Zum Ursprung der chemischen Energie.

Von M. Polanyi.

(Eingegangen am 4. August 1920.)

Problemstellung: Es soll hier versucht werden, jene Überlegungen um einen Schritt weiter zu führen, die der Verfasser kürzlich in dieser Zeitschrift betreffend die Natur der chemischen Vorgänge¹⁾ mitgeteilt hat. Diese haben zur Schlußfolgerung geführt, daß die chemische Umsetzung nichtmechanischer Natur ist, d. h. daß die bei derselben gegen die Affinitätskräfte geleistete Arbeit nicht auf Kosten der kinetischen Energie der an der Umsetzung beteiligten Atome geleistet wird, sondern — wie wir uns der Kürze halber ausdrückten — „dem Äther entnommen wird“. Dabei haben wir eine nähere Erläuterung dieser „Wechselwirkung mit dem Äther“ namentlich in Beziehung zu Strahlungsfragen einer weiteren Mitteilung vorbehalten, — und dieser Punkt ist es nun, auf den wir hier zurückkehren wollen.

Denken wir uns einen einfachen Fall: ein N_2O_4 -Molekül, das in zwei NO_2 -Moleküle dissoziieren soll. Die hierzu nötige Energie soll es dem umgebenden Raume, „dem Äther“, entnehmen. Nun kennen wir zurzeit nur eine einzige Art der Energieaufnahme aus dem leeren Raume — nämlich die Absorption von Wärmestrahlung. Mithin müßte also die „nichtmechanische“ Quelle der chemischen Energie einfach die Wärmestrahlung sein und wir wären damit auf einen Boden gedrängt, der schon seit anderthalb Jahrzehnten oft versuchsweise betreten worden ist: die Zurückführung aller chemischen Vorgänge auf photochemische Wirkung der Wärmestrahlung²⁾.

Zweck dieser Notiz ist, zu zeigen, daß dieser Schluß nicht erlaubt ist, daß vielmehr diese photochemische Auffassung der Dunkelreaktionen unzulässig ist. Konsequenterweise werden wir hieraus

¹⁾ ZS. f. Phys. 1, 337, 1920 (Vorangeh. Mitt. I.) und 2, 90, 1920 (Vorangeh. Mitt. II.).

²⁾ Siehe M. Trautz, ZS. wiss. Photogr. 2, 217, 1916, sowie den zusammenfassenden Bericht desselben Autors ZS. f. anorg. und allg. Chemie 102, 81, 1918; ferner J. Perrin, Ann. de phys. (9) 11, 5, 1919 (zitiert nach Chem. Zentralbl. 1919, III, 506) und W. C. McCullagh Lewis, Journ. Chem. Soc. London 113, 471 (zitiert nach Chem. Zentralbl. 1919, I, 695). Der letztere Autor hat kürzlich (Phil. Mag. (6), 36, 26, 1920) darauf hingewiesen, daß die photochemische Auffassung der Dunkelreaktionen unvereinbar ist sowohl mit der Planckschen als der Einsteinschen Theorie der Strahlungsabsorption: beide Theorien führen zu Reaktionsgeschwindigkeiten, die zu klein sind. Lewis läßt die Frage offen, wie dieser Widerspruch zu beseitigen sei.

den weiteren Schluß zu ziehen haben, daß eine bisher noch nicht bekannte Art der Energieaufnahme aus dem leeren Raume möglich ist, und wir werden auch versuchen, diese Art der Energieaufnahme etwas näher zu definieren und bekannten Vorstellungen möglichst eng anzugliedern.

1. Wir führen den Beweis für einen bestimmten Fall, nämlich für die N_2O_4 -Dissoziation durch, indem wir folgenden Gedankengang ausführen: Wir nehmen eine von zwei parallelen Ebenen umgrenzte Schicht des im Dissoziationsgleichgewichte befindlichen N_2O_4 -Gases; die Dicke der Schicht sei von der Größenordnung des mittleren Abstandes der freien NO_2 -Moleküle, ihre Flächenausdehnung sei gleich einem Quadratzentimeter.

Von den Zusammenstößen, die zwischen NO_2 -Molekülen erfolgen, führe ein gewisser Bruchteil α zur Bildung von N_2O_4 -Molekülen. Die Größe α ist uns zwar nicht bekannt, doch werden wir eine untere Grenze für ihren Wert abschätzen können, deren Kenntnis für unsere Beweisführung genügt.

Da nun die Gleichgewichtskurve der N_2O_4 -Dissoziation bekannt ist, können wir — bei bekanntem α — für beliebige Temperaturen und Drucke die Anzahl der in unserer Schicht pro Sekunde entstehenden N_2O_4 -Moleküle berechnen. Das Produkt dieser Zahl in die Assoziationswärme eines N_2O_4 -Moleküls ergibt die pro Sekunde in der Schicht emittierte chemische Energie. Stellen wir uns nun auf den Standpunkt, daß letztere Energie in Form von Wärmestrahlung emittiert wird, so ist hiermit auch ein bestimmter Mindestbetrag für die Wärmestrahlung gegeben, die in der untersuchten Schicht zur Emission gelangt. Nun kann wegen der äußersten Dünne der Schicht nur ein vernachlässigbarer Teil der emittierten Strahlung in der Schicht selbst absorbiert werden; der erhaltene Mindestbetrag der in der Schicht emittierten Strahlung ist also zugleich auch der Mindestbetrag der aus der Schicht emittierten Strahlung.

Denken wir uns nun die betrachtete N_2O_4 -Gasschicht einer gleich-temperierten schwarzen Strahlung ausgesetzt, so muß nach dem Kirchhoffschen Gesetz der Bruchteil, den sie aus dieser Strahlung pro Sekunde absorbiert, gleich der Gesamtstrahlung sein, die sie pro Sekunde emittiert und mithin größer sein als der Mindestbetrag, der sich für diese Gesamtstrahlung auf die obige Weise ergibt.

Was wir zeigen wollen, ist nun, daß dies nicht zutrifft, daß vielmehr die untere Grenze, die sich auf die angegebene Weise für die Gesamtstrahlung der Schicht ergibt, um mehrere Größenordnungen den von ihr absorbierten Betrag an schwarzer Strahlung (welch letzteren

wir aus dem Absorptionsspektrum des N_2O_4 -Gases berechnen werden) übertrifft. Das soll uns beweisen, daß die Bildungswärme der N_2O_4 -Moleküle nicht in Form von Wärmestrahlung verausgabt wird.

2. Wir lassen die Berechnung folgen. Die Temperatur sei 300° abs., der Druck 1 Atm., dann beträgt die Dissoziation 19 Proz.¹⁾ Die Dicke der Schicht sei zu $5 \cdot 10^{-7}$ cm angenommen, sie enthält dann (bei einer Ausdehnung von 1 cm^3) $5,10^{12}$ freie NO_2 -Moleküle. Zwischen den NO_2 -Molekülen erfolgen somit [nach der gas-theoretischen Stoßzahlformel]²⁾ — indem wir den Durchmesser s des NO_2 -Moleküls gleich $3,10^{-8}$ cm setzen und beachten, daß die Anzahl n der NO_2 -Moleküle pro Kubikzentimeter gleich 10^{19} ist:

$$5 \cdot 10^{12} \cdot 2 \cdot n s^2 \sqrt{\frac{\pi R T}{M}} = 4,10^{21} \text{ Zusammenstöße/Sekunde.}$$

Die Assoziationswärme von N_2O_4 beträgt pro Mol $12900 \text{ cal}^3) = 10^{-12} \text{ erg/Molekül}$. Also liefern die Zusammenstöße eine Gesamtstrahlung von $\alpha \cdot 4,10^9 \text{ erg/sec}$.

Andererseits ergibt sich die Gesamtabsorption unserer Schicht bei 300° abs. auf Grund der Absorptionsmessungen von Warburg und Leithäuser⁴⁾ an N_2O_4 -Gas zu $2 \cdot 10^{-2} \text{ erg/sec}$.

Der Kirchhoffsche Satz fordert nun:

$$\alpha \cdot 4,10^9 \leq 2,10^{-2},$$

also

$$\alpha \leq 5,10^{-12}. \quad (1)$$

Ein solcher Wert für α ist aber unmöglich. Das sieht man sofort, indem man auf Grund desselben die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) der N_2O_4 -Assoziation berechnet: man erhält (etwa für 300° abs.)

$$k \leq 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/22,4 Liter sec,}$$

also eine ziemlich kleine, bequem meßbare Reaktionsgeschwindigkeit — wogegen es feststeht, daß das $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ -Gleichgewicht sich mit so großer Schnelligkeit verschiebt, daß es selbst den raschen Druckschwankungen der Schallschwingungen (die weniger als 10^{-4} sec dauern) merklich nachfolgt⁵⁾.

¹⁾ Landolt u. Börnsteins Tabellen.

²⁾ Siehe z. B. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie I, 69, 1896.

³⁾ Siehe Landolt u. Börnsteins Tabellen.

⁴⁾ Ann. d. Phys. (4) 28, 313, 1909. Die ganz elementare Rechnung, durch die man aus den Beobachtungsdaten zu dem Werte der Gesamtabsorption gelangt, soll hier übergangen werden.

⁵⁾ Nach den im Nernstschen Laboratorium gemachten Versuchen von F. Keutel, Diss. Berlin 1910.

Auf Grund letzterer Beobachtung läßt sich leicht berechnen, daß

$$\alpha \geq 10^{-4}$$

sein muß, also eine scharfe Widerlegung von (1).

Auf ähnliche Weise wurde auch noch der zulässige obere Wert von α für die Bildung von J_2 -Molekülen aus J-Atomen berechnet. Als Grundlage dienten die Absorptionsmessungen von Coblenz¹⁾ an Jodgas und violetten Jodlösungen. Es ergab sich

$$\alpha \leq 2,10^{-12},$$

also ebenfalls ein ganz unmöglicher Wert.

3. Moleküle dissoziieren also, ohne daß die hierzu nötige Energie durch Stoß oder durch Wärmestrahlung zugeliefert würde. Energie kann demnach über den leeren Raum auch in anderer Weise als durch Wärmestrahlung übertragen werden.

Es scheint uns plausibel, diese neue Art der Energieübertragung folgendermaßen dem Verständnis näher zu bringen. Nach unserer gegenwärtigen Auffassung besteht die Emission von Strahlung darin, daß ein Quantensprung, den ein Elektron durchmacht, gekoppelt wird mit einem Quantensprung des Äthers. Der erste Sprung erfolgt unter Energieverlust, — die verlorene Energie deckt den Energieverbrauch des angekoppelten Quantensprunges im Äther. Die Absorption von Strahlung soll auf dem umgekehrten Vorgange beruhen.

Ähnlicherweise könnte nun auch ein Quantensprung eines materiellen Systems gekoppelt sein zu einem Quantensprung eines anderen materiellen Systems; es könnte etwa ein Quantensprung, der zur Bildung eines N_2O_4 -Moleküls führt, gekoppelt sein mit einem Quantensprung, der zur Dissoziation eines anderen N_2O_4 -Moleküls führt. Eine solche Koppelung würde eine Energieübertragung jener Art darstellen, deren Annahme sich uns zur Erklärung der chemischen Vorgänge als notwendig erwiesen hat.

4. Ich möchte noch einige Erscheinungen erwähnen, die sonst schwer zu erklären sind, sich aber leicht auf direkte Koppelung von Quantensprüngen zurückführen ließen.

Vor allem die gekoppelten Reaktionen von dem Typus, daß die freiwillig verlaufende Reaktion A den gleichzeitigen Verlauf der arbeitverbrauchenden Reaktion B ermöglicht.

Sodann die Energieübertragung vom Sensibilisator (Farbstoff) auf die sensibilisierte photochemische Reaktion. Man hätte sich diese folgendermaßen zu denken:

¹⁾ Phys. Rev. 16, 48, 1903.

Indem der Sensibilisator das Licht absorbiert, übergeht er vom Quantenzustand α in den Quantenstand β ; andererseits sei das Einsetzen der photochemischen Reaktion durch den arbeitverbrauchenden Übergang des reagierenden Atomsystems aus dem Quantenzustand γ in den Quantenzustand δ gekennzeichnet. Unsere Annahme geht dann darauf hinaus, daß der unter Energieabgabe erfolgende Quantensprung des Sensibilisators $\beta \rightarrow \alpha$ gekoppelt ist mit dem unter Energieaufnahme einsetzenden Quantensprung $\gamma \rightarrow \delta$. Der Quantensprung $\beta \rightarrow \alpha$ wäre ein Elektronensprung, der Quantensprung $\gamma \rightarrow \delta$ — in der Sprache der vorangeh. Mitt. II — ein Atomsprung.

Es bietet Vorteile, diese Annahme auf alle photochemische Reaktionen zu erweitern und im allgemeinen anzunehmen, daß das Licht stets primär durch einen Elektronensprung verschluckt wird, der zunächst noch nichts mit der chemischen Reaktion zu tun hat. Erst indem das Zurückspringen des Elektrons sich mit einem Atomsprung koppelt, setzt die Reaktion ein. Man könnte so verstehen, warum die photochemischen Reaktionen in rückläufiger Richtung nicht lumineszent sind¹⁾.

Die unerklärlich große Wärmeleitung von Isolatoren²⁾ könnte auf Koppelung von Quantensprüngen beruhen.

Zusammenfassung. Chemische Reaktionen können unter Energieverbrauch ablaufen, ohne daß die nötige Energie durch Stoß oder durch Wärmestrahlung zugeliefert würde. Energie kann demnach über den leeren Raum auch in anderer Weise als durch Wärmestrahlung übertragen werden. Es ist anzunehmen, daß die chemische Energie stets in solcher bisher unbekannten Energieübertragung ihren Ursprung hat.

¹⁾ Dieses Problem findet sich aufgeworfen in einer Bemerkung von W. Nernst, wiedergegeben durch E. Warburg, ZS. Elektrochem. 26, 54, 1920.

²⁾ Siehe hierzu A. Einstein, Verh. d. Conseil Solvay 1911, S. 244, Halle 1914.