine eine negative Reaktionswärme hätte.

Eine zweite Inkorrekttheit liegt darin, daß Nernst trotz ausdrücklicher Bezugnahme auf die Beziehung  $N \cdot h\nu = Q$  — die auf ein Mol. bezogene Energie der Quanten ist gleich der Wärmetonung — die Dissoziation des Chlors in Atome annahm und dabei für die Dissoziationswärme der Chlormolekel die damals als richtig geltende Zahl 106 kcal einsetzte — die mit der von 100 kcal für die des Wasserstoffs zu obigen Reaktionswärmenden führt; denn eine Spaltung der Chlormolekel in Atome ist im sichtbaren Licht und im langwelligen Ultraviolet unmöglich, wenn  $Q = 106$  kcal ist. Diese Energie entspricht einer Wellenlänge von 2700 Å; also nur bei recht kurzem UV-Licht wäre diese Chlorknallgasreaktion möglich, während sie wirklich im blauen Licht glatt verläuft.

Auch für den Kettenabbruch hat Nernst Umsetzungen vorgeschlagen, die auf die tatsächlichen Beobachtungen keine Rücksicht nehmen. Es sollten die Atome rekombinieren:



Das würde für die Geschwindigkeit eine Proportionalität mit  $J^{1/\nu_{\text{absorbiert}}}$ , nicht mit  $J^{1/\nu_{\text{absorbiert}}}$  ergeben, wie die Beobachtungen lieferten, und die

Sauerstoffhemmung bliebe ungedeutet ebenso wie die Wirkung der hemmenden Verunreinigungen.

Der Kettenabbruch vollzieht sich anders als Nernst vorschlug; aber für den Beginn und für die Kettenglieder hat er recht gehabt. Die Dissoziation der Chlormolekel ist billiger geworden — über etwa 70 kcal, die eine Serie mäßig genauer Gasdichtebestimmungen von Trautz ergab, bis zu 56.5 kcal, die 1925 James Franck aus einer Deutung des Absorptionsspektrums mit großer Genauigkeit ableitete.

Wir wissen also seit 1913, daß die Chlorknallgasvereinigung eine Kettenreaktion ist, und haben seit 1918 die Vermutung, daß sie über die Atome verläuft. Diese hat sich inzwischen zur Gewißheit verdichtet, aber das ist nur ganz allmählich geschehen. Es hat viele Zweifel, und zwar experimentell wohl begründete Zweifel gegeben, eine ungeheure Zahl von Untersuchungen hat man dem Gegenstand gewidmet — neben vielen Arbeiten meines Instituts seien genannt solche von Mellor in Manchester, von Chapman und seinen Mitarbeitern in Oxford, von Allmand in London, Norrish und Rideal in Cambridge, von Rollefson in Berkeley, von Weigert in Leipzig, von Coehn und von James Franck in Göttingen, von Semenoff in Leningrad, ohne daß damit im mindesten auf Vollständigkeit Anspruch gemacht sein soll — und ihre Ergebnisse widersprechen einander oft vollständig.

1925 gingen wir nach einer ausgiebigen Diskussion auf der Tagung der Faraday-Society in Oxford mit einem Ausspruch von Hrn. Chapman auseinander: „Für die Chlorwasserstoffbildung hat jeder Autor einen eigenen Mechanismus“, und 1927 bezeichnete Hinshelwood in dem jährlichen Bericht der Chemical Society die Reaktion als die Mona Lisa der Chemie und pries ihren Reiz des Geheimnisvollen, ja Irrationalen.

Wie ist so viel Unklarheit möglich? Der Grund liegt darin, daß die meist sehr langen Ketten durch recht verschiedene Vorgänge abgebrochen werden können, und daß einer von diesen Kettenabbrüchen wieder in seiner Geschwindigkeit ungeheuer stark modifiziert wird durch ähnliche Verunreinigungen, wie sie zum Auftreten des Induktionsstadiums geführt haben, aber auch durch das normale Produkt der Reaktion, den Chlorwasserstoff.

Ich will das sogleich näher ausführen. Vorher aber möchte ich noch über zwei experimentelle Tatsachen berichten, die einmal den Charakter der Chlorwasserstoffbildung als Kettenreaktion und andererseits den Weg über die Atome aufs anschaulichste erweisen. Die erste ist in einer Arbeit von Weigert und Kellermann 1922 mitgeteilt worden. Sie haben eine flache Glasbüchse mit Wasserstoff-Chlor-Gemisch durch einen intensiven Funken etwa eine Milliontel Sekunde lang belichtet und unmittelbar danach in schneller Folge mehrfach photographiert, in einem Licht, das von Chlor nicht absorbiert wird und daher in ihm keine chemische Wirkung hervorrief. Die Aufnahmen zeigen eine Schliere, die bis  $\frac{1}{200}$  Sekunde nach dem Funken intensiver wird, um dann bei  $\frac{1}{20}$  Sekunde etwa wieder verschwunden zu sein.

Die Schliere ist natürlich die Folge der Reaktionswärme, und so zeigt dieser Vorgang aufs deutlichste, daß an die primäre Wirkung der Belichtung sich eine Dunkelreaktion anschließt, deren Dauer die der Belichtung um mehr als das Tausendfache übertrifft.

Ein experimenteller Nachweis für die Wirksamkeit der Atome in der Kette liegt in der Tatsache, daß die verschiedensten Methoden, Atome von Wasserstoff oder Chlor im Wasserstoff-Chlor-Gemenge zu erzeugen, zu den

gleichen Ketten führen wie die Belichtung. Die einwandfreisten sind wohl die von Bogdandy und Polanyi, die durch die Reaktion

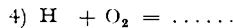


Chloratome in beigemengtem Chlorknallgas entstehen ließen, und von Bonhoeffer, der Wasserstoffatome, die in der Entladung nach Wood erzeugt waren, in die Wasserstoff-Chlor-Mischung einführt.

Um den Kettenabbruch zu übersehen, ist es zweckmäßig, zunächst einmal die Glieder der Atomkette so zu formulieren, wie wir sie heute als sicher ansehen dürfen. Das ergibt folgende Reaktionsfolge:

- 1)  $\text{Cl}_2 + \text{E} = 2\text{Cl}$
- 2)  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$
- 3)  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$

2 und 3 wiederholen sich mehr oder weniger oft — wir sind kürzlich bis zu 4 millionenmal gelangt — und nun folgt ein Kettenabbruch. Für den wollen wir, um die Behandlungsart zu illustrieren, eine Reaktion ansetzen



und vorläufig annehmen, daß diese keine weiteren Folgen hätte, als daß das H-Atom verbraucht wird.

Dann können wir die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung in folgender Weise berechnen: Sehr schnell nach dem Beginn der Belichtung stellt sich ein Zustand ein, in dem die Konzentration der Zwischenstoffe, der Atome, sich so wenig mit der Zeit ändert, daß wir sie für mäßige Zeitintervalle als konstant ansehen dürfen. Wenn wir nun für die Geschwindigkeit ihres Entstehens und Verschwindens die Gesetze normaler chemischer Reaktionen ansetzen, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad & d[\text{Cl}]/dt = 2J_{\text{adsorbiert}} - k_2[\text{Cl}] \cdot \text{H}_2 - k_3[\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] = 0 \\ \text{II)} \quad & d[\text{H}]/dt = k_2[\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2] - k_3[\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] - k_4[\text{H}] \cdot [\text{O}_2] = 0 \\ \text{I} + \text{II} \quad & 2J_{\text{adsorbiert}} - k_4[\text{H}] \cdot [\text{O}_2] = 0 \\ & [\text{H}] = \frac{2J_{\text{ads}}}{k_4[\text{O}_2]} \end{aligned}$$

Nun ist nach 2) und 3)  $d[\text{HCl}]/dt = k_2[\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2] + k_3[\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2]$ . Die beiden Addenden sind aber nach I einander gleich, weil  $2J_{\text{ads}}$  gegen sie vernachlässigt werden kann: ein Kettenbeginn gegenüber vielen Kettengliedern.

Dann aber ist:

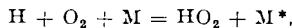
$$d[\text{HCl}]/dt = 2k_3[\text{H}] \cdot [\text{Cl}_2] = \frac{4k_3}{k_4} \cdot \frac{J_{\text{ads}} \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2]}$$

Das ist die Gleichung, die Dux und ich 1913 gefunden hatten, gültig allerdings nur, solange  $[\text{H}_2]$  nicht gar zu klein gegen  $[\text{Cl}_2]$  wird. Sie ist in der Folge erheblich modifiziert worden, und sie kann einer erheblich anderen Platz machen: Das Erste, weil die angenommene Gleichung 4)  $\text{H} + \text{O}_2 = \dots$  durchaus unvollständig ist, das Zweite, weil neben ihr oder sie verdrängend andere Vorgänge als Kettenabbrüche sich betätigen können.

Zunächst ihre Modifikation und die Vervollständigung der Gleichung 4). Die Letztere ist in mehrfacher Richtung nötig: Was bildet sich, wenn H

mit  $O_2$  reagiert? Zunächst ein Stoff  $HO_2$ , den wir für sich nicht herstellen können, der aber als kurzlebiges Radikal zweifellos existenzfähig ist. Dies  $HO_2$  tritt immer auf, wenn Wasserstoffatome mit Sauerstoff zusammenkommen, sicher in ruhiger Reaktion, wenn Wasserstoff und Sauerstoff durch geeignete Zufuhr von Lichtenergie in Wasserstoffsperoxyd übergeführt werden, vielleicht auch in Flammen und Explosionen, wenn Wasserstoff oder wasserhaltige Gase verbrennen. Es geht schnell in Wasser oder unter besonderen Bedingungen in Wasserstoffsperoxyd über.

Nun wissen wir aber heute — seit etwa 20 Jahren —, daß solche Additionsreaktionen wie  $H + O_2 = HO_2$  nicht ohne weiteres möglich sind. Das Gebilde  $HO_2$ , das beim Zusammentritt der beiden Partner entsteht, ist nichts Stabiles. Die Energie, die aus dem Stoß der zusammentretenden Molekülen und aus der Reaktionswärme frei wird, jagt die Teile wieder auseinander, wenn sie nicht nach sehr kurzer Zeit an irgendeine dritte Molekel abgegeben wird. Das ist in analogen Fällen, z. B. für  $Br + Br = Br_2$ , mit aller Exaktheit festgestellt worden. Wir müssen also schreiben



wo  $M$  irgendeine andere Gasmolekel ist, die nach Übernahme der Energie eine energiereiche Gasmolekel  $M^*$  wird.

Wenn das richtig ist, so resultiert eine Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4k_3}{k_4} \cdot \frac{I_{abs.}[Cl_2]}{[O_2] \cdot (n[M_1] + m[M_2] + p[M_3] + \dots)}$$

wo  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  ... die Konzentrationen der Moleküle der verschiedenen Gasarten sind (Wasserstoff, Chlor, Chlorwasserstoff, Sauerstoff und aller sonst etwa zugesetzten Fremdgase) und  $n$ ,  $m$ ,  $p$  ... die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die einzelnen Molekelarten bei der Energie-Übernahme wirken.

Bei unseren Untersuchungen hatten wir solche spezifischen Einflüsse der Gase niemals bemerkt. Wir hatten nicht nach ihnen gefahndet, denn man wußte von der Notwendigkeit dieser Dreierstoßwirkung damals nichts. Aber sie hätten sich, wenn sie vorhanden gewesen wären, in den Versuchen zeigen müssen.

Bei anderen Forschern hatten sie sich gezeigt. Chapman (Oxford) hatte eine hemmende Wirkung größerer Konzentrationen von Wasserstoff gefunden — diese Konzentrationen stehen ja als Faktor im Nenner, bedeuten also eine Hemmung. Später (1933) fanden Ritchie und Norrish (Cambridge), daß Chlorwasserstoff besonders stark hemmend wirkt. Die hemmende Wirkung des Wasserstoffs habe ich zu einer Zeit, als man von der Notwendigkeit des stabilisierenden Dreierstoßes noch nichts wußte, zu deuten versucht als die von beigemischtem Sauerstoff, der ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen immer im Wasserstoff mitgebracht wird — aber für diese Beobachtung einer besonders starken Hemmung durch Chlorwasserstoff gab es eine einfache Deutung nicht.

Ich habe dann später einen Mitarbeiter Dr. Launer veranlaßt, die Versuche der letztgenannten Autoren nachzuprüfen. Er fand deren Beobachtungen bestätigt. Zufällig war er ein Amerikaner, und so kamen wir zum Ergebnis: Bei deutsch sprechenden Beobachtern ist dieser hemmende Einfluß der einzelnen Gase nicht vorhanden; bei englisch sprechenden tritt er auf. Immerhin

eine sehr befriedigende Erklärung ist das nicht — zumal Dr. Launer ebenso gut deutsch sprach wie englisch.

Wo liegt der Grund? In folgendem: So gut der Stoß mit einer Gasmolekel die Verbindung  $\text{HO}_2$  stabilisiert, so gut tut es ein Stoß mit der Gefäßwand. Aber während die Wahrscheinlichkeit, mit der bei den Stößen im Gasraum die Reaktion erfolgt, eine ganz bestimmte ist, unabänderlich, konstant, ist das bei allen solchen Wandreaktionen nicht der Fall. Hier hängt die Erfolgswahrscheinlichkeit in höchstem Maße vom Zustande der Wand ab, ob sie glatt, ob sie rauh ist, von Glas, von Quarzglas, von Metall; ob an ihr irgendwelche Stoffe adsorbiert sind, die der stoßenden Molekel gegenüber die Stelle der unter ihnen liegenden Wand von Glas oder dergl. einnehmen, oder gar mit ihr chemisch reagieren, und dergl. mehr.

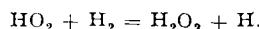
Wir müssen also neben die Glieder  $n[\text{M}_1]$ ,  $m[\text{M}_2] \dots$  noch ein Glied  $+yW$  setzen:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{4k_3}{k_4} \cdot \frac{I_{\text{abs.}} [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2] \cdot (n[\text{M}_1] + m[\text{M}_2] + \dots + yW)}$$

und dieses Glied  $yW$  ist abhängig von der zufälligen Art des Gefäßmaterials und der Vorbehandlung des Gefäßes.

Launer hat zeigen können, daß er durch verschiedene Behandlung der Gefäsoberfläche weitgehende Änderung der beobachteten Geschwindigkeit erhalten konnte. Insbesondere hemmten Beschläge, die sich in der Flamme, in der die Quarzglasgefäße geformt werden, auf diesen leicht bilden, die Reaktion sehr kräftig. Unsere älteren Messungen waren in solchen Quarzgefäßen gemacht worden, die ganz trüb beschlagen waren. Es hat also hier dieses Glied  $yW$  einen sehr großen Wert gehabt, einen so großen, daß daneben die kleinen Änderungen der anderen Addenden nicht bemerkbar wurden. Ich habe jetzt alle vorhandenen Untersuchungen der verschiedenen Schulen einheitlich berechnen können, wobei alle Konstanten gleich bleiben und nur dieses Wandglied variiert wird — und alles ist in bester Übereinstimmung.

Aber  $\text{HO}_2$  ist noch kein stabiles Endprodukt. Es wandelt sich in Wasserstoffsuperoxyd um, und zwar, wie wir heute mit Sicherheit sagen können — aus Gründen, deren Darlegung zu weit führen würde — nach

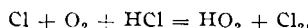


Das dabei entstehende H setzt dann zwar die Kette fort, so daß die Bildung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in summa keinen Kettenabbruch bedeutet. Aber  $\text{H}_2\text{O}_2$  selbst reagiert äußerst prompt sowohl mit H als auch mit Cl (beides experimentell nachgewiesen), und so kommen ein, oder wenn man die Angelegenheit genauer verfolgt, zwei Kettenabbrüche zustande.

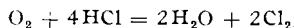
Dabei bildet sich Wasser, der Sauerstoff wird also endgültig verbraucht. Haben wir lange Ketten, so ist das experimentell nicht zu bemerken. Ist aber sehr viel Sauerstoff gegenüber verhältnismäßig wenig Chlor vorhanden, so kann man es analytisch ermitteln. Das hat Weigert qualitativ schon 1907 gezeigt. Quantitativ haben bei uns Fräulein Cremer und P. W. Schenck, in England Ritchie und Norrish die Sache verfolgt, und dabei kam die Beziehung des gebildeten Wassers zum gebildeten Chlorwasserstoff bei verschiedenen Verhältnissen der Ausgangsgase vernünftig heraus.

Aber nicht nur H-Atome, sondern auch Cl-Atome können durch Sauerstoff weggefangen werden. Das geschieht mit wesentlich geringerer Stoßausbeute.

Und es geschieht auch — wie wir erst durch die genannte Arbeit von Launer wissen — nicht durch die Bildung von  $\text{ClO}_2$ , sondern durch eine Reaktion



die, wenn man die weiteren Schicksale des  $\text{HO}_2$  bis zur Bildung stabiler Stoffe verfolgt, nichts anderes ist als der erste Akt eines durch Chlor und Licht sensibilisierten Deacon-Prozesses,



der sich übrigens in der älteren Literatur des Chlorknallgases schon experimentell ermittelt findet.

Diese nebeneinander laufenden Reaktionen des Kettenabbruchs, die alle auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen sind, geben also eine Fülle von Komplikationen, deren Entwirrung wesentlich erschwert wurde durch die Tatsache, daß sie z. Tl. als Wandreaktionen mit variablen Geschwindigkeitskonstanten sich betätigen.

Immerhin sind die Wandreaktionen hier beim Kettenabbruch durch Sauerstoff nur eine zusätzliche Komplikation. Ausschließlich an der Wand enden die Ketten, wenn Sauerstoff fehlt. Aber welcher Vorgang ist es, der sie jetzt abbricht?

Es ist heute, wo man mit ausgezeichneter Vakuumtechnik und mit fraktionierter Verflüssigung und Verdampfung aller Gase arbeiten kann, nicht allzu schwierig, Chlor ganz frei von Sauerstoff zu machen, und beim Wasserstoff ist das noch leichter. Aber selbst dann kommt ein Kettenabbruch durch  $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}^*$ , an den man zunächst denken kann, nicht zustande, die Konzentration der Chloratome bleibt stets zu klein, um dieser Reaktion nennenswerte Geschwindigkeit zu erteilen. Sie verschwinden vielmehr, indem sie an die Wand gelangen, dort festgehalten werden und dort mit ihresgleichen rekombinieren oder mit adsorbierten Verunreinigungen reagieren. Die Fähigkeit der Wand, die Atome einzufangen, ist nun derart wechselnd, daß es schon innerhalb einer einzelnen Arbeit nur bei sorgfältigster Gleichhaltung auch der ganz nebensächlich erscheinenden Arbeitsbedingungen möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, und daß kaum jemals in zwei verschiedenen Laboratorien die Bedingungen so gewählt werden, daß die Wandwirkung gleich ist.

Hierfür ein paar Daten. Wir kennen heute die Geschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktionen, z. B.  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  — davon will ich gleich sprechen — und aus dieser und der gemessenen Größe

$$d[\text{HCl}]/dt = 2k_3[\text{Cl}].[\text{H}_2]$$

können wir die Konzentration der Cl-Atome berechnen, die bei der bequem meßbaren Geschwindigkeit in der Größenordnung von  $10^{-7}$  mm Hg liegt. Wir können daraus ausrechnen, wie oft sie an die Wand stoßen und kennen andererseits aus der Zahl der absorbierten Lichtquanten und der dadurch bedingten Kettenbeginne die ihnen gleiche Zahl der Kettenabbrüche. Dabei fanden wir, daß an einer Wand von chloriertem Silber jeder  $10^4$ te Stoß erst zum Verschwinden des Chloratoms führte, und an einer solchen von Quarzglas hatten wir vorher ähnliches beobachtet. Demgegenüber rekombinieren die in der Entladung bei 0.5 mm Druck erzeugten Chloratome fast bei jedem Stoß auf die Wand.

Der Unterschied liegt in der Wandbeladung mit irgendwelchen Fremdmolekülen. Hier sind es die von Chlorwasserstoff. Die genannten Untersuchungen wurden ausgeführt in strömenden Gasen, die monatelang durch die Gefäße liefen, meist unter Belichtung, und die Wand mit Chlorwasserstoff belegt hatten.

In einer anderen Arbeit wurde ein Quarzglasgefäß mit äußerster Sorgfalt gasfrei gemacht. Ein sehr reines Chlorknallgas, das man einließ, reagierte so gut wie gar nicht, d. h. die Chloratome wurden prompt von der Wand festgehalten. Es wurde ausgespumpt, aber nicht mehr mit der gleichen Sorgfalt wie zuerst, das Gefäß war ja schon „rein“. Eine neue Füllung reagierte merklich schneller. Und als dieselbe Operation nochmals wiederholt wurde, explodierte das Ganze beim ersten Lichtstrahl.

Es ließen sich mehr Beispiele anführen dafür, daß die wechselnde Wandbeladung mit Chlorwasserstoff ungeheure Veränderungen in der Beseitigung der Chloratome und damit der Kettenlänge hervorruft. Wenn also ein Autor zwischen den Messungen sehr energisch auspumpt, der andere nur das alte Gas so weit wegnimmt, daß es die Zusammensetzung des neuen nicht stört, so gibt das starke Unterschiede in der Geschwindigkeit und, da sich im ersten Fall die hemmende Wirkung der Wandrekombination ständig vermindert, meist auch im Gesetz des Gesamtvorgangs.

Aber nicht Chlorwasserstoff allein ist hierfür wirksam. Jede andere Gasbeladung hat Einfluß, meist allerdings im Sinne stärkeren Festhaltens der Chloratome, also stärkerer Verkürzung der Ketten. Wir haben Versuche gemacht, um die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung mit der von Phosgen zu vergleichen, indem Chlor mit einer Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd belichtet wurde. Wenn in dem hierzu benutzten Gefäß nachher nur Wasserstoff mit Chlor belichtet wurde, so lief die Reaktion außerordentlich langsam; die mit Phosgen belegte Wand vernichtete die Chloratome stark, wirkte also genau entgegengesetzt einer Beladung mit Chlorwasserstoff.

Das gleiche tut eine Belegung mit den aus nicht besonders hergestelltem Phosphorpentoxyd entwickelten Gasen, und diese Hemmung durch solche Gas-Belegungen hat nun eine ungeheure Fülle von vergeblicher Arbeit zur Folge gehabt, experimenteller so gut wie gedanklicher. Phosphorpentoxyd ist das kräftigste Trockenmittel für Gase, und so hat sich die Vorstellung herausgebildet, daß trockne Gase nicht miteinander reagieren, daß dazu vielmehr gewisse winzige Wasserspuren nötig sind. Das ist ein Satz, der sehr viel vertreten worden ist und heute noch vertreten wird.

Gerade beim Chlorknallgas gibt es eine gewaltige Literatur hierüber. Sie beginnt mit Pringsheim (1887), der eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit in einem Aktinometer fand, das mit Salzsäure statt mit Wasser beschickt war (übrigens im Gegensatz zu Bunsen und Roscoe), dies auf den geringeren Wasserdampfdruck der ersten zurückführte und aus der Annahme eines intermediären Produkts, das sich zunächst aus  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bilden müsse, eine Deutung für das Induktionsstadium abzuleiten versuchte. Sie setzt sich fort über Mellor (1902), Coehn und Mitarbeiter (1923), James Franck und Rabinowitsch (1930) und andere. Bei der Kleinheit der Wasserdampfkonzentration  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  mm Hg, bis zu der keine Reaktion möglich sein soll (während oberhalb davon die Geschwindigkeit von der Wasserdampfkonzentration unabhängig sein soll), gibt es gar nicht die Möglichkeit einer hinreichenden Zahl von Stößen der Atome mit den Wasserdampfmolekülen,

um die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit zu liefern. Man müßte ausschließlich für den der Lichtabsorption folgenden Primärakt eine Mitwirkung des Wasserdampfs annehmen, um mit diesen kleinen Konzentrationen auszukommen; aber dann müßte man auch die Annahme der Chloratome als Kettenglieder fallen lassen und dafür ganz unwahrscheinliche andere Zwischenstoffe einführen, kurz diese Wirkung der Wasserspuren ist in dem Mechanismus der Chlorknallgasreaktion nicht unterzubringen.

Aber das ist auch unnötig. Sie existiert in Wirklichkeit gar nicht. Wir konnten beim Chlorknallgas zeigen, daß nur ein verstärktes Abbrechen der Ketten es ist, das die Reaktionsgeschwindigkeit so stark heruntergesetzt, daß sie „nicht“ stattfindet, wozu ja einige Zehnerpotenzen Verzögerung genügen. Das hat Bernreuther gefunden in einer Untersuchung, die durchaus von dem Wunsche ausging, die Kinetik der „trocknen“ Reaktion zu messen — sie begann mit dem oben erwähnten Versuch, in dem tatsächlich keine erkennbare Umsetzung statthatte, die sich dann bei der zweiten Wiederholung zur Explosion steigerte. Sie wurde mit Gasen ausgeführt, die durch Kühlung mit flüssiger Luft oder mit Kohlendioxyd getrocknet waren, also ohne Phosphorpentoxyd, bei denen aber auch das Eindringen der sonstigen Verunreinigungen vermieden war, die kettenabbrechend wirken. Bei jenem ersten Versuch wirkte also das Fehlen der Chlorwasserstoffbelegung kettenabbrechend. In anderen Versuchen waren es unabsichtlich eingebrachte Verunreinigungen, z. B. Goldchloridstaub, den das aus Goldchlorid entwickelte Chlor mitbrachte, das besonders rein sein sollte, oder die Dämpfe des Hahnfettes, und es konnte gezeigt werden, daß deren künstliche Zuführung sofort den der Trocknung zugeschriebenen Effekt hervorruft.

Die boshafteste Wirkung von Phosphorpentoxyd und Hahnfett hat sich in der schon erwähnten Untersuchung von Fräulein Cremer gezeigt. Deren Zweck war, bei Gegenwart größerer Sauerstoffdrucke neben der Bildung von Chlorwasserstoff die von Wasser zu messen, für welche die durch Aufnahme des gebildeten Wasserdampfes in Phosphorpentoxyd auftretende Druckabnahme das Maß darstellen sollte. Dabei erwies sich neben dem Kettenabbruch durch Sauerstoff der durch Aufnahme der Chloratome an der Wand als ganz besonders stark. Wir schoben das auf die oben erwähnte Wandbelegung durch die aus dem Phosphorpentoxyd stammenden Gase. Die später völlig analog ausgeführte Untersuchung von Ritchie und Norrish zeigt diese Störung nicht. Und der Grund? Diese hatten das inzwischen erfundene dampfdrucklose Hahnfett (Apiezon grease) benutzt, wir das übliche alte. Dessen Dampf hatte sich also auf dem feinverteilten Phosphorpentoxyd niedergeschlagen und so eine aktive Oberfläche geschaffen.

So sind es die verschiedenen Wege des Kettenabbruchs, die die Geschwindigkeit der Chlorknallgasvereinigung so ungeheuer beeinflussen können, sowohl hinsichtlich ihres Absolutwertes als auch hinsichtlich des Gesetzes, das ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen beschreibt. Es ist eine große Reihe von Gasreaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten wenigstens feststehende Werte besitzen, und die nur durch ihre große Zahl sehr verschiedenen Möglichkeiten Raum geben, aber es sind daneben mehrere Wandreaktionen, deren Geschwindigkeit durch die Art der Wand und ihre Belegung mit verschiedenen Adsorbaten in außerordentlich weiten Grenzen verändert werden kann, und zwar nicht nur von Versuch zu Versuch, sondern auch

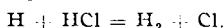
innerhalb eines einzelnen Versuchs, so daß dadurch völlig verschiedene Geschwindigkeitsgesetze vorgetäuscht werden können.

Aber wir kennen jetzt die Tücken der Wandreaktionen, und für die Gasreaktionen sind wir so weit gelangt, daß wir die Geschwindigkeitskonstanten derselben einzeln in Abhängigkeit von der Temperatur mit recht bescheidenen Fehlerngrenzen angeben können, nicht nur in ihren relativen Werten, sondern auch absolut.

Die Grundlage zu der Absolutbestimmung bietet die schon erwähnte Untersuchung, in der Chlor im Licht gleichzeitig mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und mit Kohlenoxyd zu Phosgen zusammentrat. Für die Einzelschritte der letzten Reaktion hatten wir aus einer ähnlich großen Zahl von Einzelarbeiten, die unter weitest gehend variierten Versuchsbedingungen ausgeführt waren, die Konstanten ermitteln können, und so ließ sich aus diesem Vergleich die von  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$  ableiten und daraus dann die anderen.

Dies führt zu folgender Zusammenstellung, in der für die einzelnen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten als Produkte von Stoßzahl, sterischem Faktor und Bruchteil der mit der nötigen Aktivierungswärme erfolgenden Stöße als Funktion der Temperatur angegeben sind, bzw. die  $\log k$  als Summe der  $\log$  dieser Größen, und daneben der  $\log k$  für 288° abs. und der  $\log$  der Stoßausbeute, wobei Mole/l und sek die Einheiten von Konzentration und Zeit sind.

Zu den bei der Chlorknallgasbildung auftretenden Reaktionen ist dabei auch eine gestellt, deren Analogon bei der Bromwasserstoffbildung eine erhebliche Rolle spielt, die aber hier praktisch nicht in Betracht kommt, sondern sich nur in besonderen Versuchen mit *p*-Wasserstoff durch eine Abnahme des *p*-Gehalts verfolgen ließ, die Reaktion



Die Reaktionen und ihre Wärmetönungen sind die folgenden:

- 2)  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H} \quad -0.80 \text{ kcal}$
- 2)  $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl} \quad +0.80 \text{ kcal}$
- 3)  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl} \quad +44.95 \text{ kcal}$
- 4)  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}^* \quad ? \text{ kcal}$

und die Konstanten haben folgende Werte:

	$\log k_{288}^0$	log Stoß- ausbeute
$\log k_2 = 10.47 + \frac{1}{2} \log T - 0.92 - \frac{5730}{4.57 T} \dots\dots\dots$	6.40	-5.30
$\log k_{-2} = 10.48 + \frac{1}{2} \log T - 1.39 - \frac{4950}{4.57 T} \dots\dots\dots$	6.55	-5.16
$\log k_3 = 10.50 + \frac{1}{2} \log T - 0.78 - \frac{2550}{4.57 T} \dots\dots\dots$	9.01	-2.72
$\log k_4 = 10.42 + \frac{1}{2} \log T - 1.60 - \log f - \frac{500}{4.57 T}$		

In der letzten Reihe entspricht das -1.60 dem Bruchteil der Zweierstöße, die Dreierstöße sind, der  $\log f$  dem verschieden günstigen Faktor bei der Energieübertragung auf die Moleküle der verschiedenen Gase,  $\log f$  ist für HCl z. B. -0.77, für  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  -1.37. Dem entsprechend wird der  $\log k_4$  für die  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , HCl-Mischung etwa 8.30 bis 8.90.

Diese Absolutwerte der Konstanten, im  $\log$  auf etwa  $\pm 0.3$  genau, haben wir dann auch bestätigen können durch Versuche, bei denen als Wasserstoff

*p*-Wasserstoff angewandt wurde. Dessen *p*-Gehalt geht durch die Reaktion — 2. zurück, aber auch durch die Reaktion  $H + H_{\text{para}} = H_{\text{normal}} + H$ , deren Geschwindigkeitskonstante durch Messungen von Farkas und von Harteck bekannt ist. Diese letztere läßt sich unter ganz besonders günstigen Bedingungen — sehr großer Konzentration des Wasserstoffs, sehr kleiner von Chlor, praktischem Fehlen von Chlorwasserstoff und hoher Temperatur — neben den Chlorwasserstoffreaktionen meßbar machen und so mit der Reaktion 3.)  $H + Cl_2 = HCl + H$  vergleichen.

Die Übereinstimmung des so für  $k_3$  sich ergebenden Wertes mit dem obigen log ist in der genannten Fehlergrenze.

Mit den so gewonnenen Erkenntnissen ist es nun möglich geworden, die Widersprüche zu beseitigen, die zwischen den verschiedenen Schulen — und manchmal den verschiedenen Arbeiten einer Schule — bestanden; mit den obigen Konstanten der Gasreaktionen und mit in ungeheuer weiten Grenzen schwankenden Werten für die Wandreaktionen habe ich so gut wie alle diese Arbeiten berechnen können, auch wenn der Autor und seine Beobachtungen zunächst einen Widerspruch gegen unser Schema und ein neues glaubten ableiten zu müssen. So gut wie alle, denn lie und da ist es nur möglich gewesen, zu finden, wo eine ganz verfehlte Versuchsanordnung zu entsprechend falschen Ergebnissen führte, wie etwa bei einem englischen Kollegen, der eine Mischung von Chlor normalen Drucks mit winzigen Mengen Wasserstoffs so stark belichtet, daß diese im Lichtbündel in einer Sekunde praktisch völlig verbraucht ist, so daß die Reaktion nur noch durch Diffusion der Chloratome in den das Lichtbündel umgebenden Dunkelraum fortgesetzt werden kann — und daraus dann auf stark hemmende Wirkung der großen Chlorkonzentration schließt.

Dies und ähnliches ist natürlich an sich unnötige zusätzliche Arbeit, die das Problem beansprucht hat; nötig war das, was ich geschildert habe, und vieles, z. Tl. auch recht Wesentliches, worüber ich in der kurzen Zeit nicht berichten konnte. So ergibt sich eine gewaltige Fülle von Arbeit, die dieser einzelnen Reaktion gewidmet worden ist. Es mag daher zweifelhaft erscheinen, ob damit nicht viel Arbeit verschwendet worden ist. Das trifft sicher hier und da zu: Manche Irrwege hätte man wohl vermeiden können. Aber auch wenn man von denen absieht, bleibt das Material ungeheuer. Ich glaube trotzdem, die auf seine Gewinnung verwendete Arbeit hat sich gelohnt. Denn es ist dabei ja doch nicht nur die, sagen wir, sportliche Aufgabe gelöst worden, die Boshaftigkeiten dieser einzelnen Reaktionen zu überwinden, sondern es sind an ihr Erkenntnisse entwickelt worden, die vordem fehlten oder höchstens gleichzeitig an anderen Objekten parallel laufend gewonnen wurden. Eine Systematik der photochemischen Reaktionen konnte erst aufgestellt werden, nachdem an der Chlorknallgasvereinigung die Erscheinung der Kettenreaktionen und eine Methode zu ihrer Berechnung zuerst gefunden war, und für die Reaktionen, an denen Atome beteiligt sind, hat sie mit der analogen Bildung des Bromwasserstoffs das erste Beispiel gebildet, an dem das Vorkommen solcher Reaktionen erkannt und an dem sich eine stetig wachsende Reihe von ihnen quantitativ beschreiben ließ.

Der Fortschritt, den dies alles gegenüber der klassischen Kinetik von van't Hoff bedeutet, ist mit der dem Chlorknallgas gewidmeten Arbeit ganz gewiß nicht zu teuer erkauft worden.