Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.

Von M. Polanyi.

(Eingegangen am 5. Mai 1920.)

Vorbemerkung.

Der Ausgangspunkt vorliegender Abhandlung ist in zwei einleitenden Mitteilungen¹⁾ angegeben worden; es handelt sich um den Versuch, die Schwierigkeiten, die bei theoretischer Deutung der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, dadurch zu beseitigen, daß man über die Natur der chemischen Reaktion Vorstellungen ausarbeitet, die der erwiesenen nichtmechanischen Natur der chemischen Umsetzung Rechnung tragen. Die Grundzüge der entsprechenden Vorstellungen scheinen uns unzweideutig vorgeschrieben zu sein, einerseits durch die nichtmechanische Natur derselben, andererseits durch gewisse allgemeine Grundlagen unserer physikalischen Anschauungen, nämlich durch Quantenhypothese und Prinzip der elementaren Unordnung.

Wir wollen uns dabei diesmal fast nur auf den formalen Teil des Problems beschränken, also darauf, Reaktionsgeschwindigkeitsformeln abzuleiten, die den Forderungen der Thermodynamik allgemein genügen. Die Prüfung dieser Formeln an der Erfahrung berühren wir zunächst nur orientierungsweise. Ebenso soll auch die weitergehende physikalische und chemische Diskussion der neu einzuführenden Vorstellungen vorläufig aufgeschoben werden, insbesondere wollen wir auch deren Beziehungen zu Strahlungsfragen diesmal noch unberührt lassen.

I. Die gebrauchte Ausdrucksweise.

1. Atomsprünge. Daß die Natur der chemischen Vorgänge nichtmechanischer Natur ist, soll heißen, daß die bei der chemischen Umsetzung gegen die chemischen Kräfte geleistete Arbeit nicht auf Kosten der kinetischen Energie der an der Umsetzung beteiligten Atome geleistet wird. Wir drücken dies nachfolgend stets so aus: daß die chemische Umsetzung sich im allgemeinen unter Wechselwirkung mit dem Äther vollzieht.

Es erfolgt also z. B. die Dissoziation eines Brommoleküls nicht durch Stoß, sondern durch Aufwand von Ätherenergie. Desgleichen genügt es für die Entstehung eines Brommoleküls nicht, daß zwei

¹⁾ ZS. f. Elektrochem. 26, 228, 1920 und diese ZS. 1, 337, 1920.

Bromatome zusammenstoßen, sondern es muß außerdem noch Abgabe der Bildungswärme des Brommoleküls an den Äther erfolgen.

Eine Atomverschiebung, die unter Wechselwirkung mit dem Äther erfolgt, nennen wir in der Folge einen Atomsprung. Das Wort „Sprung“ veranschaulicht hierbei den unter Verschiebung der gegenseitigen Lage der Atome eintretenden Übergang aus einem Quantenzustande in einen anderen. Der Ausdruck „Atomsprung“ lehnt sich also an den Begriff des Bohrschen Elektronensprunges an; er bezeichnet den Übergang des Atoms aus einer Quantenbahn in eine andere, wobei die Differenz der Energien der Anfangs- und Endbahn dem Äther entnommen bzw. an diesen abgegeben wird.

Wir betrachten nun die chemische Umsetzung eines „Atomsystems“¹⁾ als Folge von Atomsprüngen; indem nun jeder Sprung den Zustand des Atomsystems sprunghaft ändert, kann man auch sagen, „das Atomsystem springe aus einem bestimmten Zustand heraus in einen anderen Zustand hinein“, worunter man eine entsprechende, durch Atomsprung erfolgte Zustandsänderung versteht.

Die Einsicht, daß eine prinzipielle Abgrenzung von chemischen und nichtchemischen Zustandsänderungen nicht möglich ist, führt nun weiter notwendig zur Annahme, daß es auch solche Atomsprünge gibt, bei denen der chemische Zustand des Atomsystems unverändert bleibt. Bei solchen Sprüngen wird man den Ausdruck gebrauchen: „das System springt aus einem gewissen Zustand in denselben Zustand zurück“.

2. Verschiedene Reaktionsarten. Es kann vorkommen, daß eine Reaktion derart einfach ist, daß das Atomsystem mit einem Sprunge in den Endzustand gelangen kann; solche Reaktionen nennen wir „elementare“, und unterscheiden unter diesen „elementare Umsetzungen“ und „elementare Dissoziationen bzw. Assoziationen“. Den Typus der elementaren Umsetzung kennzeichnet die nachfolgend behandelte Reaktion (18), jenen der elementaren Dissoziation bzw. Assoziation die Reaktion (64). Im allgemeinen werden die chemischen Umsetzungen freilich nicht elementare sein, sondern es wird zu deren Ablauf mehr als ein Atomsprung notwendig sein. Man kann das auch so ausdrücken, daß man im allgemeinen mit Hilfe eines Atomsprunges nicht direkt aus dem Anfangszustand in den Endzustand gelangen kann, sondern daß der Weg notwendig über Intermediärzustände führt, oder mindestens über einen Intermediärzustand. Ein Beispiel für diesen Typus gibt die nachfolgend besprochene Reaktion (34).

¹⁾ Bezüglich des Begriffes „Atomsystem“ siehe Näheres weiter unten, Abschnitt II, 1.

3. Stoßsystem, sprungerregender Stoß, Fahrzustand. Wir nennen „Stoßsystem“ ein System, das aus zusammengestoßenen Molekülen oder Atomen besteht. Auch ein Brommolekül werden wir gelegentlich als Stoßsystem von zwei Bromatomen betrachten; überhaupt kann man stets ein Molekül als Stoßsystem seiner Bestandteile auffassen.

Nun versteht man gewöhnlich unter Zusammenstoß einen gewissen Grad von Wechselwirkung oder von Annäherung der stoßenden Gebilde. Hingegen können nach der hier vertretenen Ansicht nur jene Stöße Gelegenheit zu chemischer Umsetzung bieten, bei denen im entstandenen Stoßsystem Atomsprünge eintreten. Nur solche Stöße werden uns also in der Folge beschäftigen; wir wollen sie als „sprungerregende Stöße“ unterscheiden. Auch bei obiger Definition des Stoßsystems ist demnach der Stoß, der zur Entstehung desselben führt, als sprungerregend zu denken. —

Soll nun der Zusammenstoß zweier Gasmoleküle (freier Atome) M_1 und M_2 zu einer chemischen Umsetzung führen — etwa zur Bildung von M'_1 und M'_2 —, so muß der Stoßzustand anhalten, bis etwaige Intermediärzustände durchlaufen sind und der Endzustand M'_1 und M'_2 erreicht ist; erst dann kann der Stoßzustand aufhören, indem die Gebilde M'_1 und M'_2 auseinanderfahren. Jene Zustände, in denen ein Auseinanderfahren eines Stoßsystems erfolgt, nennen wir zur Unterscheidung von Intermediärzuständen die „Fahrzustände“ des Stoßsystems ¹⁾.

Wie jeder Zustand, so kann auch der Fahrzustand in zwei entgegengesetzten Richtungen durchlaufen werden: Es ist dieser Zustand also nicht nur der Ausgangspunkt der auseinanderfahrenden Bahnen der beim Stoße entstehenden Moleküle oder freien Atome, sondern andererseits auch der Endpunkt des Zusammenfahrens der nämlichen Gebilde. Als Fahrzustand ist also auch der Zustand zu bezeichnen, von dem der erste Sprung eines sprungerregenden Stoßes (s. u.) ausgeht.

Insbesondere sind also in Stoßsystemen, in denen chemische Reaktion überhaupt nicht eintritt, oder, falls ja, doch nur „elementare Umsetzungen“ erfolgen, alle auftretenden Zustände Fahrzustände.

¹⁾ Will man die Einteilung der Stoßzustände in Intermediär- und Fahrzustände streng durchführen, so muß man bei monomolekularen Dissoziationen (wie es etwa die Reaktion $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$ ist) den Zustand Br_2 als Intermediärzustand auffassen, der auftritt, wenn der Fahrzustand $[\text{Br}, \text{Br}]$ nicht direkt in sich selbst zurückspringt, sondern den Umweg über den Zustand Br_2 macht. Der Standpunkt, den man dabei einnimmt, läßt sich schematisch darstellen durch:

Anfangszustand	→	Intermediärzustand	→	Endzustand
Fahrzustand $[\text{BrBr}]$	→	Zustand als Molekül Br_2	→	Fahrzustand $[\text{BrBr}]$

Ein Fahrzustand, aus dem die Gasmoleküle (freie Atome) M_1 und M_2 hervorgehen, heiße der „Fahrzustand $[M_1, M_2]$ “. Stoßen zwei Gasmoleküle (freie Atome) M_1 und M_2 zusammen, so sagen wir, daß ein „Stoß $[M_1, M_2]$ “ erfolgt ist; wir sagen auch, daß hierbei ein „Stoßsystem $[M_1, M_2]$ “ entstanden ist. —

Bemerkt sei noch, daß wir, der Kürze halber, ein Gasgemisch, das sich aus den Gasen M_1 und M_2 zusammensetzt, deren jedes die Konzentration eins hat, ein „Einheitsgemisch $[M_1, M_2]$ “ nennen wollen.

II. Wahrscheinlichkeit von Zuständen und Sprüngen.

1. Relative Häufigkeit. Ein System, bestehend aus

μ_1 Atomen A_1 , μ_2 Atomen A_2 , ... μ_k Atomen A_k ,

wollen wir „ein Atomsystem der untersuchten Art“ nennen. Ein solches Atomsystem soll auftreten können in Form einer bestimmten Anzahl von chemisch verschiedenen Zuständen: in den „Zuständen $\alpha, \beta, \dots \tau$ “. Wir denken uns nun ein Gasgemisch, bestehend aus einer sehr großen Anzahl von Atomsystemen der untersuchten Art in einem Gefäß von bestimmtem Volumen bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht mit sich selbst befindlich. Wir nennen dieses Gemisch das „untersuchte Gleichgewichtsgemisch“. — Wir sagen: „Ein bestimmtes Atom befindet sich im Zustande q “, wenn es einem Atomsystem angehört, das sich im Zustande q befindet.

Wir finden dann empirisch „die Wahrscheinlichkeit W_q eines (beliebig herausgegriffenen) Zustandes q im untersuchten Gleichgewichtsgemische“, indem wir eine beliebige Art der vorhandenen Atome, etwa die Atome A_i , hervorheben und feststellen, wie groß der Bruchteil (b_q) der Atome A_i ist, der sich im Zustande q befindet. Es gilt dann:

$$W_q = b_q. \quad (1)$$

Den Inhalt dieser Beziehung werden wir nachfolgend unter der Bezeichnung „Satz 1“ anführen.

2. Relative Dauer. Wir können andererseits W_q auch finden, indem wir im untersuchten Gleichgewichtsgemische ein beliebig herausgegriffenes Atom, etwa der Art A_i , während längerer Zeit beobachten und feststellen, durch welchen Bruchteil der Beobachtungsdauer das Atom im Zustand q verweilt. Bezeichnen wir diesen Bruchteil mit b'_q , so ist

$$b'_q = b_q, \quad (2)$$

und daher

$$W_q = b'_q. \quad (3)$$

Den Inhalt letzterer Beziehung werden wir nachfolgend unter der Bezeichnung „Satz 3“ anführen.

3. Durch Sprung erreichbare Zustände. Die Sätze (1) und (3) gelten unveränderlich auch im Falle, daß Wechselwirkungen der Atome mit dem Äther in Form von Atomsprüngen zugelassen werden. Jedoch haben wir bei Mitbetrachtung dieser Wechselwirkungen unseren Begriff des untersuchten Gleichgewichtsgemisches und der Wahrscheinlichkeit eines darin auftretenden Zustandes etwas zu differenzieren. Diese Begriffsbildung wird zwar im Endergebnis keine Rolle spielen, zur Präzisierung unserer Vorstellungen ist sie aber notwendig.

Wir erinnern hierzu daran, daß wir zur Annahme der Atomsprünge nur gegriffen haben, um die chemische Umsetzung zu erklären. Nun scheint es zwar unvermeidlich, diese Annahme auch auf chemisch wirkungslose Stöße zu erweitern, doch liegt kein Grund zu noch weiterer Verallgemeinerung vor: Nichts zwingt uns anzunehmen, daß auch Atome, die sich in keinem Stoßsysteme befinden, also frei herumfliegen, springen können.

Wir bleiben also dabei, daß Atomsprünge nur von Stoßzuständen ausgehen können, und daß daher durch Atomsprünge nur Stoßzustände erreicht werden können. Wir heben dementsprechend im untersuchten Gleichgewichtsgemische die Gesamtheit jener Atomsysteme (der untersuchten Art) hervor, die sich in Zuständen von der Art befinden, die durch Sprung eines Atoms entstanden sein können bzw. aus denen Atomsprünge ausgehen können, also mit anderen Worten: alle Atomsysteme der untersuchten Art, bei denen nicht sämtliche Atome des Systems frei einherfliegen, sondern zu mindest zwei derselben ein Stoßsystem bilden. Die derart hervorgehobenen Atomsysteme bezeichnen wir als solche, die sich in Zuständen befinden, die durch Sprung erreichbar sind. Man sieht, daß der Bruch b_s , der angibt, welcher Teil der Atomsysteme des untersuchten Gleichgewichtssystems sich in Zuständen befinden, die durch Sprung erreichbar sind, die Wahrscheinlichkeit W_s der Gesamtheit dieser Zustände angibt:

$$W_s = b_s. \quad (4)$$

Will man also etwa die relative Wahrscheinlichkeit W'_q eines durch Sprung erreichbaren Zustandes q angeben im Verhältnis zur Wahrscheinlichkeit der Gesamtheit der durch Sprung erreichbaren Zustände, so hat man den nach (1) oder (3) bestimmten Wert seiner Wahrscheinlichkeit noch mit b_s zu dividieren:

$$W'_q = \frac{W_q}{b_s} \quad (5)$$

Bemerkt sei jedoch, daß letztere Beziehung für uns praktisch kaum von Bedeutung ist, da der Koeffizient $\frac{1}{b_s}$ aus unseren Berechnungen stets herausfällt. Das sieht man schon in I, 5, wo wir die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges bei bestimmter Gelegenheit berechnen: die allgemeine Beziehung, die wir dabei erhalten (Satz 10), enthält b_s bereits nicht mehr.

4. Wahrscheinlichkeit eines Sprunges im allgemeinen. — Grundannahme. Indem wir die Wechselwirkungen zwischen Äther und Materie dem Prinzip der elementaren Unordnung unterworfen denken, können wir die Wahrscheinlichkeit $\pi_q^{(i)}$ dafür, daß ein Sprung des beliebig herausgegriffenen Atoms A_i dieses gerade in den Zustand q führt, angeben, indem wir durch hinreichend lange Zeit das betreffende Atom beobachten und feststellen, welcher Bruchteil seiner Sprünge die Eigenschaft hat, das Atom A_i in den Zustand q zu führen¹⁾. Ist dieser Bruchteil $\beta_q^{(i)}$, so ist

$$\pi_q^{(i)} = \beta_q^{(i)}. \quad (6)$$

Es fragt sich nun, welcher Zusammenhang soll angenommen werden zwischen $\pi_q^{(i)}$ und W'_q ? zwischen der Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom in einen gewissen Zustand hineinspringt, und dafür, daß man es in diesem Zustande vorfindet? Man wird hierüber wohl verschiedene Annahmen machen können; wir selbst wollen versuchen, auf diese unvermeidliche Frage hier zunächst die denkbar einfachste Antwort zu geben und diese an ihren Konsequenzen zu prüfen.

Die denkbar einfachste Annahme, die man hierüber machen kann, ist nun offenbar die, daß man ein Atom relativ ebenso häufig in einem gewissen Zustand finden wird, als es vorkommt, daß es in den betreffenden Zustand hineinspringt. Dies bedeutet [bei Beachtung des Satzes 3 und der Definition (6)]:

$$\pi_q^{(i)} = W'_q. \quad (7)$$

Diese Annahme zeichnet sich nicht nur durch größte Einfachheit aus, sondern wird auch durch den wichtigen Umstand gestützt, daß sie eigentlich nur eine Anpassung der Sommerfeldschen statistischen Behandlung der Elektronensprünge²⁾ auf Sprünge von Atomen ist.

Man sieht dies, indem man beachtet, daß der stationäre Zustand nur dann erhalten bleiben kann, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, daß

¹⁾ Dabei sind zur Zahl der Sprünge, „die das Atom A_i in den Zustand q führen“, auch jene Sprünge mitzuzählen, bei denen das Atom A_i aus dem Zustand q heraus in diesen selben Zustand zurückspringt (siehe hierzu obigen Punkt I, 1).

²⁾ A. Sommerfeld, Münchener Ber. 1917, S. 83.

ein Atom aus einem bestimmten Zustande herausspringt, die gleiche ist, wie dafür, daß das nämliche Atom in den betreffenden Zustand hineinspringt. Die Wahrscheinlichkeit $\pi_{\varrho\lambda}^{(i)}$ dafür, daß ein Sprung eines Atoms A_i gerade aus dem Zustande ϱ in den Zustand λ hineinführt, ist also

$$\pi_{\varrho\lambda}^{(i)} = W'_\varrho \cdot W'_\lambda. \quad (8)$$

Dies ist aber genau der erwähnte Ansatz von A. Sommerfeld für die Wahrscheinlichkeit eines Elektronensprunges.

Wir erweitern also nur auf das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit einen Ansatz, der sich im nahe verwandten Gebiet der Intensitätsverteilung im Serienspektrum bereits mehrfach bewährt hat. —

Bemerkt sei hierzu noch, daß es nicht nur notwendig, sondern auch stets hinreichend zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes ist, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom aus einem bestimmten Zustande herausspringt, die gleiche ist, wie dafür, daß es in den betreffenden Zustand hineinspringt. Sofern diese Bedingung des stationären Zustandes gewahrt bleibt, kann man also jedes beliebige Gesetz für die Wahrscheinlichkeit der Atomsprünge annehmen, ohne jemals zu Folgerungen geführt werden zu können, die mit dem thermodynamischen Gleichgewichte unverträglich sind: daß also die Reaktionsgeschwindigkeitsformeln, zu denen wir in der Folge gelangen, der Thermodynamik entsprechen, beweist nichts für unsere Grundannahme (7), sondern zeugt nur für die Folgerichtigkeit unserer Schlüsse.

5. Wahrscheinlichkeit eines gewissen Sprunges bei bestimmter Gelegenheit. Wir legen noch folgendes fest: Das Atom A_i befinde sich im Zustande ϱ . Es gelange zum Sprunge. Der Sprung soll das Atom A_i entweder zurück in den Ausgangszustand ϱ oder in den Zustand λ führen können. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit φ_λ , daß der einsetzende Sprung das Atom A_i gerade in den Zustand λ führen wird.

Aus der gemachten Annahme elementarer Unordnung der Wechselwirkung von Äther und Materie folgt in Verbindung mit (7)

$$\varphi_\lambda = \frac{W'_\lambda}{W'_\varrho + W'_\lambda}, \quad (9)$$

und unter Berücksichtigung von (5):

$$\varphi_\lambda = \frac{W_\lambda}{W_\varrho + W_\lambda}. \quad (10)$$

Den Inhalt dieser Beziehung führen wir nachfolgend öfters als den „Satz (10)“ an.

Wenn für das Atom A_i im untersuchten Gleichgewichtsgemische gar keine anderen Zustände möglich sind als die Zustände ϱ und λ ,

so wird speziell $W_q + W_\lambda = 1$, doch kommt diesem Spezialfall keine besondere Bedeutung zu.

6. Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisses Atom bei bestimmter Gelegenheit zum Sprunge gelangt. Wir denken uns wieder ein Atom A_i im Zustande q . Wenn nun irgend ein Atom eines Atomsystems, das sich im Zustande q befindet, zum Sprunge gelangt, so wollen wir sagen: „es gelangt ein Atomsystem q zum Sprunge“. Nun ist nach (7) die relative Häufigkeit und hiermit die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atomsystem q zum Sprunge gelangt:

$$\pi_q = W'_q, \quad (11)$$

und entsprechenderweise

$$\pi_\lambda = W'_\lambda. \quad (12)$$

Ist nun ferner f_i die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Falle, daß ein Atomsystem q zum Sprunge gelangt, gerade ein Atom A_i springt, und f'_i die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Falle, daß ein Atomsystem λ zum Sprunge gelangt, gerade ein Atom A_i springt, so ist die Wahrscheinlichkeit $\pi_{q\lambda}^{(i)}$, daß ein beliebiger Atomsprung gerade ein Atom A_i aus dem Zustand q in den Zustand λ hinüberführt, unter Verwendung von (10):

$$\pi_{q\lambda}^{(i)} = W'_q \cdot f_i \cdot \frac{W_\lambda}{W_q + W_\lambda}, \quad (13)$$

und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein beliebiger Atomsprung gerade den entgegengesetzten Effekt hat:

$$\pi_{\lambda q}^{(i)} = W'_\lambda \cdot f'_i \cdot \frac{W_q}{W_q + W_\lambda}. \quad (14)$$

Nun fordert die Stationarität des untersuchten Gleichgewichtsgemisches

$$\pi_{q\lambda}^{(i)} = \pi_{\lambda q}^{(i)}, \quad (15)$$

und daher unter Berücksichtigung von (5)

$$f_i = f'_i. \quad (16)$$

Den Inhalt dieser Beziehung werden wir nachfolgend als den „Satz 16“ anführen.

7. Wahrscheinlichkeit von Fahrzuständen. Wir wollen nun nach der Wahrscheinlichkeit eines Fahrzustandes fragen, wobei wir uns auf den Fall beschränken wollen, daß in den Atomsystemen der untersuchten Art niemals mehr als ein im Fahrzustand befindliches Stoßsystem zu gleicher Zeit enthalten ist. Enthält ein Atomsystem ein im Fahrzustand befindliches Stoßsystem, so sagen wir: „das Atomsystem befindet sich in einem Fahrzustand“.

Aus der Bedingung des stationären Zustandes folgt dann, daß im untersuchten Gleichgewichtsgemische pro Zeiteinheit ebenso viel Atomsysteme der untersuchten Art in einen Fahrzustand springen, als sprungerregende Stöße pro Sekunde erfolgen.

Bezeichnen wir nun mit γ die Anzahl Atomsprünge pro Sekunde im untersuchten Gleichgewichtsgemische, mit s die Anzahl sprungerregender Stöße in diesem Gemische, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein herausgegriffenes Atomsystem der untersuchten Art sich gerade in einem Fahrzustande befindet, also die Wahrscheinlichkeit W_f des Fahrzustandes [auf Grund von (7) unter Berücksichtigung von (5)]:

$$W_f = \frac{s b_s}{\gamma}. \quad (17)$$

Soll W_f speziell die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Fahrzustandes — etwa jene des Fahrzustandes $[M_1 M_2]$ — bedeuten, so ist unter s die Anzahl pro Sekunde erfolgender sprungerregender Stöße $[M_1 M_2]$ im untersuchten Gleichgewichtsgemische zu verstehen. Nachfolgend werden wir die Beziehung (17) stets in letzterem speziellen Sinne anwenden.

Man bedenke hierzu noch, daß man in einer stationären Schar von Atomen, also insbesondere auch im untersuchten Gleichgewichtsgemische, stets eine beliebige Art von Elementarvorgängen ausschalten kann — wenn man die exakt entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge ebenfalls ausschaltet —, ohne daß dadurch die relative Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) der koexistierenden Zustände geändert wird. Man denke sich also im untersuchten Gleichgewichtsgemische alle (oder fast alle) Sprünge ausgeschaltet, welche chemische Umsetzung herbeiführen.

Dann wird jeder sprungerregende Stoß jedenfalls nur einen solchen Sprung erregen, welcher das Stoßsystem direkt in den Fahrzustand führen wird. Einen solchen Stoß kann man einen „physikalischen Stoß“ nennen: man sieht, daß W_f die Wahrscheinlichkeit des physikalischen Stoßzustandes bedeutet oder auch, laut Satz (1), den Bruchteil der Atomsysteme der untersuchten Art, der sich jeweils im physikalischen Stoßzustande befindet. Entsprechend ergibt sich auch die Dauer D eines physikalischen Stoßes $[M_1, M_2]$ unter Verwendung des Satzes (3):

$$D = \frac{W_f}{s'} = \frac{b_s s}{\gamma \cdot s'},$$

worin s' die Anzahl der von einem bestimmten Molekül (freien Atom) M_1 im untersuchten Gleichgewichtsgemische pro Sekunde erlittenen Stöße $[M_1, M_2]$ ist.

Auf eine eingehende Diskussion der physikalischen Bedeutung von D wollen wir jedoch einstweilen verzichten.

8. Ausschließung simultaner Atomsprünge. Schließlich sei noch hier auf eine Schwierigkeit hingewiesen, die sich beim Rechnen auf Grund der Beziehung (7) zeigt. Um diese anzuwenden, muß im Augenblick, wo jeweils ein Sprung endigt, stets ein ganz bestimmter Wert von W' für den Zustand des Atoms charakteristisch sein. Das ist nur möglich, wenn auch das Atomsystem, dem das Atom in diesem Augenblick angehört, einen ganz bestimmten Zustand hat. Einen solchen zu definieren scheint aber schwierig, wenn sich etwa ein Atom dieses Systems im fraglichen Augenblicke gerade im Sprunge befindet. Deswegen wollen wir letztere Möglichkeit zunächst ausschließen. Die spezielle Vereinfachung, die wir uns diesbezüglich in der Folge erlauben, läßt sich so fassen: in einem Stoßsystem springt zu gleicher Zeit immer nur ein Atom.

III. Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Elementare Umsetzung. Als solche haben wir eine Umsetzung bezeichnet, die in einem Sprunge ablaufen kann. Beispiele dafür sind Reaktionen vom Typus

Damit diese Umsetzung etwa von links nach rechts erfolge, genügt es, daß ein H-Atom des H_2 -Moleküls zum Br-Atom hinüberspringe und mit diesem BrH bilde. Ein entgegengesetzter Sprung vollzieht die Rückreaktion.

Wir untersuchen ein Gleichgewichtsgemisch (18) von bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen, bestehend aus einer Schar von Atomsystemen, deren jedes

umfaßt. Das Atomsystem (19) kommt dabei in zwei verschiedenen chemischen Zuständen vor: in den Zuständen $\text{Br} + \text{H}_2$ und $\text{BrH} + \text{H}$. Den ersten dieser Zustände nennen wir den Zustand 1, den zweiten den Zustand 2. Beide Zustände enthalten Stoßsysteme, es sind also beide durch Sprung erreichbar. Demnach ist in unserem Gleichgewichtsgemische die durch Gleichung (4) definierte Größe b_s gleich eins:

$$b_s = 1. \quad (20)$$

Wir untersuchen nun die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Volumeneinheit g_1 bzw. g_2 der Hin- bzw. Rückreaktion (18) im untersuchten

¹⁾ Nach Bodenstein und Fink (ZS. f. phys. Chem. 57, 168, 1907) verläuft die Bromwasserstoffbildung nach diesem Schema.

Gleichgewichtsgemische (18). Selbstverständlich muß sich dabei dem Gleichgewichte entsprechend ergeben:

$$g_1 = g_2.$$

Damit ein Atomsystem (19) sich aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 umsetze, haben zwei Ereignisse einzutreten: 1. es muß ein sprungerregender Stoß $[\text{Br}, \text{H}_2]$ erfolgen, 2. es muß beim Sprunge, der hierbei einsetzt, das Stoßsystem $[\text{Br}, \text{H}_2]$ in den Fahrzustand $[\text{BrH}, \text{H}]$ springen.

Die Anzahl s_1 der sprungerregenden Stöße $[\text{Br}, \text{H}_2]$ in der Volumeneinheit ist gleich

$$s_1 = S_1 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2}, \quad (21)$$

wenn S_1 die Zahl der sprungerregenden Stöße $[\text{Br}, \text{H}_2]$ im Einheitsgemische $[\text{Br}, \text{H}_2]$ ist und c_{Br} bzw. c_{H_2} die Konzentrationen der Gase Br und H_2 im untersuchten Gleichgewichtsgemische (18) sind; die Wahrscheinlichkeit φ_2 dafür, daß ein bestimmter Sprung, der im Stoßsysteme $[\text{Br}, \text{H}_2]$ einsetzt, dieses System gerade in den Fahrzustand $[\text{BrH}, \text{H}]$ führt, ergibt sich nach Satz (10) zu

$$\varphi_2 = f \frac{W_2}{W_1 + W_2}, \quad (22)$$

worin f die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß gerade ein H-Atom zum Sprunge gelangt und W_1 bzw. W_2 die Wahrscheinlichkeiten der Fahrzustände $[\text{Br}, \text{H}_2]$ bzw. $[\text{BrH}, \text{H}]$ sind. Nach Satz (17) ist unter Berücksichtigung von (20)

$$W_1 = \frac{s_1}{\gamma'}, \quad (23)$$

wo γ' die Anzahl Atomsprünge pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (18) bedeutet. Ferner ist nach (21)

$$W_1 = S_1 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} \frac{1}{\gamma'}. \quad (24)$$

Bezeichnet man ferner mit S_2 die Zahl der sprungerregenden Stöße $[\text{BrH}, \text{H}]$ im Einheitsgemische $[\text{BrH}, \text{H}]$, so wird analog

$$W_2 = S_2 c_{\text{BrH}} c_{\text{H}} \frac{1}{\gamma'}. \quad (25)$$

Nun ist gemäß der Definition von φ_2

$$g_1 = s_1 \varphi_2^1). \quad (26)$$

¹⁾ Hierin ist — wie in dieser Abhandlung überall — als Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit die pro Sekunde und Kubikzentimeter umgesetzte Anzahl Moleküle (Atomsysteme) genommen. Umrechnung auf die gewöhnliche Einheit $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{ccm/sec}}\right)$ erfolgt durch Division mit $6,1 \cdot 10^{23}$.

Daher

$$g_1 = f \frac{S_1 S_2 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} c_{\text{BrH}} c_{\text{H}}}{S_1 c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2} + S_2 c_{\text{BrH}} c_{\text{H}}}. \quad (27)$$

Definiert man die Konstante K_g des Gleichgewichtes (18) durch

$$K_g = \frac{c_{\text{BrH}} c_{\text{H}}}{c_{\text{Br}} c_{\text{H}_2}}, \quad (28)$$

so wird

$$g_1 = f \frac{c_{\text{BrH}} \cdot c_{\text{H}} S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}. \quad (29)$$

Auf analogem Wege erhält man für die Gegenreaktion unter Mitberücksichtigung des Satzes (16)

$$g_2 = f \frac{c_{\text{BrH}} c_{\text{H}} S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}. \quad (30)$$

Sind also k_1 bzw. k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion, so wird

$$k_1 = f \frac{S_1 S_2 K_g}{S_1 + S_2 K_g}, \quad (29a)$$

$$k_2 = f \frac{S_1 S_2}{S_1 + S_2 K_g}, \quad (30a)$$

wodurch die bekannte Forderung der Thermodynamik

$$K_g = \frac{k_1}{k_2} \quad (31)$$

erfüllt und hiermit auch die Reaktionsisochore befriedigt ist.

Man kann die Gleichungen (29a) und (30a) noch weiter vereinfachen, wenn K_g klein oder groß im Vergleich zur Einheit ist. Nehmen wir etwa ersteres an, so wird angenähert

$$k_1 \cong f S_2 K_g, \quad (32)$$

$$k_2 \cong f S_2, \quad (33)$$

worin f von der Größenordnung 1 ist. Auch die beiden letzteren Gleichungen (32) und (33) genügen der Forderung (31)¹⁾.

¹⁾ Setzt man S_1 bzw. S_2 gleich den gastheoretischen Stoßzahlen im Einheitsgemische der Reaktionsteilnehmer auf der linken bzw. der rechten Reaktionsseite, so sieht man, daß die Formeln (29a) und (30a) von den vom Verfasser in ZS. für Elektroch. 26, 49, 1920 abgeleiteten Gleichungen, die dort mit Nr. (23) und (24) bezeichnet sind, abweichen. Dies hat seine Ursache darin, daß dort die Wahrscheinlichkeit eines Fahrzustandes noch allgemein proportional der Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Einheitsgemisches angenommen wurde.

Praktisch ist zwar der hierdurch in der Geschwindigkeitsformel bedingte Fehler belanglos, theoretisch aber wichtig, weil nur durch Elimination desselben Übereinstimmung mit der Forderung der Thermodynamik erzielt werden kann: die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit von Fahrzuständen zu definieren und damit die erwähnte Schwierigkeit zu beheben, hat sich eben nur auf Grund der Anschauung ergeben, die im vorliegenden Aufsätze vertreten wird.

2. Allgemeine bimolekulare Umsetzung. Im allgemeinen wird eine chemische Umsetzung nicht als in einem Sprunge ablaufend denkbar sein. Wir behandeln auch diesen allgemeinen Fall an der Hand eines Beispiels. Als solches sei die Reaktion

angeführt. Es ist evident, daß diese Umsetzung nicht durch einen einzigen Atomsprung bewirkt werden kann, daß sie vielmehr nur durch eine Reihe von Reaktionssprüngen erklärt werden kann. Insbesondere ist aus Gründen, die an anderem Orte angegeben werden sollen, etwa folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:

Zwischen den beiden Fahrzuständen $[\text{JH}, \text{JH}]$ und $[\text{H}_2, \text{J}_2]$ treten also die beiden Intermediärzustände $[\text{JH}, \text{J}, \text{H}]$ und $[\text{H}_2, \text{J}, \text{J}]$ auf¹⁾.

Wenden wir nun wieder dieselbe Betrachtungsweise an, wie im vorangehenden Abschnitte: Das untersuchte Gleichgewichtsgemisch (34) bestehe aus einer Schar von Atomsystemen, deren jedes aus

besteht, und deren Gesamtheit ein bestimmtes Volumen einnimmt und eine bestimmte Temperatur hat. Diese Atomsysteme können in vier verschiedenen chemischen Zuständen auftreten: im Zustande 2HJ und im Zustande $\text{H}_2 + \text{J}_2$ — welche wir die Zustände I bzw. II bezeichnen wollen — und außerdem in den beiden Intermediärzuständen $[\text{JH}, \text{J}, \text{H}]$ und $[\text{H}_2, \text{J}, \text{J}]$. Alle vier Zustände sind durch Sprung erreichbar, demnach die durch (4) definierte Größe b_s hier wiederum gleich 1:

$$b_s = 1. \quad (37)$$

Wir untersuchen nun die Reaktionsgeschwindigkeiten pro Volumeneinheit g_i bzw. g_{ii} der Hin- und Rückreaktionen (34) im untersuchten Gleichgewichtsgemische (34) — wobei sich freilich ergeben muß:

$$g_i = g_{ii}.$$

Damit ein Atomsystem (36) sich aus dem Zustande I in den Zustand II umsetze, müssen vier Ereignisse einander folgen: 1. es muß ein sprungerregender Stoß $[\text{JH}, \text{JH}]$ erfolgen, 2. hierauf muß der erste Reaktionssprung von (35) eintreten, 3. hierauf der zweite Reaktionssprung von (35) und schließlich 4. hierauf der dritte Reaktionssprung von (35).

¹⁾ In den Intermediärzuständen sind die einzelstehenden Atome J und H nicht als völlig freie Atome zu denken, sondern nur als sehr locker gebunden.

Die Anzahl s_1 der sprungerregenden Stöße [JH, JH] in der Volumeinheit ist gleich

$$s_1 = S_1 c_{\text{JH}}^2, \quad (38)$$

wo S_1 die Zahl der sprungerregenden Stöße [JH, JH] im JH-Gase von der Konzentration 1 ist und c_{JH} die Konzentration des JH₂-Gases im untersuchten Gleichgewichtsgemische ist.

Gibt ferner φ' die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein sprungerregender Stoß [JH, JH] zum Eintreten des ersten Reaktionssprungs führt, φ'' die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach dem ersten Reaktionssprung der zweite Reaktionssprung eintritt, φ''' die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf den zweiten Reaktionssprung der dritte Reaktionssprung folgt, so wird

$$g_1 = S_1 c_{\text{JH}}^2 \varphi' \varphi'' \varphi'''. \quad (39)$$

Nun ergibt sich durch Anwendung des Satzes (10) der Reihe nach

$$\varphi' = f' \frac{W_\alpha}{W_1 + W_\alpha}, \quad (40)$$

$$\varphi'' = f'' \frac{W_\beta}{W_\alpha + W_\beta}, \quad (41)$$

$$\varphi''' = f''' \frac{W_{\text{II}}}{W_\beta + W_{\text{II}}}, \quad (42)$$

worin W_1 bzw. W_{II} die Wahrscheinlichkeiten der Fahrzustände [JH, JH] bzw. [J₂, H₂] sind; W_α bzw. W_β die Wahrscheinlichkeiten der beiden Intermediärzustände sind und f' , f'' bzw. f''' die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß nach dem Stoße bzw. nach dem ersten und zweiten Reaktionssprunge jedesmal gerade ein solches Atom zum Springen kommt, dessen Sprung den Fortgang der Hinreaktion (34) [im Sinne des Mechanismus (35)] fördern kann. Man sieht, daß speziell $f' = 1$ ist, da ein jedes Atom des Stoßsystems [JH, JH] gleich geeignet ist, den ersten Reaktionssprung von (35) zu vollbringen. Man erhält nun durch Einsetzen von (40), (41), (42) in (39)

$$g_1 = \frac{S_1 c_{\text{JH}}^2 f' W_\alpha f'' W_\beta f''' W_{\text{II}}}{(W_1 + W_\alpha)(W_\alpha + W_\beta)(W_\beta + W_{\text{II}})}. \quad (43)$$

Desgleichen ergibt sich für die Gegenreaktion, wenn S_{II} die sprungerregende Stoßzahl im Einheitsgemisch [J₂, H₂] ist und c_{J_2} bzw. c_{H_2} die Konzentrationen von J₂ bzw. H₂ im untersuchten Gleichgewichtsgemische sind — unter Mithberücksichtigung des Satzes (16)

$$g_{\text{II}} = \frac{S_{\text{II}} c_{\text{J}_2} c_{\text{H}_2} f''' W_\beta f'' W_\alpha f' W_1}{(W_{\text{II}} + W_\beta)(W_\alpha + W_\beta)(W_\alpha + W_1)}. \quad (44)$$

Man wendet nun wieder den Satz (17) an und erhält [unter Berücksichtigung von (37)]:

$$g_i = \frac{S_i c_{\text{JH}}^2 f' W_a f'' W_\beta f''' \frac{S_{\text{II}} c_{\text{H}_2} c_{\text{J}_2}}{\gamma''}}{\left(\frac{S_i c_{\text{JH}}^2}{\gamma''} + W_a \right) (W_a + W_\beta) \left(W_\beta + \frac{S_{\text{II}} c_{\text{J}_2} c_{\text{H}_2}}{\gamma''} \right)} \quad (45)$$

bzw.

$$g_{\text{II}} = \frac{S_{\text{II}} c_{\text{J}_2} c_{\text{H}_2} f''' W_\beta f'' W_a f' \frac{S_i c_{\text{JH}}^2}{\gamma''}}{\left(\frac{S_{\text{II}} c_{\text{J}_2} c_{\text{H}_2}}{\gamma''} + W_\beta \right) (W_a + W_\beta) \left(W_a + \frac{S_{\text{II}} c_{\text{JH}}^2}{\gamma''} \right)}, \quad (46)$$

worin γ'' die Anzahl der pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (34) eintretenden Atomsprünge ist. Wir definieren nun als Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts (34):

$$K'_g = \frac{c_{\text{J}_2} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{JH}}^2} \quad (47)$$

und schreiben c_a und c_β für die Konzentration der im ersten bzw. zweiten Intermediärzustande befindlichen Atomsysteme (36) im untersuchten Gleichgewichtsgemische, ferner definieren wir die (intermediären) Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{c_a}{c_{\text{JH}}} = K', \quad (48)$$

$$\frac{c_\beta}{c_a} = K'', \quad (49)$$

$$\frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{J}_2}}{c_\beta} = K''', \quad (50)$$

und führen zugleich die Bezeichnung Z ein für die Anzahl von Gramm-äquivalenten der Atomsysteme (36) pro Volumeinheit des untersuchten Gleichgewichtsgemisches — wobei man bemerkt, daß man Z durch die Konzentrationswerte ausdrücken kann, z. B. $Z = c_{\text{J}_2} + c_a + c_\beta + c_{\text{JH}}$. Es wird dann zunächst

$$W_a = \frac{c_a}{Z}, \quad (51)$$

$$W_\beta = \frac{c_\beta}{Z} \quad (52)$$

und es folgt aus (45) bzw. (46) nach Erweiterung mit Z und Umordnung

$$g_i = \frac{c_{\text{JH}}^2 f' f'' f''' S_i S_{\text{II}} K'_g \frac{Z}{\gamma''}}{\left(S_i \frac{Z}{\gamma''} + K' \right) (1 + K'') \left(1 + \frac{S_{\text{II}} Z K'''}{\gamma''} \right)} \quad (53)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_i bzw. k_{ii} der Hin- bzw. Rückreaktion (34) erhält man nun, indem man noch $f' f'' f''' = F$ und

$$\frac{Z}{\gamma''} = \sigma \quad (54)$$

setzt,

$$k_i = \frac{F S_i S_{ii} K'_g \sigma}{(S_i \sigma + K') (1 + K'') (1 + S_{ii} \sigma K''')}, \quad (55)$$

$$k_{ii} = \frac{F S_i S_{ii} \sigma}{(S_i \sigma + K') (1 + K'') (1 + S_{ii} \sigma K''')}, \quad (56)$$

wonach die Forderung der Thermodynamik

$$K'_g = \frac{k_i}{k_{ii}} \quad (57)$$

und damit die Reaktionsisochore auch diesfalls identisch erfüllt erscheinen.

Die Größe σ muß von der Verdünnung des untersuchten Gleichgewichtsgemisches offenbar unabhängig sein und kann nur konstant sein oder von T abhängen:

$$\sigma = f(T). \quad (58)$$

Die Gleichungen (55) und (56) kann man natürlich ohne weiteres auch auf Reaktionen übertragen, bei denen mehr als zwei Intermediärzustände auftreten. Hierbei ändern sich die Gleichungen (55) und (56) nur insofern, als für jeden weiteren Intermediärzustand ein weiterer Koeffizient von der Form $(1 + K)$ im Nenner auftritt, wobei die K -Werte neue intermediäre Gleichgewichtskonstanten bedeuten.

Im allgemeinen werden nun wieder die Größen K' , K'' , K''' teils sehr groß, teils sehr klein im Verhältnis zur Einheit sein. Z. B. sind (aus naheliegenden, an anderen Orten näher zu erörternden Gründen) in unserem Falle

$$K' \ll 1, \quad (59)$$

$$K'' \gg 1, \quad (60)$$

$$K''' \gg 1. \quad (61)$$

Man kann daher angenähert schreiben:

$$k_i \cong \frac{F K'}{\sigma}, \quad (62)$$

$$k_{ii} \cong \frac{F}{\sigma K'' K'''}, \quad (63)$$

wo F von der Größenordnung 1 ist.

Die Formeln (62) und (63) befriedigen ebenfalls die Forderung (57).

3. Elementare Dissoziation und Assoziation. Als solche haben wir Dissoziationen und Assoziationen bezeichnet, die in einem Sprunge ablaufen können. Als Beispiel möge dienen die Reaktion

An das letztere Beispiel sei die Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen für einfache Dissoziationen und Assoziationen geknüpft. Unsere Betrachtungsweise ist dabei wieder analog wie in den vorangehenden beiden Abschnitten. Wir untersuchen ein Gleichgewichtsgemisch (64) bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen, welches aus einer Schar von Atomsystemen besteht, deren jedes diesmal

umfaßt. Diese Atomsysteme können in zwei verschiedenen chemischen Zuständen auftreten: als Brommoleküle und als freie Bromatome. Ersteren Zustand bezeichnen wir als Zustand *A*, letzteren als Zustand *B*. Nur der Zustand *A* ist durch Sprung erreichbar, daher ist die durch (4) definierte Größe b_s diesmal gleich dem Bruchteil der im Zustande *A* befindlichen Atomsysteme. Es ist klar, daß man diesen Bruchteil auf elementarem Wege ausdrücken kann durch die Gleichgewichtskonstante K_g'' des Gleichgewichtes (64) und durch die Anzahl Grammäquivalente der Atomsysteme (65) pro Volumeinheit. Da aber die Größe b_s aus unseren Gleichungen herausfällt, lassen wir ihre Berechnung beiseite und gehen über zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten g_A bzw. g_B der Hin- bzw. Rückreaktionen (64) im untersuchten Gleichgewichtsgemische (64), wobei sich freilich

$$g_A = g_B$$

ergeben muß.

Damit ein Atomsystem (65) sich aus dem Zustande *A* in den Zustand *B* umsetze, braucht nur ein einziges Ereignis einzutreten: ein Sprung, der den Übergang bewirkt. Damit ein Sprung diesen Übergang erfolgen lasse, muß er 1. von dem Zustande *A* ausgehen, 2. in den Zustand *B* führen.

Nun wollen wir die gesamte Anzahl der pro Zeiteinheit im untersuchten Gleichgewichtsgemische (64) erfolgenden Atomsprünge mit γ''' bezeichnen, die Anzahl der sprungerregenden Stöße im Gleichgewichtsgemische zwischen Br-Atomen pro Zeit und Volumeinheit mit s , so ist die Anzahl Γ der Sprünge, die im Gleichgewichtsgemische pro Zeit- und Volumeinheit von dem Zustande *A* ausgehen,

$$\Gamma = \gamma''' - s. \quad (66)$$

Ist ferner W_A die Wahrscheinlichkeit des Zustandes *A*, W_B die Wahrscheinlichkeit des Fahrzustandes [Br, Br] im untersuchten Gleichgewichtsgemische, so ist die Wahrscheinlichkeit φ_B dafür, daß ein bestimmter Sprung gerade in den Fahrzustand [Br, Br] führe, nach Satz (10)

$$\varphi_B = \frac{W_B}{W_A + W_B}. \quad (67)$$

Nun ist nach dem Satze (17)

$$W_B = \frac{s b_s}{\gamma'''} \quad (68)$$

$$W_A = \frac{\Gamma b_s}{\gamma'''} \quad (68a)$$

daher wegen (66)

$$\varphi_B = \frac{s}{\gamma'''} \quad (69)$$

und

$$g_A = \Gamma \varphi_B = (\gamma''' - s) \frac{s}{\gamma'''} \quad (70)$$

Nun ist die Geschwindigkeitskonstante k_A der Hinreaktion (64) (definitionsgemäß)

$$k_A = \frac{g_A}{c_{\text{Br}_2}} \quad (71)$$

wenn c_{Br_2} die Konzentration des undissoziierten Broms ist. Bezeichnet man ferner mit S die Anzahl sprungerregender Stöße, die zwischen Br-Atomen eines Br-Gases von der Konzentration 1 pro Volum- und Zeiteinheit erfolgen, und mit c_{Br} die Konzentration des atomistischen Bromgases im Gleichgewichtsgemische, — wodurch gesetzt werden kann:

$$s = S c_{\text{Br}}^2 \quad (72)$$

so erhält man durch Einsetzen dieses Wertes in (70) bzw. (71)

$$k_A = (\gamma''' - S c_{\text{Br}}^2) \frac{S}{\gamma'''} K_g'' \quad (73)$$

Indem man nun rechts mit c_{Br_2} erweitert, sieht man, daß k_A sich nur dann als unabhängig von der Dichte des untersuchten Gleichgewichtsgemisches ergeben kann, wenn $\gamma'''/c_{\text{Br}_2}$ (bei gegebener Temperatur) konstant ist. Setzt man also:

$$\frac{\gamma'''}{c_{\text{Br}_2}} = \omega, \quad (74)$$

so folgt

$$k_A = (\omega - S K_g'') \frac{S K_g''}{\omega} \quad (74a)$$

worin [analog zu (58)]

$$\omega = f(T) \quad (75)$$

gilt. Möglicherweise kann auch $f(T) = \text{konst}$ sein.

Wir kehren nun zum untersuchten Gleichgewichtsgemische zurück und fragen nach der Geschwindigkeit der Rückreaktion (64), g_B . Damit sich ein Atomsystem (65) aus dem Zustande B in den Zustand A umsetze, müssen zwei Ereignisse einander folgen: 1. ein sprungerregender Stoß $[\text{Br}, \text{Br}]$, 2. ein hierauf folgender Sprung, der gerade in den Zustand A führt.

Da die Anzahl der ersten Ereignisse pro Volum- und Zeiteinheit gleich s ist, die Wahrscheinlichkeit des zweiten Ereignisses laut Satz (10):

$$p_A = \frac{W_A}{W_A + W_B}, \quad (76)$$

so ist folglich

$$g_B = s \frac{W_A}{W_A + W_B}, \quad (77)$$

woraus durch Einsetzen von (66), (68) und (68a) folgt:

$$g_B = (\gamma''' - s) \frac{s}{\gamma''}. \quad (78)$$

Ist nun k_B die Geschwindigkeitskonstante der Bromassoziation, so ist (definitionsgemäß)

$$k_B = \frac{g_B}{c_{Br}^2}. \quad (79)$$

Daher folgt, wenn man setzt:

$$K_g'' = \frac{c_{Br}^2}{c_{Br_2}}, \quad (80)$$

$$k_B = (\omega - S K_g'') \frac{S}{\omega}. \quad (81)$$

Hiermit erscheint wieder die thermodynamische Forderung:

$K_g'' = \frac{k_A}{k_B}$ identisch erfüllt.

Auch die Formeln (74a) und (81) kann man näherungsweise vereinfachen: Indem man nämlich die einleuchtende (an anderen Orten noch eingehend zu begründende) Annahme einführt, daß ω groß im Verhältnis zu S ist, — und außerdem die Temperatur so wählt, daß K_g'' von der Größenordnung 1 werde, so wird

$$k_A \cong S K_g'', \quad (82)$$

$$k_B \cong S. \quad (83)$$

4. Orientierung über erfahrungsmäßige Richtigkeit der Geschwindigkeitsformeln. Durch die in den vorangehenden Abschnitten III/1, III/2 und III/3 erfolgte Ableitung von Geschwindigkeitsformeln, welche die Reaktionsisochore allgemein befriedigen, ist die Aufgabe, die sich der vorliegende Aufsatz gestellt hat, eigentlich erledigt. Die zahlenmäßige Auswertung und anschließende Prüfung der Geschwindigkeitsformeln wollen wir uns nämlich — wie zu Eingang bereits bemerkt — für eine andere Mitteilung vorbehalten.

Immerhin sei dieser hier kurz folgendes vorweggenommen: Nach einer Regel von Trautz fügen sich alle Gasreaktionen folgender Näherungsformel:

$$k = s e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (84)$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante und Q eine hypothetische Wärmetönung ist, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit ableiten läßt, ferner z eine Größe bedeutet, die von gleicher Größenordnung ist wie die gastheoretische Stoßzahl bei Einheit der Gasdichte (ca. 10^{37}).

Nun sieht man, daß unsere Näherungsformeln (32), (33), (62), (63), (82) und (83) alle in (84) übergehen, wenn wir der Reihe nach die folgenden, leicht zu begründenden Näherungsansätze einführen:

$$\text{in Gleichung (32):} \quad fS_i \cong z \text{ und } K_g \cong e^{-\frac{Q}{RT}},$$

$$\text{" " (33):} \quad fS_{ii} \cong z,$$

$$\text{" " (62):} \quad \frac{FK'}{\sigma} \cong ze^{-\frac{Q}{RT}},$$

$$\text{" " (63):} \quad \frac{F}{\sigma K'' K'''} \cong ze^{-\frac{Q}{RT}},$$

$$\text{" " (82) u. (83):} \quad S \cong z$$

und in Gleichung (82) außerdem noch: $K_g'' \cong e^{-\frac{Q}{RT}}$.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der exothermen elementaren Umsetzung, sowie der elementaren Assoziation haben wir also, um (84) anzuwenden, speziell $Q = 0$ zu setzen, d. h. es soll merklich jeder Zusammenstoß zur Reaktion führen. Auch dieses entspricht der Erfahrung¹⁾.

Eine noch näher ins einzelne gehende Übereinstimmung mit der Erfahrung findet man für die Gleichung (32), indem man sie durch Verwendung der Beziehung $fS_i \cong z$ in die vom Verfasser²⁾ abgeleitete, an der Erfahrung bestätigte Näherungsformel:

$$k \cong z K_g \quad (85)$$

überführt.

Die Bestätigung unserer Geschwindigkeitsgleichungen kann also in mancher Hinsicht als bereits sichergestellt betrachtet werden.

Als merkwürdig sei hervorgehoben, daß auch im Falle der elementaren Dissoziation die Stoßzahl als Koeffizient vorkommt, obschon wir uns diesen Vorgang rein als Absorption von Ätherenergie vorgestellt haben. Das kommt eben daher, daß die Stoßzahl in die Wahrscheinlichkeit des Fahrzustandes eingeht.

¹⁾ Man vergleiche die Zusammenstellung von K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **59**, 635, 1919, auf S. 645.

²⁾ Magy. Chem. Foly. **25**, 136, 1919 und ZS. f. Elektrochem. **26**, 49, 1920. — Bemerkt sei, daß Gleichung (85) auch annähernd mit einer von K. F. Herzfeld (Ann. d. Phys. **59**, 635, 1919) für den gleichen Fall abgeleiteten Formel zusammenfällt, doch wollen wir auf diese hier nicht näher eingehen.

Zusammenfassung.

1. Aus der nichtmechanischen Natur der chemischen Vorgänge folgt in Verbindung mit der Quantenhypothese, daß die chemische Umsetzung durch — den Bohrschen Elektronensprüngen analoge — Atomsprünge bewirkt wird. Es wurde angenommen, daß die Atomsprünge ungeordnet erfolgen, und zwar, daß sie vom denkbar einfachsten statistischen Prinzip beherrscht sind, von jenem, das von A. Sommerfeld mit Erfolg auf Elektronensprünge angewendet worden ist.

2. Auf Grund der Statistik der Atomsprünge lassen sich Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit

1. elementarer Umsetzungen,
2. elementarer Dissoziationen und Assoziationen,
3. Umsetzungen allgemeiner Art

ableiten, die der Thermodynamik entsprechen.

3. Der orientierungsweise vorgenommene Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitsformeln mit der Erfahrung ist günstig ausgefallen.