

Die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch H^+ -Ionen und ein Versuch zu ihrer Erklärung.

Von F. Kunze.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 2. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Nov. 1946.)

Die Hydrolyse der Monochloressigsäure ist bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und gilt als Musterbeispiel einer pseudomonomolekularen Reaktion. Alle diese Untersuchungen wurden bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen durchgeführt und ergaben eine völlige Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in diesem Gebiet. Geht man jedoch zu höheren Konzentrationen über, so findet man, angefangen von solchen über 1 Mol pro Liter, ein allmählich immer stärker werdendes Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit. Gleichzeitig beobachtet man in diesem Gebiet eine Beeinflussung derselben durch die verschiedensten Zusätze. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Befunde soll an anderer Stelle erfolgen. Hier sei zunächst auf den beobachteten hemmenden Einfluß der entstehenden Salzsäure bzw. der H^+ -Ionen näher eingegangen.

A. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion.

Abb. 1 vereinigt die bei 100° und 110° C gemessenen Hydrolysenkonstanten bei Anwesenheit von Salzsäure bis zu $c_{HCl} = 2,7\text{n}$. Wie aus der Abbildung hervorgeht, wirken kleine HCl-Mengen relativ ungleich stärker als größere. Die auftretende Hemmung der Reaktion strebt offenbar einem Grenzwert zu. Hat die HCl-Konzentration ca. 1 Mol/l erreicht, so ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit nur mehr wenig. Es ist dabei bemerkenswert, daß diese Wirkung unabhängig davon ist, ob die vorhandene Säuremenge bei der Reaktion entstanden ist oder von Anfang an zugesetzt war. Aus der Abbildung entnimmt man, daß in Gegenwart von 1 Mol HCl die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k bei 100° den Wert $4,95 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ besitzt. In einer Lösung,

die 1 Äquivalent Schwefelsäure¹ enthielt, sank k auf $2,06 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$. Berücksichtigt man, daß die Lösung wegen der unvollständigen Dissoziation der HSO_4^- -Ionen etwas weniger als 1 Äquivalent H^+ -Ionen enthielt, so kommt man zu dem Schluß, daß in erster Näherung kein Einfluß des Anions zu bemerken ist. Ein Zusatz von 1 Mol Salzsäure² senkte k auf den Wert $1,95 \cdot 10^{-6}$; das ist aber der Wert, der für die gleiche Konzentration aus der Abbildung zu entnehmen ist.

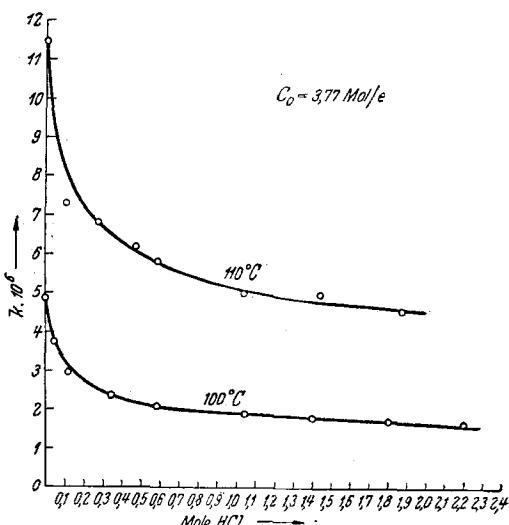


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der HCl-Konzentration.

Für einen Zusatz zwischen 1,5 und 2,0 Mol Salzsäure, wo sich k nur mehr sehr wenig ändert, wurde aus der Abbildung der Temperaturkoeffizient zwischen 100° und 110° ermittelt und daraus nach der *Arrheniusschen* Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Aktivierungswärme und Aktionskonstante berechnet. Die Aktivierungswärme E_a beträgt hier 28500 cal, die Aktionskonstante A : $1,01 \cdot 10^{11}$. Das bedeutet gegenüber der nicht verzögerten Reaktion im Gebiet verdünnter Lösung, wo E_a zu 26030 cal und A zu $1,05 \cdot 10^{10}$ gefunden wurde³, eine nicht unwesentliche Erhöhung beider Größen. Durch die Erhöhung der Aktivierungsenergie allein würde die Reaktion wesentlich

¹ In diesem Fall muß man k auf die Anfangskonzentration $c_H = 1$ extrapoliieren, da die entstehende HCl k weiter herabsetzt.

² Hier wurde über 6 Werte gemittelt, da die relative Änderung der HCl-Konz. in Anbetracht der großen vorhandenen Menge nur ca. 1% war.

³ Siehe z. B. F. Kunze und H. Merkader, Z. physik. Chem. (A) 187, 285 (1940).

stärker verzögert werden, diese Hemmung wird jedoch durch die gleichzeitige Zunahme von A um den Faktor 9,6⁴ teilweise kompensiert.

Eine Deutung a) dieser gleichgerichteten Änderung von Aktivierungs- wärme und Aktionskonstante, b) der im ganzen resultierenden Hemmung soll im nächsten Kapitel versucht werden. Zunächst sei jedoch in I. eine kinetische Analyse der Reaktion gegeben, die in II. unter Heranziehung photochemischer Versuchsergebnisse ergänzt wird.

I. Nach der Theorie von Christiansen und Kramers⁵ ist die Geschwindigkeit einer durch Zweierstöße aktivierten Reaktion gegeben zu:

$$-dc/dt = \frac{k_1 \cdot c^2}{(k_3/k_2) \cdot c + 1} \quad (2)$$

Hier sind k_1 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der Stoßaktivierungs- bzw. Stoßdesaktivierungsreaktion des Zweierstoßkomplexes. Ferner ist k_2 die Konstante der Zerfalls- bzw. sonstigen Reaktionsgeschwindigkeit. Ist $k_3/k_2 \gg 1$ und wird c genügend groß gemacht, dann kann die 1 im Nenner vernachlässigt werden und die Reaktion wird erster Ordnung, wie dies in unserem Beispiel tatsächlich der Fall ist (wodurch die Annahme $k_3/k_2 \gg 1$ bestätigt wird). Es gilt also:

$$-dc/dt = (k_1/k_3) \cdot k_2 \cdot c = k \cdot c$$

d. h. $k = (k_1/k_3) \cdot k_2 \quad (3)$

Weiter ist: $k_1 = \alpha_n^n 4d^2 \sqrt{\pi RT/M_n} \cdot e^{-E_a/RT} = a \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3a)$

und $k_3 = \frac{1}{2} \alpha_n^a (d_a + d_n)^2 \sqrt{2\pi RT \cdot \frac{M_a + M_n}{M_a \cdot M_n}} \quad (3b)$

(α_n^n und α_n^a sind die Stoßausbeutefaktoren zwischen nichtaktiven, bzw. zwischen aktiven und nichtaktiven Molekülen, da wir annehmen dürfen, daß nicht bei jedem Stoß Energieaustausch stattfindet; d_n und d_a sind die Moleküldurchmesser und M_n und M_a die Molgewichte). Daher kann man für $k_1/k_3 = Z \cdot e^{-E_a/RT}$ schreiben, worin Z das Verhältnis der Stoßzahlen von Aktivierungs- bzw. Desaktivierungsreaktion ist. Hiermit können wir an Stelle von (3) setzen:

$$k = Z \cdot k_2 \cdot e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3c)$$

$A = Z \cdot k_2$ ist daher die Aktionskonstante der Gesamtreaktion. In ihr steckt außer dem Quotienten der Stoßzahlen die Zerfallswahrscheinlichkeit der aktivierte Moleküle.

⁴ Die tatsächliche Änderung ist etwas kleiner, da sich mit Fortschreiten der Reaktion die Konzentration der Chloressigsäure ändert, die durch HCl hervorgerufene Hemmung jedoch eigentlich stets auf dieselbe Konzentration an Chloressigsäure bezogen werden müßte. Jedoch kann diese Korrektur in erster Näherung vernachlässigt werden.

⁵ Z. physik. Chem. 104, 451 (1923); insbes. Formel (13), S. 462, in der man a hier gleich Null setzen kann.

Untersuchen wir nun, worauf eine eventuell beobachtete Änderung der *Aktionskonstanten* zurückzuführen sein kann. Z muß wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auf jeden Fall konstant bleiben und ebenso das Verhältnis $\frac{a_n^n}{a_n^a}$, wenn sich auch die beiden Größen selbst ändern. Was dagegen k_2 anbetrifft, so sind zwei Wahrscheinlichkeiten für seinen Wert maßgebend, nämlich: a) die Wahrscheinlichkeit der kritischen Aktivierung der Molekel, b) die Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Molekel. Nach der Theorie von *Hinshelwood* ist ja in *mehratomigen* Molekeln, die durch äußere Einwirkung, also z. B. Stoß, angeregt sind, die Aktivierungsenergie während des größten Teiles der Lebensdauer des angeregten Zustandes auf alle vorhandenen wirksamen Freiheitsgrade verteilt. Reaktion tritt nur in solchen – entsprechend selteneren – Anregungszuständen ein, in denen sich infolge innerer Schwankungen eine genügend große Energiemenge auf der speziellen, für die Reaktion kritischen Bindung konzentriert hat. Es muß also sozusagen innerhalb der als Ganzes angeregten Molekel eine innere, lokalisierte Anregung zweiter Art erfolgen. Erst wenn diese erfolgt ist, tritt die Reaktion mit einer für sie charakteristischen Wahrscheinlichkeit ein.

Nach der „äußeren“ Anregung durch Stoßaktivierung (gemessen durch k_1 ⁶) folgen also noch zwei Vorgänge: Die innere Anregung und die eigentliche Reaktion, deren Geschwindigkeiten zusammen durch k_2 gemessen werden.

Wird also k_2 durch irgend welche äußere Einflüsse, aber in praktisch konstantem Milieu verändert, so kann im Rahmen der bisher entwickelten Anschauungen diese Änderung sowohl durch eine Änderung der *Geschwindigkeit der inneren Anregung* als auch durch eine Änderung der *eigentlichen Reaktionswahrscheinlichkeit* der angeregten Molekel hervorgerufen sein.

Dagegen sind Änderungen der Aktivierungswärme *nur* mit entsprechenden Änderungen der Anregungsgeschwindigkeit erster Art (k_1) in Zusammenhang zu bringen, weil eventuelle Änderungen von a_n^n in der Aktionskonstante wegen der Konstanz von Z nicht bemerkbar werden.

In unserem Fall ist festgestellt, daß H⁺-Ionenzusatz:

1. die Aktionskonstante A erhöht, was nach (3c) nur bedeuten kann, daß k_2 entsprechend steigt;
2. die Aktivierungswärme erhöht, was nach (3a) bedingt, daß k_1 entsprechend abfällt.

Es hat also zunächst den Anschein, daß H⁺-Ionen-Zusatz die Lage des Aktivierungsgleichgewichtes, dessen M.W.-Konstante durch k_1/k_3 ge-

⁶ Genau genommen müßte für k_1 eigentlich unter Berücksichtigung der wirksamen Freiheitsgrade s ein Ausdruck $k_1 = a/(s-1)! \cdot (E/RT)^{s-1} \cdot e^{-E_a/RT}$ verwendet werden, so daß eine Änderung der Aktionskonstanten $A = Z \cdot k_2 \cdot (s-1)! (E/RT)^{s-1}$ prinzipiell auch durch eine Änderung der Anzahl der wirksamen Freiheitsgrade verursacht sein könnte. Da jedoch dafür schwer eine Ursache zu finden wäre, wird s hier unter allen Umständen als konstant betrachtet, weshalb es genügt, mit dem einfachen *Arrheniusschen* Ausdruck zu arbeiten.

geben ist, in erheblichem Maße ändert, u. zw. zuungunsten der aktivierten Stoßkomplexe. Das wäre jedoch vom thermodynamischen Standpunkt aus schwer verständlich, denn eine solche Änderung wäre nur bei einer durchgreifenden Änderung des gesamten Milieus zu erwarten. Das ist aber in Anbetracht der geringen Mengen der vorhandenen H^+ -Ionen nicht der Fall.

Hier muß betont werden, daß diese Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts nur eine *scheinbare* ist. Wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt in der reaktionskinetischen Größe k_1 je nach der Zeit zwischen aktivierendem und desaktivierendem Stoß nur eine beschränkte Anzahl der vorhandenen aktiven Zustände (kinetisch) zur Auswirkung, wodurch das für die *R. G.* maßgebende Verhältnis k_1/k_3 abnimmt.

Wir haben demnach streng zu unterscheiden zwischen dem *statistischen* Gleichgewicht k'_1/k_3 (wo k'_1 sämtliche aktiven Zustände erfaßt) und dem *reaktionskinetisch* maßgebenden Quotienten k_1/k_3 (in welchem $k_1 < k'_1$ ist), welches nur einen Teil der aktiven Zustände berücksichtigt.

II. Um nun zu entscheiden, welche der beiden in k_2 zusammengefaßten Teilgeschwindigkeiten geändert wird, können photochemische Untersuchungen herangezogen werden. Nach früheren Versuchen³ stellt nämlich im Falle der Monochloressigsäure die photochemische Quantenausbeute ein Maß für die Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Moleköl dar. Es wurde damals festgestellt, daß bei der Hydrolyse der Chlor-, Brom- und Jodessigsäure die Aktionskonstanten der Dunkelreaktionen und die Quantenausbeuten der Lichtreaktionen einander streng proportional sind. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß, wenn einmal kritische Aktivierung eingetreten ist, bei Licht- und Dunkelreaktion die gleiche Wahrscheinlichkeit zur eigentlichen Reaktion besteht und daß in dem Verhältnis der drei Aktionskonstanten unmittelbar die Reaktionswahrscheinlichkeit des kritisch aktivierten Komplexes zum Ausdruck kommt.

Mittels dieser Beobachtung ist es nun möglich, die Deutung der oben mitgeteilten Wirkung der HCl weiter zu verfeinern. *Bleibt nämlich die photochemische Quantenausbeute auch in Gegenwart von Salzsäure unverändert, dann kann die tatsächlich auftretende Änderung von k_2 nur auf Änderung der Anregungsbedingungen zweiter Art zurückgehen.* Ändert sie sich aber, dann hat sich die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Moleköl geändert.

Es wurden solche Messungen durchgeführt und die Quantenausbeute als *unabhängig* von der Anwesenheit von Säure befunden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse angeführt, welche mit der weiter unten geschilderten Versuchsanordnung erhalten wurden.

Tabelle 1.

Mit und ohne Zusatz von 1 Äquivalent Schwefelsäure gebildete HCl-Mengen.
 $c_{\text{Chloressigs.}}$ ca. 4 Mol/l, Belichtungsdauer 120 Minuten.

Ohne Zusatz wurden 1,80 ccm und 1,72 ccm $AgNO_3$ verbraucht.

Mit " " 1,67 ccm " 1,80 ccm " .

Da sich nun die Quantenausbeute in Gegenwart von Säure nicht ändert, kann man nach dem oben Gesagten den Schluß ziehen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Moleköl durch H^+ -Ionen nicht geändert wird, die beobachtete Änderung von k also durch Veränderung der äußeren oder inneren Anregungsbedingungen und nicht der Reaktionswahrscheinlichkeit der angeregten Moleköl verursacht ist. Auf den Mechanismus dieser Änderungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß eine direkte Beeinflussung des (inneren) Kraftfeldes der reagierenden Moleköl wenig wahrscheinlich ist, da ja kleinste HCl -Mengen relativ am stärksten wirken. Dagegen erscheint die Annahme plausibel, daß die durch die elektrische Ladung der Ionen verursachte Ausrichtung der Wassermolekeln von Einfluß auf die Energieübertragung zwischen den Molekeln ist. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Tatsache, daß die k -Werte im wesentlichen mit der dritten Wurzel der H^+ -Ionenkonzentration absinken.

Wir haben demnach im Sinne unserer Deutung folgenden experimentellen Befund:

1. Verminderung von k_1 wegen Erhöhung der *Aktivierungsenergie* E_a ;
2. Erhöhung der *Aktionskonstanten* $A = Z \cdot k_2$, welche jedoch die durch den ersten Einfluß eintretende Hemmung nur zum Teil kompensieren kann, so daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit absinkt. Dabei kann aber die Zunahme von A nicht bedingt sein durch eine entsprechende Zunahme der Zerfallswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierten Moleköl, muß also im Rahmen der entwickelten Anschauungen ihre Ursache in einer Änderung der Anregungsgeschwindigkeit haben.

Im folgenden Abschnitt soll eine Deutung gegeben werden, nach welcher die beobachtete Zunahme *sowohl der Aktivierungswärme* als *auch der Aktionskonstanten* die zwangsläufige Folge einer Zunahme der Stoßausbeutfaktoren α_n^n und σ_n^a darstellt.

B. Theoretische Überlegungen.

Die hier gefundenen – in ihrem Einfluß auf die R. G. sich entgegenwirkenden – gleichsinnigen Änderungen von Aktivierungswärme E_a und Aktionskonstanten A sind keineswegs der erste bekannte Fall dieser Art; im Gegenteil ist eine ähnliche Abhängigkeit dieser Größen voneinander bereits früher bei zahlreichen anderen Reaktionen beobachtet worden⁷. Dafür und für die bisher sehr oft, auch in unserem Falle, festgestellte Tatsache, daß eine *Zunahme* beider Größen mit einer *Abnahme* der R. G. verbunden ist, soll nun eine Erklärung versucht werden.

⁷ Siehe z. B. E. Cremer, Z. physik. Chem. (A) **144**, 231 (1929), (heterogene Katalyse); ferner Fairclough und Hinshelwood, J. chem. Soc. London **1937**, 538, ferner **1938**, 236 (bimol. Rk. in Lösungsmittelgemischen); siehe auch Roginsky und Rosenkewitsch, Z. physik. Chem. (B) **10**, 47 (Zusammenstellung monomol. Rk. in versch. Lösungsmitteln).

Zur Deutung dieses Verhaltens seien zunächst folgende zwei Postulate aufgestellt:

I. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine allgemein angeregte Molekel innerhalb einer bestimmten Zeit in den kritisch aktivierteen Zustand übergeht, d. h. ihre „innere Anregungsgeschwindigkeit“, die in k_2 enthalten und in unserem Falle nach A. II. dieser Größe proportional ist, ist eine *Funktion* ihrer *inneren Energie*, u. zw. soll sie mit dieser *zunehmen*.

II. Eine allgemein angeregte Molekel bedarf einer gewissen *Mindestzeit*, um in den kritisch aktivierteen Zustand übergehen zu können; ist die Lebensdauer einer allgemein angeregten Molekel kleiner als diese Mindestzeit, so kann keine innere Aktivierung — und damit auch keine Reaktion — eintreten.

Der erste Satz ist bereits des öfteren diskutiert worden⁸. Er erscheint auch in dem Sinne plausibel, daß man einer „heißen“ Molekel von vornherein größere Chancen für den Übergang in den kritisch aktivierteen Zustand zubilligen wird.

Der zweite Satz steht dagegen im Widerspruch zu der weitverbreiteten Ansicht, die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekel sei eine rein statistische Größe, über die man keinerlei spezielle, sondern prinzipiell nur allgemein statistische Aussagen machen könne; ähnlich wie die Atome einer radioaktiven Substanz seien auch die angeregten Molekeln prinzipiell ununterscheidbar, und man könne daher auch keine Aussagen über die Reaktionswahrscheinlichkeit einer bestimmten Molekel machen. Dazu ist aber zu sagen, daß die quantenmechanische Behandlung des Problems unimolekularer Reaktionen, die auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden kann, eine Revision dieser Ansicht nahelegt. Denn einerseits ergeben sich gegen die erste Art der quantenmechanischen Behandlung analog dem radioaktiven Zerfall, manigfache Bedenken, so daß sie mehrfach als unkorrekt abgelehnt wurde⁹. Andererseits kann der monomolekulare Zerfall aber auch auf eine zweite Art, nämlich analog einem *Auger-Effekt*¹⁰ behandelt werden¹¹. Darnach findet innerhalb der allgemein angeregten Molekel der Energietransport zur kritischen Bindung durch Resonanz statt; dafür ist aber mindestens die Zeit einer halben Schwebungsperiode erforderlich.

Der oben aufgestellte Satz erscheint demnach als unmittelbare Folgerung der Behandlung des Reaktionsvorganges als *Auger-Effekt*. Er ergibt sich auch (wenn dort auch nicht ausgesprochen) aus der Theorie von *O. K. Rice* und von *L. S. Kassel*¹². Ähnliche Gedanken wurden auch von *Hinshelwood* und *Rabinowitsch*¹³ diskutiert, nämlich, daß beim bimolekularen Stoß-

⁸ Z. B. von *Rice* und *Ramsperger*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 (1927); siehe auch *L. S. Kassel*, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, New-York 1932.

⁹ *Roginsky* und *Rosenkewitsch*, I. c., ferner *Kassel*, Kinetics usf. S. 109.

¹⁰ *P. Auger*, Ann. Physique **6**, 183 (1928).

¹¹ Z. B. *Polanyi* und *Wigner*, Z. Physik. **33**, 429 (1925), siehe auch *Bonhoeffer* und *Harteck*, Grundlagen der Photochemie, Dresden 1933, S. 70.

¹² *Rice* und *Ramsperger*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1617 (1927); ferner *L. S. Kassel*, J. Phys. Chem. **32**, 225, 1065 (1928).

¹³ Trans. Far. Soc. London **34**, 105 und 120 (1938).

vorgang dessen Dauer von Einfluß auf die Reaktionswahrscheinlichkeit des aktivierte Komplexes ist, bzw. daß bei zu kurzer Dauer desselben überhaupt keine Reaktion eintreten kann. Unser Satz bedeutet demnach nichts anderes als die Übertragung obiger Überlegungen von einem aus mehreren Molekülen bestehenden Stoßkomplex auf eine einzelne angeregte Molekel.

Nunmehr seien diese Betrachtungen auf das untersuchte System angewendet.

Jede Änderung der allgemeinen Aktivierungsgeschwindigkeit (gemessen durch k_1) bringt eine ebensolche der Desaktivierungsgeschwindigkeit (gemessen durch k_3) mit sich. Es muß hier auf den besonders wichtigen Umstand hingewiesen werden, daß bei solchen Änderungen zwar die *Konzentration* der angeregten Moleküle unverändert bleibt (da einer rascheren Bildung derselben eine entsprechend schnellere Desaktivierung gegenübersteht und umgekehrt), daß dagegen die *Dauer*, wie lange eine Molekel im angeregten Zustand verweilt, von der Schnelligkeit der Aktivierung (und Desaktivierung) abhängt. Hier greift nun der zweite Satz ein, nach dem die innere Anregungsgeschwindigkeit der allgemein angeregten Molekel von der Anregungsdauer abhängig ist. Wenn es nämlich für die innere Anregung einer gewissen Mindestzeit bedarf, dann tritt diese seltener oder unter Umständen gar nicht mehr ein, wenn die Lebensdauer des allgemein aktivierte Zustandes zu gering wird. Das ist aber immer dann der Fall, wenn die allgemeine Aktivierungsgeschwindigkeit zu groß ist.

Nimmt man nun im Sinne des ersten Postulates an, daß energiereichere Moleküle größere k_2 -Werte besitzen als ärmere, so kommen innerhalb einer kürzeren Anregungsdauer τ nur die „heißen“ Moleküle zur inneren Aktivierung und zur Reaktion. Das bedeutet aber eine *gleichzeitige Erhöhung* der experimentell gefundenen *Aktivierungsenergie* E_a – da diese den mittleren Energieunterschied der reagierenden gegenüber den nichtaktiven Molekülen darstellt – *und der Aktionskonstanten A* – da diese mit den erhöhten k_2 -Werten der reagierenden Molekülen ansteigt.

Bringen wir diese Gedankengänge nunmehr in mathematische Form, indem wir an Gl. (3a) anknüpfen.

Wenn k_2 eine (mit E_x zunehmende) Funktion von E_x darstellt, so ist (3c) durch eine Integralformel zu ersetzen, in welcher über alle Energiewerte von E_o bis E_∞ integriert wird:

$$k = Z/(RT) \int_{E_o}^{E_\infty} e^{-E/RT} \cdot k_2 \cdot dE \quad (4)$$

Betrachten wir jeweils Energiezustände E_x einer endlichen Breite ΔE_x , so können wir das Integral durch eine Summe ersetzen:

$$k = Z/(RT) \sum_{E_o}^{E_\infty} e^{-E_x/RT} \cdot (k_2)_x \cdot \Delta E_x \quad (4a)$$

Die mit dem Index x versehenen Größen gehören jeweils zu einem bestimmten Energiezustand E_x .

Die experimentell gefundene Aktivierungsenergie E_a stellt daher einen Durchschnittswert über alle Energiebeiträge dar, angefangen von E_o – der Mindestenergie, die gerade zur Lösung der kritischen Bindung ausreicht – bis zu E_∞ ; ähnliches gilt für die experimentell gefundene Aktionskonstante A als Durchschnittswert aller k_2 .

Zur besseren Übersicht sei (4a) nochmals in etwas veränderter Form angeschrieben:

$$k = Z/(RT) \cdot [e^{-E_o/RT} \cdot (k_2)_o \Delta E_o + e^{-E_1/RT} \cdot (k_2)_1 \Delta E_1 + \dots + e^{-E_\infty/RT} \cdot (k_2)_\infty \Delta E_\infty] \quad (4b)$$

Nimmt nun – bei konstantem $\frac{a_n^n}{a_n^a} - a_n^n$ zu, so nimmt sowohl die Zahl der aktivierenden als auch die Zahl der desaktivierenden Stöße zu; damit nimmt aber τ , die mittlere Lebensdauer des allgemein angeregten Zustandes ab.

Nun gibt es aber im Sinne des zweiten Postulats für den ersten Eintritt einer inneren Anregung einen gewissen Zeitmindestwert, oberhalb dessen erst innere Anregung und Reaktion erfolgen kann. Es sind also in Gl. (4b) nur diejenigen Glieder bei der Summierung mitzuzählen, bei denen obige Bedingung zutrifft. Mit anderen Worten, die Konstante der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit stellt normalerweise *nicht* die Summe aller Glieder von (4a) dar, sondern nur derjenigen, deren Energie E_x – und damit auch deren $(k_2)_x$ – groß genug ist, um innerhalb der Zeit τ innere Anregung zu gewährleisten. Die Größe von τ bestimmt also, wie viele Glieder in Gl. (4) zu summieren sind. Die ersten Glieder werden in der Regel nicht mitzuzählen sein, weil bei ihnen E_x und $(k_2)_x$ zu klein sind.

Wird nun a_n^n z. B. durch Zusatz eines Stoffes, *herabgesetzt*, so nimmt τ zu und damit die Anzahl der in (4) zu summierenden Glieder. Da die hinzukommenden Glieder kleinere Werte von E_x und daher auch von $(k_2)_x$ besitzen, werden dadurch die Durchschnittswerte sowohl von E_a als auch von k_2 herabgesetzt, man beobachtet also gleichzeitige Senkung von *Aktivierungsenergie* und *Aktionskonstante*. Weil hier in summa nichts anderes geschieht, als daß einige Glieder dazukommen, muß dabei *insgesamt* die *Bruttoreaktionsgeschwindigkeit zunehmen (Katalyse)*.

Gl. (4) zeigt aber auch an, daß E_a und A durch eine Katalyse dieser Art praktisch nur bis zu einem bestimmten Wert gesenkt werden können, nämlich bis zu *dem* Wert, der sämtliche Energiezustände in (4) berücksichtigt. Darüber hinaus kann die R. G. nicht erhöht werden.

Nimmt dagegen a_n^n zu, so nimmt τ ab, was in analoger Weise ein gleichzeitiges Ansteigen von E_a und k_2 zur Folge hat. Die R. G. wird hier abnehmen, da die Zahl der zu summierenden Glieder abnimmt.

Die hier aufgestellte Hypothese bietet demnach eine zwanglose Erklärung für die beobachtete *Verringerung* der Reaktionsgeschwindigkeit bei *gleichzeitiger Zunahme* von Aktivierungswärme und Aktionskonstante. Sie wird auch gestützt durch die Tatsache, daß in der überwiegenden Mehrzahl aller beobachteten Fälle eine Zunahme beider Größen ein Absinken der R. G. bedingt und umgekehrt. Diese zunächst nur empirisch

festgestellte Tatsache erscheint nun durch eine veränderliche Anzahl der reaktionskinetisch wirksamen Energiezustände leicht erklärbar. Allerdings fehlt in allen anderen Fällen die Beweisführung, daß Veränderungen in k_2 nur auf solche der inneren Anregung zurückgehen können (A. II.).

Im Anschluß an die Überlegungen des vorigen Kapitels über die M. W.-Konstante des vorgelagerten Gleichgewichts sei noch darauf hingewiesen, daß das Verhältnis

$$(k_1/k_3)_x = Z \cdot e^{-E_x/RT}$$

in jedem einzelnen Glied von (4b) konstant bleibt. Während nun für das *thermodynamische* Gleichgewicht sowohl sämtliche Werte $(k_1)_x$ als auch sämtliche Werte $(k_3)_x$ zu k'_1/k_3 zu summieren sind, kommen für das *reaktionskinetische* vorgelagerte Gleichgewicht wohl sämtliche $(k_3)_x$, aber nur ein Teil der $(k_1)_x$ zur Summierung, weshalb das Verhältnis $k_1/k_3 < k'_1/k_3$ ist.

Die Hypothese erscheint über die oben durchgeführte Anwendung hinaus einer fruchtbringenden Anwendung im Gesamtgebiet der Katalyse fähig. So dürfte es z. B. in vielen Fällen möglich sein, eine offenbar wesentlich nur physikalische Wirkung eines Katalysators durch Herabsetzung der Aktivierungsgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion, d. h. aber: Erhöhung der Lebensdauer des angeregten Zustandes zu verstehen. Man könnte sich das im einzelnen eventuell als Störung der Energieübertragung, etwa durch Behinderung der freien Beweglichkeit bestimmter Molekülteile o. ä. erklären. In diesem Sinne ist vielleicht auch die Tatsache zu verstehen, daß die Beständigkeit vieler unbeständiger Stoffe durch extreme Reinigung wesentlich erhöht wird. Im Sinne unserer Hypothese wäre eine durch die Verunreinigung gestörte Energieübertragung anzunehmen, wodurch τ den für die Zersetzung kritischen Wert überschritte.

Aber auch eine eventuelle Reaktionslenkung läßt sich zwanglos erklären. Man kann z. B. annehmen, daß ein System die Möglichkeit in sich trägt, nach zwei verschiedenen Richtungen hin zu reagieren. Die eine dieser Reaktionen tritt jedoch praktisch nicht ein, weil die für sie nötige Anregungsdauer unter normalen Umständen nicht erreicht wird. Wird jedoch durch die Gegenwart eines Katalysators die Lebensdauer des allgemein angeregten Zustandes erhöht, so tritt plötzlich die zweite Reaktion auf. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß eine solche zweite, durch Katalyse ausgelöste Reaktion fast immer eine wesentlich niedrigere Aktivierungswärme (und auch Aktionskonstante) besitzt als die ursprüngliche Reaktion. Das liegt aber durchaus im Sinne unserer oben angestellten Überlegungen.

Bevor jedoch die Hypothese in allgemeiner Form angewendet werden kann, wird es nötig sein, sie an weiteren Systemen durch eingehende kinetische Versuche zu erhärten. Besonders die Heranziehung photochemischer Effekte erscheint hier sehr aussichtsreich, obwohl die Verhältnisse durchaus nicht immer so einfach liegen dürften wie bei der Monochloressigsäure.

C. Experimentelles.

Zur Verwendung gelangte die käufliche „Monochloressigsäure rein krist.“ von Schering & Kahlbaum, welche durch Titration zu 99,5% gefunden wurde. Da die restlichen 0,5% hauptsächlich aus Wasser bestehen, genügt der Reinheitsgrad. Bei der Reaktion befanden sich die zu untersuchenden Lösungen in Glaskölbchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Der Umsatz wurde durch Titration mit n/50-Silbernitratlösung festgestellt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Salzsäurekonzentration wurde so ermittelt, daß die jeweils vorhandene Menge Chloressigsäure nach der Zeit aufgetragen und für verschiedene Zeitpunkte die k -Werte erster Ordnung nach der Differenzenformel

$$k = c_1 - c_2/cm (t_1 - t_2)$$

bestimmt wurden, indem bei der jeweiligen Konzentration c_m die Neigung $c_1 - c_2 / t_1 - t_2$ graphisch ermittelt wurde. Die so erhaltenen k sind in der Abbildung gegen die jeweils vorhandene HCl-Menge aufgetragen.

Für die photochemischen Messungen wurde eine Versuchsanordnung verwendet, die wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit früher geschilderten Methoden überlegen ist.

Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung photochemischer Quantenausbeuten durch Vergleich mit einer Testsubstanz bekannter Quantenausbeute bestehen erstens darin, auf zwei nebeneinanderstehende Reaktionsgefäße die gleiche Lichtmenge einwirken zu lassen, ferner in der praktischen Unmöglichkeit, die Lichtintensität über längere Zeiträume konstant zu halten, wodurch beim Vergleich zeitlich aufeinanderfolgender Messungen nicht unbeträchtliche Fehler entstehen können.

Die hier angegebene Versuchsanordnung vermeidet diesen Fehler dadurch, daß sie eine größere Anzahl von Reaktionsgefäßen (in unserem Fall 6 niedere Bechergläser) kreisförmig auf einer waagrechten Scheibe angeordnet unter der Lichtquelle rotieren läßt. Die Reaktionsgefäße beschreiben auf diese Weise Kreisbahnen und vertauschen ständig ihren Platz. Dadurch hat man die Gewähr, daß während einer längeren Zeit im Mittel in jedes Becherglas die gleiche Lichtmenge fällt. Ferner ist man in der Lage, eine größere Anzahl von Lösungen gleichzeitig zu bestrahlen, also unter Umständen eine ganze Versuchsserie auf einmal durchzuführen.

Zur Überprüfung der Apparatur wurden 6 Chloressigsäurelösungen ($c=5 \text{ Mol/l}$) 90 Minuten lang belichtet. Nachstehend die in den einzelnen Reaktionsgefäßen gefundenen Umsätze in ccm n/50 AgNO₃ (die Numerierung ist willkürlich!):

Gefäß Nr.:	1	2	3	4	5	6
ccm AgNO ₃ :	1,46	1,45	1,35	1,38	1,45	1,32

Die Umsätze sind innerhalb des Titrieffehlers gleich. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampflampe mit ca. 8 cm langem Quarzbrenner für 110 Volt Gleichstrom. Ein Filter wurde nicht verwendet, weil die Reaktion lediglich durch die Linie 2537 Å ausgelöst wird. Unter der Lampe befanden sich in ca. 7 cm Abstand die Reaktionsgefäße zur Kühlung in einem Wasserbad. Die Drehung erfolgte durch das tangential strömende Kühlwasser mit Hilfe von Schaufeln, die auf der Unterseite der rotierenden Platte angebracht waren. Die Schichtdicke der belichteten Chloressigsäure betrug ca. 0,5 cm. In Anbetracht der hohen Konzentration und der verhältnismäßig starken Absorption der Chloressigsäure war ein Fehler durch unvollständige Lichtabsorption nicht zu befürchten.

D. Zusammenfassung.

Die Hydrolyse der Monochloressigsäure wurde bei Konzentrationen größer als 1 Mol pro Liter untersucht und eine *Hemmung* der R. G. durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure festgestellt. Zugesetzte Säure hat dieselbe Wirkung. Kleine Säuremengen hemmen stärker als größere; die Wirkung strebt einem Grenzwert zu.

Eine Bestimmung von Aktivierungswärme und Aktionskonstante ergibt einen Zuwachs beider Größen. Die Aktivierungswärme bestimmt also das Vorzeichen der Geschwindigkeitsänderung.

Die photochemische Quantenausbeute bleibt unverändert. Da diese bei dieser Reaktion nach früheren Versuchen ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit der kritisch aktivierte Molekel darstellt, muß die beobachtete Hemmung auf einer Änderung der Anregungsbedingungen beruhen.

Für die auch schon früher bei zahlreichen anderen Reaktionen beobachtete Tatsache, daß sich bei Änderung der Reaktionsbedingungen die beiden Konstanten der *Arrheniusschen* Gleichung im selben Sinne ändern und daß ferner mit einer Zunahme dieser Größen eine Abnahme der R. G. verbunden ist, wird eine Erklärung versucht.

Dazu wird folgende Hypothese aufgestellt:

- I. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine allgemein aktivierte Molekel in den kritisch aktivierte Zustand übergeht, nimmt mit ihrer Energie zu.
- II. Die allgemein angeregte Molekel bedarf einer gewissen Mindestzeit, um in den kritisch aktivierte Zustand übergehen zu können.

Nimmt der Stoßausbeutefaktor α_n^n der bimolekularen Anregungsreaktion zu, so nimmt nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Lebensdauer des aktivierte Zustandes ab. Dadurch wird aber diese Zeit für einen Teil der aktiven Zustände zu kurz, dieselben fallen daher für die R. G. aus. Da es sich hierbei um verhältnismäßig nieder aktivierte Zustände handelt, die experimentell gefundenen Werte von Aktivierungswärme und Aktionskonstante jedoch das Mittel über alle wirksamen Energiezustände darstellen, findet man bei der gehemmten Reaktion eine Zunahme beider Größen, da hier nur über höhere Energiezustände gemittelt wird.

Die experimentell gefundene Zunahme von E_a und k_2 kommt demnach so zustande, daß durch *Vergrößerung des Stoßausbeutefaktors* ein Teil der niedrigen Energiezustände für die Reaktion ausfällt. Die letztere Tatsache wird gestützt durch den Umstand, daß bei der Mehrzahl derjenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch äußere Einwirkung verändert wird, eine Zunahme von E_a und k_2 mit einer Abnahme der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Die hier aufgestellte Hypothese ist daher wahrscheinlich einer allgemeinen Anwendung im Gesamtgebiet der Katalyse fähig.

Herrn Prof. Dr. L. Ebert bin ich für zahlreiche äußerst fruchtbare Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.