

Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $C_v - 3/2 R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser.

VON MAX TRAUTZ.

1. Die Integrationskonstante bei Gasgleichgewichten und Gasreaktionsgeschwindigkeiten. Im Prinzip sind alle Fragen der Chemie gelöst, sobald man sie für Gase gelöst hat. Die chemischen Vorgänge in Gasen hängen ab von ihrer Konzentration, Temperatur und Stoffnatur. Den Einfluß der Konzentration kennt man quantitativ seit GULDBERG und WAAGE. Das Massenwirkungsgesetz stellt zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe einerseits, den Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten andererseits eine quantitative Beziehung her. Sie enthält bei den letzteren zwei Konstanten, deren Quotient die Konstante des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes ist. Diese Konstanten, die beiden Geschwindigkeits- und die Gleichgewichtskonstante hängen noch von der Temperatur und der Natur der Stoffe ab. Temperatur und Gleichgewichtskonstante sind durch die VAN'T HOFFSche Isochorengleichung thermodynamisch streng verknüpft. Sie liefert, wie alle Ableitungen aus dem zweiten Hauptsatz allein, nur den Temperaturkoeffizienten der Konstante, nicht aber ihren Zahlwert selbst. Auch dieser Temperaturkoeffizient kann nur dann wirklich berechnet werden, wenn man die Wärmetönung und die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe kennt. Beide mußte man bisher experimentell bestimmen, um streng mit der Gleichung arbeiten

¹ M. TRAUTZ, Die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und ein neues Grenzgesetz für ideale Gase: Die Additivität der inneren Atomenergie. *Heidelberg. Akad. Ber. Abt. A. Math. Nat. Kl. Abh.* 2 (1915), ferner *Elster-Geitel-Festschrift* (1915), S. 355. *Z. anorg. Chem.* 93 (1915), 177ff. — *Z. anorg. u. allg. Chem.* 94 (1916), 79 ff.

zu können. Vor Jahresfrist wurde jedoch gefunden¹, daß die Verhältnisse hier einfacher liegen. Denn jede Wärmetönung einer Reaktion zwischen idealen Gasen hat die Form:

$$Q = Q_0 + \Sigma n \frac{3}{2} RT \quad (1)$$

Darin bedeutet n die Molzahl der Abnahme bei der Reaktion. Diese Formel ist abgeleitet aus einer Beziehung, die sich aus den bisherigen Messungen der spezifischen Wärmen und Gleichgewichte von Gasen ergibt, sowie, wie sich in vorliegender Abhandlung zeigen wird, auch aus den Messungen an Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Ausdruck $C_v - \frac{3}{2} R$ setzt sich nämlich für jedes ideale Gas additiv zusammen aus ebensolchen Ausdrücken für die einzelnen Atome des betreffenden Moleküls. Anders ausgedrückt: es gilt das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen $C_v - \frac{3}{2} R$ mit mindestens großer Annäherung, vielleicht streng. Die spezifischen Wärmen der Gase fallen also aus der VAN'T HOFFSchen Isochorengleichung heraus bis auf jeweils einen Ausdruck, der von der Stoffnatur unabhängig, nur der Flugenergie der verschwindenden Moleküle Rechnung trägt. Hat man also den Temperaturkoeffizienten des betreffenden Gasgleichgewichts in einem Temperaturintervall bestimmt, so kann man daraus Q_0 , die Wärmetönung bei $T = 0$ ausrechnen und kennt damit den Temperaturkoeffizienten für alle Temperaturen. Der Betrag der Gleichgewichtskonstante bleibt dem ungeachtet noch unbekannt. Hat man ihn aber für eine Temperatur bestimmt und außerdem den Temperaturkoeffizienten für ein Intervall, so kann man danach den Betrag der Gleichgewichtskonstante für alle Temperaturen ausrechnen. Denn die VAN'T HOFFSche Isochorengleichung läßt nur eine Integrationskonstante unbestimmt und diese ist durch Ermittlung einer einzigen Gleichgewichtskonstante neben dem Temperaturkoeffizienten bestimmbar. So wurden in der vorhergehenden Abhandlung¹ die Integrationskonstanten der bisher gemessenen Gasgleichgewichte aus dem experimentellen Befund berechnet. In die Rechnung gingen also nur die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, das thermische Gasgesetz $pv = nRT$ und das kalorische von der Additivität der inneren Atomwärmen ein. Zur theoretischen Bestimmung der Integrationskonstante hat man bisher verschiedene Wege eingeschlagen. Man hat sie zurückgeführt auf Integrationskonstante der Dampf-

¹ Z. anorg. Chem. 94 (1916), 79.

druckkurve und diese entweder experimentell gemessen oder auf quantentheoretischen Voraussetzungen fußend, berechnet.

Ohne diese Voraussetzungen berechnen wir in vorliegender Abhandlung die Integrationskonstanten der chemischen Gasgleichgewichte. Von der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit aus bin ich auf den Weg zu ihrer Berechnung gekommen.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten ist aus der Thermodynamik nicht ableitbar, aber sie liefert Rahmenbedingungen für ihn. 1909 habe ich eine erste Formel, abgeleitet aus der Geschwindigkeitskonstante folgender Form:

$$k = \alpha e^{-\frac{q_0}{RT} - \sum \nu \int \frac{dT}{R T^2} \int_0^T c_v dT - \sum \nu i} \quad (2)$$

für ihn gegeben und sie an mehreren Gasreaktionen geprüft. Sie fußte auf drei neuen Sätzen:¹

1. Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nur von ihrem Anfangszustand ab. Oder anders: prädisponierende Verwandtschaft gibt es nicht. Dieser Satz hat zuerst die Zerlegung der thermodynamischen Gleichgewichtsisochore in zwei Ausdrücke ermöglicht, deren einer nur von den Eigenschaften der Stoffe der Reaktion, deren anderer nur von den Eigenschaften der Stoffe der Gegenreaktion abhängt.

2. Jede Wärmetönung bei $T = 0$ läßt sich zerlegen in zwei Stücke durch Außenteilung. Jedes von ihnen hat negatives Vorzeichen. Die Differenz, die Wärmetönung kann positiv oder negativ sein. Diese negativen Größen erhielten den Namen: Aktivierungs- oder Status-naszens-Wärmen. Sie bedingen gewissermaßen den chemischen Widerstand. Denn ihr Betrag ist jeweils zuerst in minimo aufzuwenden, um eine chemische Reaktion überhaupt zu ermöglichen. Jede chemische Reaktion wird danach primär als endotherm vorgestellt.

Diese beiden Prinzipien ergaben den Temperaturgang der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, aber noch nicht ihren Zahlwert. Ganz analog, wie bei der Gleichgewichtsisochore fehlte auch hier die Kenntnis einer Integrationskonstante. Doch lag die Frage insofern einfacher, als diese Integrationskonstante als Faktor einen

¹ Überblick s. *Heidelb. Akad. Ber.* 1. c.

Teil der Integrationskonstante des Gleichgewichts enthalten mußte, daneben jeweils noch einen Proportionalitätsfaktor von der Dimension einer Reaktionsgeschwindigkeit, also $\frac{\text{Masse}}{\text{Zeit} \cdot \text{Konzentration}}$. Die einfachste Annahme, daß dieser Faktor ganz allgemein für alle Reaktionen ungefähr gleichen Zahlwert habe, bewährte sich am ganzen Erfahrungsmaterial. Der Zahlwert der Konstante war rund

$$\kappa = 10^{35} \text{ Mol/ccm, sec} \quad (3)$$

Er war abgeleitet aus Bildung und Zerfall von HJ und aus dem Zerfall von NO. Alle drei verliefen nach zweiter Ordnung. Daß die Voraussetzung der genäherten Konstanz von κ richtig war, zeigte die Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit von H_2S aus $\text{H}_2 + \text{S}_4$, später des Zerfalls von O_3 und N_2O . Bei diesen letzteren drei Reaktionen fand sich nahe der vorausgesagte Wert 10^{35} . Eine experimentelle Bestätigung¹ dieses Zahlwerts wurde durch meinen Schüler Herrn HELMER erbracht an der langsamen Verbrennung von HJ durch O_2 . Sie verläuft zwischen 190° und 230° gleichfalls nach zweiter Ordnung. Eine echte Gasreaktion anderer, als zweiter Ordnung war bis dahin auf Größe und Temperaturgang der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht untersucht worden. Deshalb habe ich die Bildungsgeschwindigkeit von 2NOCl aus $2\text{NO} + \text{Cl}_2$ ² bei verschiedenen Temperaturen gemessen, für welche Herr KRIS³ bei $T = 291$, seiner einzigen Arbeitstemperatur, die dritte Ordnung gefunden hatte.

Erst, als auch hier ungefähr der Wert 10^{35} Mol/ccm, sec gefunden war, hielt ich den Boden für fest genug, um molekulartheoretische Deutung der Konstanten κ und ihre unabhängige Berechnung aus anderen Zahlen weiterzuführen. Schon 1910 hatte ich die weitere Untersuchung dieser Konstante in Aussicht gestellt und mit vorliegender Arbeit halte ich diese Untersuchung im wesentlichen für abgeschlossen.

2. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung. Das Massenwirkungsgesetz beweist, daß diese der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle der reaktionsfähigen Stoffe proportional ist. Sie

¹ M. TRAUTZ und AD. HELMER, Die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffgases. I. und II. *Heidelberg. Akad. Ber. Abt. A. Math. Nat. Kl. Abh.* 4 u. 5 (1914).

² *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 285ff.

³ Inaugural-Dissertation, Budapest 1913.

kann ihr nicht gleich sein, denn die Stoßzahl steigt nur langsam, immer mit \sqrt{T} proportional an, die Reaktionsgeschwindigkeit aber im allgemeinen sehr stark und von Fall zu Fall und bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Ferner ist der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner, als es der Stoßzahl entspräche. Wären alle Stöße erfolgreich, so erhielte man beispielsweise für die Umsatzgeschwindigkeit von $N_2 + O_2$ bei 0° und 1 Atm. Druck die Zahl:

$$Z_g = 2,18 \cdot 10^5 \text{ Mol/ccm, sec} \quad (4)$$

Die mit Thermodynamik und Erfahrung verträgliche Formel (2) ergibt:

$$Z_e = \kappa \cdot e^{-\frac{q_0}{RT} - \Sigma \nu \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT - \Sigma \nu_i} \cdot C C' \quad (5)$$

Dieser Ausdruck ist mit der Gleichung für die Stoßzahl zu zweien:

$$Z_g = 4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A \cdot \sqrt{T} \cdot s^2 \sqrt{\frac{M + M'}{M M'}} \cdot C C' \quad (6)$$

nicht vergleichbar. Denn in der gastheoretischen Formel wurde keine Aktivierungswärme angenommen und die zusammenstoßenden Moleküle sollen keine innere Energie enthalten, die auf Zahl oder Erfolg der Zusammenstöße Einfluß übt. Da ein Hindernis für den Erfolg des Stoßes also eine Aktivierungswärme, in der Gastheorie durch einen Ausdruck von der Form $e^{-\frac{q_0}{RT}}$ gegeben ist, so ist dieser Ausdruck in (6) zuzufügen oder aus der empir. therm. Formel (5) zu streichen, damit (4) und (5) vergleichbar werden. Und ebenso muß man die Werte der spezifischen Wärme in (5) so verkleinern, daß nur der Anteil der Flugenergie darin stehen bleibt. Denn er ist auch den gastheoretisch idealisierten Molekülen sicher eigen. Dann erhält man

$$Z_e = \kappa \cdot \frac{e^{-i_{N_2} - i_{O_2}}}{T^3} \cdot C C' = 6,7 \cdot 10^{16-10} \quad (7)$$

Die Unsicherheit dieser Zahl beruht auf der Unsicherheit der Zahlenwerte für die spezifischen Wärmen der Gase. Bei N_2 und O_2 ist ihre Sicherheit zwar groß, aber dafür ist hier der κ -Wert nur sehr ungenau bekannt.

Diese Zahl (7) und die gastheoretische Zahl sind in drei Punkten nicht vereinbar: 1. Z_e fällt mit T^3 . Dies fordert die Thermodynamik, unser erstes kinetisches Prinzip (S. 3),

wonach es keine prädisponierende Verwandtschaft gibt, und die alte stillschweigend gemachte Annahme, daß Additivität von $C_v - 3/2 R$ nicht bestünde. Z_g dagegen steigt mit \sqrt{T} .

2. Die beiden Zahlen sind ihrem Betrag nach um ungefähr 7 Zehnerpotenzen verschieden. Z_e ist um diesen Betrag zu hoch. Da es empirisch gewonnen ist, so ist an seine Verkleinerung nicht zu denken, ohne daß man die Formel (5) ändert.

3. Der Faktor neben α enthält nur ein Produkt aus Stofffunktionen in Z_e . In Z_g dagegen ist s^2 , das Quadrat des mittleren Abstandes der stoßenden Moleküle enthalten, das von zwei Stoffen zugleich abhängt und sich nicht auf ein Produkt zweier Funktionen jeweils eines reinen Stoffs reduzieren läßt.

Beseitigung des ersten Widerspruchs. Da T^3 von einer kolligativen Eigenschaft, der Flugenergie der Moleküle stammt, die unabhängig ist von der Stoffnatur der Moleküle, so kann man diesem Glied T^3 nicht ansehen, ob es bei der Zerlegung der thermodynamischen Isochore in die Reaktions- oder in die Gegenreaktionskonstante oder irgendwie zerlegt in beide einzusetzen ist. Da für seine Beibehaltung in Z_e nichts spricht, gegen sie aber der Widerspruch gegen die gastheoretische Formel, so darf man T^3 allgemein in die Gegenreaktion von Reaktionen zweiter Ordnung einsetzen. Dies Verfahren wird sich nachher von allen Seiten her als richtig erweisen. Übrigens ist T^3 in die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung gewissermaßen nur historisch hineingekommen, weil es, immer in der ganz individuellen Stofffunktion C_v enthalten, durch die Zuordnung von C_v bei der Zerlegung der Isochore nach dem ersten kinetischen Prinzip (S. 3) dahin kommen mußte.

Die Glieder mit der inneren Energie können dagegen aus der Gleichung für gastheoretisch nicht idealisierte Moleküle nicht entfernt werden, solange sie in die Gleichgewichtsgleichung überhaut eingehen. Denn sie sind ganz individuelle Stofffunktionen.

Die \sqrt{T} darf man in Z_e einsetzen, sofern man sie gleichzeitig noch der Konstante der Gegenreaktion zufügt. Denn dann bleibt man mit der Thermodynamik im Einklang und am Experiment ist \sqrt{T} nach Größe und Temperaturgang kaum überzeugend nachzuweisen.

Damit ist der Widerspruch der Temperaturfunktionen behoben, einstweilen scheinbar willkürlich, wie sich zeigen wird, einwandfrei.

Beseitigung des zweiten Widerspruchs. Um Z_g überhaupt an der Erfahrung prüfen zu können, muß man ihm ein Glied $e^{-\frac{q_0}{RT}}$ zufügen, das dem Umstand Rechnung trägt, daß nicht jeder Stoß von Reaktion gefolgt ist. Auch damit bleibt man auf dem Boden der Gastheorie, die in abstoßenden Kräften das Bild für diese Funktion vorgebildet hat. Bereiten somit die Flugenergie und die Aktivierungsenergie gastheoretisch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, so steht die Sache anders mit der inneren Energie der Moleküle, die temperaturabhängige individuelle Stofffunktion ist. Demgemäß kann sie aus der Geschwindigkeitskonstante so lange nicht ganz entfernt werden, als sie in der Gleichgewichtskonstante überhaupt vorkommt, wenn sie auch hier — ideale Gase vorausgesetzt — noch so wenig ausmacht. Anderenfalls ist der Widerspruch gegen die Thermodynamik und gegen die Kausalität da.

Fügt man einfach

$$e^{-\sum \nu \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - 3/2 R) dT} \quad (8)$$

der gastheoretischen Formel (6) zu, da man sie aus (5) nicht entfernen kann, so könnte es scheinen, daß man damit (6) an der Erfahrung prüfbar gemacht hätte (die Exponentielle mit der Aktivierungswärme ist schon beigefügt zu denken) und daß das so ergänzte Z_g und $Z_c \cdot \sqrt{T} \cdot T^3$ auch zahlenmäßig miteinander übereinstimmen sollten. Schon eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß man so an der schlechten Übereinstimmung der beiden Zahlen praktisch nichts bessert. Dieser Weg, der zudem theoretisch nicht zu begreifen wäre, ist also nutzlos.

Immerhin bemerkt man, daß die Multiplikation von Z_c mit $\sqrt{T} \cdot T^3$ zu einer besseren Konstanz von q_0 führt, als sie vorher bestand und so wird auch κ konstanter. Aber gangfrei sind beide noch nicht. Man wird darauf wegen der undefiniertheit der gemessenen Temperaturkoeffizienten (Wandreaktionen usw.) nicht zuviel Gewicht legen.

Die einzige Möglichkeit, zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen der nach (5) aus Messungen berechneten Reaktionsgeschwindigkeit und der gastheoretisch bestimmten zu erzielen, liegt in der Annahme der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase ($C_v - 3/2 R$).

Wie vortrefflich sich diese Annahme an den heute gemessenen Gasgleichgewichten bewährt, wurde in der letzten Abhandlung am ganzen Zahlenmaterial erwiesen. Wie sie sich den Messungen von C_p und C_v selbst fügt und daß sie auch da bei den sichersten Zahlen im allgemeinen gut stimmt (Kohlenwasserstoffe u. a. bis zu elf Atomen), ist in der ELSTER-GEITEL-Festschrift gezeigt (ebenda, S. 355, 1915).

In der vorliegenden Abhandlung scheint der Beweis erbracht zu sein, daß dies Additivitätsgesetz entweder für ideale Gase allgemein streng gilt oder doch im gastheoretischen Sinn eine ähnliche prinzipielle Vereinfachung ist, wie das Gasgesetz $pv = nRT$. Also nicht etwa bloß eine Regel, die immer nur ungefähr gilt. Denn wenn nicht strenge Additivität angenommen wird, kann $(C_v - 3/2 R)$ überhaupt nicht weggehoben werden aus der Geschwindigkeitsgleichung, falls man nicht annehmen will, daß der der Additivität sich fügende Anteil von $C_v - 3/2 R$ in ähnlicher Weise von dem sich nicht fügenden Anteil verschieden ist, wie $3/2 R$ in C_v von dem Rest $(C_v - 3/2 R)$.

Zufolge des Befunds an den spezifischen Wärmen und den Gasgleichgewichten sind wir berechtigt, die Giltigkeit des Additivitätsgesetzes für das weitere versuchsweise anzunehmen. Ohne diese Annahme kommt man keinen Schritt weiter ohne sehr künstliche Vorstellungen, mit ihr lösen sich alle prinzipiellen Fragen nach der Form der kinetischen Gesetze und alle prüfbar am Experiment.

Damit fällt aus der Geschwindigkeitskonstante beliebiger Ordnung jeweils der ganze Anteil an innerer Energie heraus, wie er sich aus den Gleichgewichten heraushob.

Wir formulieren damit die dritte Grundlage unserer Theorie:

3. Die innere Molarwärme $C_v - 3/2 R$ ist bei idealen Gasen streng additiv aus den inneren Atomwärmern gleicher Form zusammengesetzt. Im übrigen bedienen wir uns der

4. Klassischen Gastheorie. Weitere Voraussetzungen brauchen wir nicht, um die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung abzuleiten und mithin auch die Gleichgewichtskonstante, die sich nur aus solchen Geschwindigkeiten zweiter Ordnung zusammensetzen.

Die Geschwindigkeitskonstante für alle Reaktionen zweiter Ordnung hat jetzt in Strenge die Form:

$$Z_g = 4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{M + M'}{MM'}} \cdot s^2 \cdot e^{-\frac{q_0}{RT}} \cdot CC' \text{ Mol/ccm/sec} \quad (9)$$

Der Zahlwert von $4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A$ ist $5,64 \cdot 10^{28}$; s ist der mittlere Abstand der Mittelpunkte der stoßenden Moleküle. M und M' ihre Molekulargewichte im gewöhnlichen Sinn. Wir bestätigen diese Gleichung zuerst an den Gleichgewichten, dann an den Reaktions-

geschwindigkeiten. Binäre Umlagerungen zweier gleicher Moleküle liefern nach ihr einen der genannten Wege zur Berechnung der Molekülgrößen; man hat nur ihre Geschwindigkeit zu messen. Leider ist der Weg infolge von Wandreaktionen u. a. selten gangbar gewesen. Vielleicht wird man ihn künftig mehr begehen, wo man solche Ergebnisse erwarten darf.

1. Bestätigung an Gleichgewichten.

Berechnung der Integrationskonstante der Gleichgewichts-
isochore für Reaktionen vom Typus $a + b = c + d$.

Ist die Gleichgewichtskonstante definiert durch den Quotienten

$$K = \frac{(a)(b)}{(c)(d)} = \frac{k'}{k} \quad (9)$$

und hat man die Integrationskonstante aus Messungen an Hand des Additivitätsgesetzes berechnet aus:

$$\log K + \frac{Q_0}{RT} = I, \quad (10)$$

wie in der vorigen Abhandlung geschehen, dann erhält man das Verhältnis der mittleren Moleküldurchmesser von c und d zu dem von a und b

$$\frac{s'}{s} = \sqrt{10^I \sqrt{\frac{M' M_1'}{M M_1}}}. \quad (11)$$

Die gestrichenen Größen gehören den Stoffen der Gegenreaktion an. Die Zahlenwerte von I sind aus der vorigen Abhandlung entnommen und fußen nur auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und dem Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen, zusammen mit dem Gasgesetz $pv = nRT$.

Tabelle 1.

Reaktion:	Zahlwert von s'/s :	Bedeutung von s'/s :
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	0.792	$\frac{HCl}{H_2/Cl_2}$
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	0.656	$\frac{HBr}{H_2/Br_2}$
$H_2 + J_2 = 2HJ$	0.824	$\frac{HJ}{H_2/J_2}$
$N_2 + O_2 = 2NO$	0.289	$\frac{NO}{N_2/O_2}$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	5.39	$\frac{CO_2/H_2}{CO/H_2O}$

Die Tabelle zeigt sinngemäß, daß i. allg. der Durchmesser eines 2-atomigen Moleküls kleiner ist, als der mittlere Abstand zweier 2-atomigen. Die letzte Zahl steht im Einklang damit, daß das CO-Molekül ungewöhnlich klein, das CO₂-Molekül aber groß ist. NO und CO haben bekanntlich ein sehr eng geschlossenes Molekül. Der NO-Zerfall ergibt demgemäß in der Tat ein kleines $s'/s = 0,289$. Schlagender noch ist die

2. Bestätigung an Reaktionsgeschwindigkeiten.

Berechnung der Integrationskonstante der Geschwindigkeitsisochore für Reaktionen vom Typus $a + b \rightarrow$.

Tabelle 2.

Berechnung und Konstanz von q_0 und κ .

$$q_0 = \left(\log \frac{k_1}{k_0} - 0.5 \cdot \log \frac{T_1}{T_0} \right) \cdot \frac{4.573 \cdot T_1 T_0}{T_1 - T_0}; \log \kappa = \log k - 0.5 \cdot \log T + \frac{q_0}{4.573 \cdot T}$$

1. 2 HJ \rightarrow (BODENSTEIN)

$T_1 - T_0$	$0,5q_0$	$T_1 - T_0$	$0,5q_0$	$T_1 - T_0$	$0,5q_0$
781 - 716	22788	716 - 629	21869	683 - 575	21518
- 700	23317	- 575	21813	- 556	21333
- 683	23153	- 556	21617	666 - 647	20823
- 666	23148	700 - 683	22479	- 629	21989
- 647	23244	- 666	22312	- 575	21416
- 629	22701	- 647	21749	- 556	21228
- 575	22172	- 629	22168	647 - 629	23147
- 556	21978	- 575	21208	- 575	21549
716 - 700	23638	- 556	21442	- 556	21299
- 683	23029	683 - 666	22159	629 - 575	21073
- 666	22595	- 647	21275	- 556	20905
- 647	22159	- 629	22040	575 - 556	20476

Mittel $q_0 = 44040$ cal.

T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$	Mittel red.
781	13,4818	683	13,3926	629	13,3923	
716	13,4218	666	13,3858	575	13,4551	13,4265
700	13,3996	647	13,4139	556	13,4956	

Mittel κ Mol/ccm, sec = $2,67 \cdot 10^{15}$

2. H₂ + J₂ \rightarrow (BODENSTEIN)

$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0
781 - 716	37722	781 - 556	38815	716 - 556	39131
- 700	39880	716 - 700	47725	700 - 683	52838
- 683	42386	- 683	50422	- 666	40450
- 666	40433	- 666	42661	- 647	41846
- 647	40747	- 647	43107	- 629	39142
- 629	39495	- 629	40563	- 599	38624
- 599	39102	- 599	39691	- 575	38896
- 575	39213	- 575	39720	- 556	38388

$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0
683 - 666	38696	666 - 629	38069	647 - 556	36791
- 647	37051	- 599	37834	629 - 599	37568
- 629	35265	- 575	38420	- 575	38631
- 599	36164	- 556	37884	- 556	37806
- 575	37096	647 - 629	32002	599 - 575	39849
- 556	36853	- 599	35584	- 556	37957
666 - 647	44154	- 575	37117	575 - 556	35732

Mittel $q_0 = 39500$ cal.

T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$
781	13,7390	666	13,7035	575	13,7622
716	7824	647	6631	556	8105
700	7247	629	7351	Mittel red. = 13,7309	
683	6205	599	7680		

Mittel κ Mol/cem, sec. = $5.382 \cdot 10^{18}$.

3. $2\text{NO} \rightarrow$ (NERNST-JELLINER).

Hier sind die Zahlen nur bei den höchsten Temperaturen einigermaßen zuverlässig. Die bei tiefer durch Wandreaktionen getrübt, also viel zu klein. Man berechnet für die beiden höchsten Temperaturen:

$T_1 - T_0$	q_0	T	$\log \kappa$		
1620 - 1525	62557	1620	10,3603	Mittel $\log \kappa = 10,3356$	
- 1355	62797	1525	2903	Mittel κ Mol/cem, sec =	
Mittel 62677 cal = q_0			1355	3562	$\kappa = 2.17 \cdot 10^{10}$

4. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ (NERNST)

T	q_0	$\log \kappa$	
1811	86027	11,3917	Mittel $\log \kappa = 11,3916$
2033		11,3916	Mittel $\kappa = 2.46 \cdot 10^{11}$ Mol/cem, sec.

5. $\text{NJ} + \text{O}_2 \rightarrow$ (HELMER)

T	q_0	$\log \kappa$	
503,1	25504	11,8744	Mittel κ Mol/cem, sec = $7.49 \cdot 10^{11}$
463,1		11,8744	

Diese Zahlen stützen von neuem den Beweis für die Zwischenbildung von HJO_2 im Sinn der ENGLERSchen Autoxydationstheorie.

6. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (HUNTER)

T	k red.	q_0	$\log \kappa$	
986	97,1	65353	14,1425	$\log \kappa = 14,2571$
1078	1752,3		2143	κ Mol/cem, sec =
1168	16723.	61559	1425	$\kappa = 1,81 \cdot 10^{14}$

Nur der zweite q_0 -Wert wurde benützt, da bei tieferer Temperatur Gefahr der Wandreaktion besteht. Man kann auf diese Zahlen nicht großes Gewicht legen, da die Reaktion nicht ausführlich untersucht worden ist und bereits die jetzigen Untersuchungen ergeben hatten, daß nicht nur N_2 und O_2 gebildet wird, sondern auch NO . Es ist nicht unmöglich, daß hier dem N_2 eine ähnliche reaktionshemmende

Wirkung zukommt, wie dem O_2 im nächsten Beispiel. Ferner wurde beim Zerfall von N_2O die Strömungsmethode verwendet, die namentlich bei hohen Temperaturen zu große Reaktionsgeschwindigkeiten finden läßt durch Begünstigung der Wandreaktion. Daß nicht die exakten WEGSCHEIDERSCHEN Formeln für den Verlauf bei konstantem Druck benützt wurden, sondern die üblichen für konstantes Volum, ändert nicht viel am Ergebnis.

7. $2O_3 \rightarrow$ (WARBURG)

T	k red.	q_0	$\log \kappa$	Mittel κ Mol/ccm, sec =
373,1	2,61	26365	13,5775	$3,78 \cdot 10^{13}$
400,0	29,55		14,5766	

Die Tabellen beweisen die ausgezeichnete Konstanz von q_0 und κ in allen den Fällen, wo keine Wandreaktionen stattfinden.

In den folgenden Tabellen wird der mittlere Durchmesser der stoßenden Moleküle berechnet. Dazu hat man nur den Zahlwert von κ zu dividieren durch $4\sqrt{2R\pi} \cdot A \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}}$ und aus dem Quotienten die Wurzel zu ziehen. Da die Theorie richtig ist, so ergeben sich Zahlen in der Gegend von 10^{-8} cm. Man kann also auf diesem neuen Weg Moleküldurchmesser bestimmen, und recht genau.

Tabelle 3.

Berechnung von Moleküldurchmessern aus Reaktionsgeschwindigkeiten.

Molekülpaar	Abstand der Mittelpunkte	q_0 Maxim. gef.	ber.
HJ - HJ	$6,15 \cdot 10^{-8}$ cm	47276	Mittel: 44044
$H_2 - J_2$	$3,66 \cdot 10^{-8}$ cm	52838	„ 39500
$N_2O - N_2O$	$12,3 \cdot 10^{-8}$ cm	—	—
$O_3 - O_3$	$11,5 \cdot 10^{-8}$ cm	—	—
		q_0 Maxim. gef.	aus s ber.
HJ - O_2	$0,82 \cdot 10^{-8}$ cm	25504	28670
$N_2 - O_2$	$0,41 \cdot 10^{-8}$ cm	86027	102600
NO - NO	$0,24 \cdot 10^{-8}$ cm	62677	76200

Die Bestätigung der Formel am besten untersuchten Beispiel, der Umlagerung des Jodwasserstoffs, könnte nicht schlagender sein.

Die Umlagerung von N_2O sowohl, wie die von O_3 ist nachgewiesenermaßen etwas durch Nebenreaktionen getrübt. Daher sind diese Zahlen, obwohl noch immer gut, sicher weniger genau. Aus der für Ozon geht zugleich hervor, daß die für es gefundene Geschwindigkeitskonstante nicht, wie ST. JAHN vermutete, in Wirk-

lichkeit die Dimension l/Zeit haben kann. Das übergelagerte Gleichgewicht $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$ kann also mindestens nicht allein die Reaktion trüben. Das wird weiter unten durch die Formel für die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung noch überzeugender werden.

Die HJ-Oxydation und die NO-Umlagerung sind alle drei nachgewiesenermaßen durch Wandreaktionen getrübt. Das beweist auch die Inkonstanz von q_0 , das auch in den beiden leichter untersuchbaren Fällen $2\text{NO} \rightarrow$ und $\text{HJ} + \text{O}_2 \rightarrow$ mit der Temperatur schnell steigt. Daß dieser Gang herrührt von der wachsenden Herrschaft der Gasreaktion gegenüber der Wandreaktion, ist mehrfach erwiesen, am ausführlichsten wohl an der HELMERSchen HJ-Autoxydation. Man hat die q_0 nur um geringe, in den Fehlergrenzen liegende Beträge zu erhöhen, um auch in diesen drei Fällen 2–4mal 10^{-8} cm zu erhalten. Die so berechneten Maxima von q_0 , also die wahren q_0 sind unter „aus s ber.“ neben den gefundenen Maxima zum Vergleich beigeschrieben.

Damit glaube ich den scharfen Beweis für Richtigkeit und Vollständigkeit meines Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung erbracht zu haben.

3. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung.

Wir betrachten zunächst nur Reaktionen erster Ordnung, die Gegenreaktionen von solchen zweiter Ordnung sind. Diese Beschränkung wird später aufgehoben. Da wir die Temperaturfunktion bereits kennen, so ist nur noch die Frage nach der Größe der Konstante, also der kinetischen Integrationskonstante solcher Reaktionen zu lösen. An Geschwindigkeitsmessungen erster Ordnung wird man freilich die so gewonnene Formel nicht unmittelbar prüfen können, weil bis heute keine Reaktion erster Ordnung in Gasen bekannt ist. Aber man kann sie prüfen an Gleichgewichten, deren Gleichgewichtskonstante aus einer Geschwindigkeitskonstante erster und einer zweiten Ordnung zusammengesetzt ist. Die Gleichgewichtskonstanten binärer Zerfälle beweisen, daß der Zahlwert der gesuchten Integrationskonstante sich von 10^{12} rez. Sekunden nicht wesentlich entfernen kann. Das sind so enge Rahmenbedingungen, daß man nicht mehr viel Wahl hat im molekulartheoretischen Bild für einen binären Zerfall. Die Zahl 10^{12} ist von der Dimension einer Schwingungszahl oder Stoßzahl. Sie liegt den infraroten Schwingungszahlen nahe.

Offenbar muß, wie bei Reaktionen zweiter Ordnung, eine Mindestenergie im Molekül aufgebracht werden, damit die beiden Teile auseinander gehen können. Sie bringt hier anziehende Kräfte zum Ausdruck. Die Fähigkeit, diesen anziehenden Kräften entgegen zu wirken, muß mit der Temperatur in einem Maß steigen, das bei hohen Temperaturen nicht, wie bei den Reaktionen zweiter Ordnung der \sqrt{T} proportional bleibt. Sonst wäre der nachgewiesene immer steigende Zerfall nicht zu verstehen. Vor der Exponentiellen muß also eine mit T stärker steigende Funktion von T stehen.

Die Thermodynamik beweist, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen erster Ordnung T^2 proportional steigen muß, ferner proportional $e^{-\frac{q_0'}{RT}}$

Erst durch diese Auffindung der richtigen Temperaturfunktion ist hier eine Vergleichbarkeit mit der Erfahrung erzielt worden. Denn erst jetzt kann man sie eliminieren und damit zu einem konstanten Faktor kommen, dem wirklich eine faßbare physikalische Deutung zugrunde legbar ist.

Wir haben also noch eine Konstante von der Dimension einer reziproken Zeit zu bestimmen. Betrachten wir die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, also die der Gegenreaktion, so sehen wir darin ein Glied, das von der Art der Spaltung unabhängig nur die Summe der reagierenden Massen ausdrückt, nämlich den Radikanden in $\sqrt{M_1 + M_2}$. Es steht zu erwarten, daß diese Größe auch in der Gegenreaktion vorkommt, wie überhaupt eine gewisse Symmetrie die Gleichungen kennzeichnen wird. Hat sich der Ausdruck für die Vereinigung als einfach erwiesen, so wird der für die Trennung nicht viel anders sein können.

Daher bilden wir eine Vorstellung, die tunlichst das Abbild derjenigen ist, die sich für die bimolekulare Reaktion bestätigt hat. Wir können einen neuen Gedanken nicht entbehren, denn nichts kann jetzt weiter helfen, als eine Hypothese über die intramolekularen Geschehnisse. Sie muß ganz allgemein anwendbar sein. Das kann sie nur, wenn sie einfach ist und zu einfacher Form der Gleichung führt. Sie muß der chemischen Vorstellungswelt entnommen sein, denn nur dann wird sie sich bewähren, wie unsere bisherigen neuen Grundlagen (Aktivierungswärme, eine Präzisierung des status nascens; Additivität von $C_v - 3/2 R$, eine chemische Auffassung der inneren Energie). Die Chemie hat längst den Begriff gebildet, den wir jetzt einführen. Der ganzen Strukturchemie liegt

er zu Grund. Der Begriff der „näheren“ Bestandteile. Wir heben die Analogie zu dem Bild der zweiten Ordnung hervor.

Bei dieser stoßen die Moleküle oft erfolglos zusammen und zwar eine bestimmte Anzahl Male in der Zeiteinheit.

Ebenso nehmen wir jetzt an, daß die vereinten Molekülteile oft erfolglos sich zu trennen suchen, gleichfalls eine bestimmte Zahl von Malen in der Zeiteinheit.

Der intermolekularen Stoßzahl setzen wir symmetrisch die intramolekulare entgegen.

Bei der ersteren reicht die Energie häufig nicht zur Vereinigung, bei der letzteren nicht zur Trennung derselben Bestandteile.

Damit ist die Frage gestellt: Wie oft stoßen die zwei Teile vom Molekulargewicht M und M' pro Zeiteinheit intramolekular zusammen? Die einfache Hypothese, die im ganzen Gebiet zu quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung führt, besteht darin, daß man die Stoßzahl eng gelagerter Moleküle bestimmt und sie als maßgebend ansieht.

Das Volumen ist hier konstant, es ist das des ganzen Moleküls, also $= \pi s^3/6$. Im übrigen gleicht die Formel, die BOLTZMANN für diesen Fall eng gelagerter Moleküle abgeleitet hat, der für die gewöhnliche Zweierstoßzahl:

$$\frac{12 \cdot s^2 \cdot \beta}{s'^3} \cdot \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} \sqrt{T}. \quad (12)$$

Darin ist β eine aus der VAN DER WAALSSchen Theorie stammende Größe, die Vorstellungen über das Verhältnis der meßbaren zur wahren Dichte ausdrückt. Wir setzen β einfach gleich 1, weil die Moleküldurchmesser uns viel zu wenig genau bekannt sind, als daß wir daneben β heute schon mit Sicherheit an Hand dieser Gleichung nachweisen könnten. Das nachfolgende Zahlenmaterial beweist dies.

Zieht man die konstanten Faktoren zusammen und wertet sie aus, so erhält man: durch Vereinigung mit der richtigen und vollständigen Temperaturfunktion

$$8.72 \cdot 10^4 \cdot \frac{s^2}{s'^3} \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{q_0'}{RT}} = k_1. \quad (13)$$

Dieser Ausdruck wird dem ganzen heute bekannten Erfahrungsmaterial gerecht. Das vermutete Glied $\sqrt{M+M'}$ ist jetzt in der Tat in der Formel enthalten. Daß die Massen $M \cdot M'$ darin vorkommen, bedeutet keine prädisponierende Verwandtschaft,

denn irgendwelche nur die freien Molekulararten M und M' kennzeichnenden Eigenschaften (z. B. spezifische Wärme) kommen nicht darin vor. Eine gewisse Selbständigkeit der Massen der Teile in den Molekülen ist ja längst nachgewiesen. Nur diese Vorstellung scheint mir auch zu erlauben, das Bild ohne jede Zusatzannahme oder sonstige Schwierigkeit auf monomolekulare Umlagerungen: Isomerisationen zu beziehen.

Nicht nur dem Zahlwert, ebenso der Bedeutung nach kommt Gl. (13) somit zweifellos dem wahren Sachverhalt sehr nahe.

Wir bestätigen sie zuerst an Gleichgewichten, dann an Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Integrationskonstante aller chemischen Gasgleichgewichte enthält nur die Moleküldurchmesser und die Zahlenfaktoren aus Gl. (9) und (13). Damit ist sie für alle berechenbar, sobald man die Moleküldurchmesser kennt. Da letztere aber größenordnungsweise bekannt sind, so auch die Integrationskonstanten.

Jedes binäre Zerfallsgleichgewicht hat die Konstante I , definiert durch die Gleichung:

$$s'^3 = \frac{1.546 \cdot 10^{-24}}{10^1} \cdot \quad (14)$$

M. a. W. die chemische Konstante jedes binären Zerfallsgleichgewichts erlaubt in einfachster Weise den Durchmesser des zerfallenden Moleküls zu berechnen.

Tabelle 4.

Berechnung von Moleküldurchmessern aus binären Zerfallsgleichgewichten.

Zerfall	I in Mol/ccm	s	$\sqrt[3]{M}$
$2 \text{ H} = \text{H}_2$	-2,18	$6,16 \cdot 10^{-8}$ cm	
$2 \text{ J} = \text{J}_2$	-2,206	6,29	6,34
$2 \text{ Cl} = \text{Cl}_2$	-1,71	4,29	4,14
$2 \text{ NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	-1,039	2,86	4,51
$2 \text{ CH}_3 \text{ COOH} = (\text{CH}_3 \text{ COOH})_2$	-0,53 (?)	1,10	
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	-2,40	20.—	
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2 \text{ Cl}_2$	-2,2	16,5	
$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$	+0,73 (?)	2,36	
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 \text{ SO}_4$	-2,094	12,3	

Weniger sicher, wegen Übereinanderlagerung verschiedener Gleichgewichte sind die Konstanten der folgenden Zerfälle. Die für S_2 , aus Explosionsmessungen abgeleitet, ist sicher ganz unrichtig.

$2 \text{As} = \text{As}_2$	- 5,18	61,6
$2 \text{P} = \text{P}_2$	- 5,30	67,5
$2 \text{P}_2 = \text{P}_4$	- 5,89	106.—
$2 \text{As}_2 = \text{As}_4$	- 7,57	405.—
$2 \text{S} = \text{S}_2$	+ 5,3	0,0

Die (abgesehen wohl von PCl_5 und $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) sehr sicheren Zahlen im ersten Teil der Tabelle stimmen zu den Werten, die man für die Molekülgrößen erwarten muß. Die Zahlen für SO_2Cl_2 , COCl_2 , H_2SO_4 sind wegen der Unvollkommenheit der Gase, die I zu klein macht, jedenfalls noch zu groß. Besonders seien die Zahlen für das genau untersuchte J_2 und N_2O_4 hervorgehoben, die sehr genau da liegen, wo sie liegen müssen. Sehr vorteilhaft ist es, daß der Fehler in der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante auf nur $1/3$ verkleinert in den Moleküldurchmesser eingeht. Dieser wird also recht genau gefunden.

In den Zahlen ist nirgends ein Hinweis auf ein merkliches β enthalten. β müßte größer als 1 sein und muß s vergrößern. Statt dessen stimmen die Zahlen so vollkommen auf die zu erwartende Größe, wie nur irgend möglich. Daß die Proportionalität zu $\sqrt[3]{M}$ nicht genau stimmt, kann nicht wundernehmen. Denn die Moleküle haben nicht etwa konstante Dichte. Man macht nur häufig diese vereinfachende Annahme.

Hinsichtlich der Abweichungen der s beachte man, daß man aus undefinierten Gleichgewichtsmessungen sehr viel öfter leidlich „Gleichgewichtskonstante“ berechnen kann, als Geschwindigkeitskonstante aus undefinierten Geschwindigkeiten. Deshalb wiegen meines Erachtens gute Geschwindigkeitskonstante viel schwerer. Deshalb lege ich auch auf die gut stimmenden s bei den Geschwindigkeiten weit größeren Wert.

4. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit höherer Ordnung. Führte das Additivitätsgesetz von $C_v - 3/2 R$ zur allgemeinen Benutzbarkeit der Gleichgewichts-*isochore* und ließ so alle Stoffkonstanten, außer der Wärmetönung entbehren, führte unsere Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu dem Ausdruck für die Geschwindigkeits-*isochore* der Reaktionen erster und zweiter Ordnung, und zur Kenntnis der Integrationskonstante der letzteren, sowie der aller binären Umlagerungsgleichgewichte, endlich die Hypothese der intramolekularen Periode zur Integrationskonstante der Reaktionen erster Ordnung und damit auch zu der aller binären Zerfallsgleichgewichte, so hat das Ex-

periment- auch den Weg gewiesen zu den Reaktionen und Gleichgewichten aller höheren Ordnungen.

Die Grundformel meiner Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit forderte nämlich, zum Teil einfach auf einer sehr starken Verallgemeinerung empirischen Befunds und auf dem Mangel an Gegengründen fußend, die ungefähre Gleichheit der kinetischen Integrationskonstante κ für Reaktionen beliebig höherer Ordnung. Nun lagen aber zur Zeit dieser Aufstellung erst Gasreaktionen zweiter Ordnung vor, aber noch keine von der dritten Ordnung, für die Betrag und Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit bekannt gewesen wäre. Die erste derartige Untersuchung habe ich deshalb selbst unternommen und vor zwei Jahren die von Herrn Kiss bei $T = 291$ gemessene NOCl-Bildung in einem weiten Gebiet auf ihren Temperaturkoeffizienten durchgemessen. Darüber ist in dieser Zeitschrift berichtet worden. Die sehr zahlreichen Messungen haben meine Formel im tieferen Teil des Temperaturgebiets vorzüglich bestätigt. Über die höheren Temperaturen s. w. u. Das Hauptergebnis war, daß der Zahlwert der Konstante nahe den vorausgesagten Zahlwert, nämlich 10^{36} Mol/ccm, sec hatte.

Auf diesem Ergebnis fußend, habe ich den Stoßdauersatz aufgestellt, der zur Zeit einzig im Stande ist, die ungefähre Identität der Konstante für alle Reaktionsordnungen begrifflich zu machen; er sagt:

Wenn zwei Moleküle in einem idealen Gas zusammenstoßen, so geschieht entweder beim Stoß nichts und dann dauert er nur äußerst kurze Zeit. Oder er dauert mindestens eine Zeit von der Größenordnung der stoßfreien Zeit, dann hat chemische Vereinigung stattgefunden, wenn auch allenfalls nur für diese Zeit.

Nach diesem Satz sind „höhere“ Stöße, also solche zu 3,4 und mehr faktisch immer nur Zweierstöße, aber von aneinandergehefteten, chemisch gebundenen Molekülen. Oder m. a. W:

In idealen Gasen sind neben den Stößen zu zweien alle anderen Stöße zu vernachlässigen für den chemischen Befund.

Danach gibt es in solchen Gasen überhaupt nur Reaktionen echt erster und echt zweiter Ordnung und alle polymolekularen sind nur pseudopolymolekular. Der Satz erlaubt, die NOCl-Bildung im Einklang mit der Erfahrung zu berechnen, macht die ungefähre Gleichheit der nach der alten Formel berechneten Konstanten κ sofort allgemein begrifflich und hat bei allen Gleichgewichten und

Tabelle 5.

Berechnung mittlerer Moleküldurchmesser aus verwickelteren Gleichgewichten.		Durchmesser der Moleküle
Gleichgewicht	log I Mol/cm	s-Mittel
$3S_2 = S_6$	-5.42	$9.3 \cdot 10^{-8}$
$3Se_2 = Se_6$	-8.17	26.8
$4S_6 = 3S_8$	-0.85	2.22
$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	-2.14	5.60
$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	-7.8 (ungenaue)	30
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-4.50 (?)	28.2 (?) ¹⁾
$2H_2 + S_2 = 2H_2S$	-5.68	63.0
$2NO + O_2 = 2NO_2$	-1.38	2.19
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	-1.05	2.57
$2CO + O_2 = 2CO_2$	{ +1.47 (?) -1.0	0.25 1.66
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	+1.6 (falsch)	0.82 ²⁾
$3O_2 = 2O_3$	-3.78 (?)	ca. 2064 (?) ¹⁾

$\sqrt{\frac{(S_2)(S_6)}{(Se_2)(Se_6)}}$ $\left((S_{12})^6 : (S_{16})^3 \cdot (S_{8-16})^2 \right)^{1/2}$ $\frac{(HClO_2)(H_2Cl_2O_2)(H_2Cl_2O_2)}{(H_4Cl_2O_2)(H_4O_2)} \left(\frac{H_2Cl_2O_2 - Cl_2}{H_2Cl_2O_2 - HCl} \right)^2$ $\frac{2}{\sqrt{(N_2H_2)(N_2H_4)}} \cdot \sqrt{\frac{(NH_3)}{(N_4H_4 - H_2)}}$ $(H_2O_2) \cdot \frac{(H_2O_2 - H_2)}{(H_4O)}$ $(H_2S_2) \cdot \frac{(H_2S_2 - H_2)}{(H_4S)}$ $(NO_2) \cdot \frac{(NO_2 - NO)}{(NO_2)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{(NO)_2 - O_2}{(NO_2)} \right)$ $(SO_4) \cdot \frac{(SO_4 - O_2S)}{(SO_2)} \left(\text{oder } (SO_2)_2 \cdot \frac{(SO_2)_2 - (O_2)}{(SO_2)} \right)$ $\left. \begin{array}{l} (CO_2) \cdot \frac{(CO_2 - CO)}{(CO_2)} \left(\text{oder } (CO)_2 \cdot \frac{(CO)_2 - (O_2)}{(CO_2)} \right) \\ (NOCl_2 - NO) \cdot \frac{(NOCl_2 - NO)}{(NOCl)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{(NO)_2 - (Cl_2)}{(NOCl)} \right) \end{array} \right\}$ $(O_4) \cdot \frac{(O_4 - O_2)}{(O_2)}$	$\sqrt{\frac{(S_2)(S_6)}{(Se_2)(Se_6)}}$ $\left((S_{12})^6 : (S_{16})^3 \cdot (S_{8-16})^2 \right)^{1/2}$ $\frac{(HClO_2)(H_2Cl_2O_2)(H_2Cl_2O_2)}{(H_4Cl_2O_2)(H_4O_2)} \left(\frac{H_2Cl_2O_2 - Cl_2}{H_2Cl_2O_2 - HCl} \right)^2$ $\frac{2}{\sqrt{(N_2H_2)(N_2H_4)}} \cdot \sqrt{\frac{(NH_3)}{(N_4H_4 - H_2)}}$ $(H_2O_2) \cdot \frac{(H_2O_2 - H_2)}{(H_4O)}$ $(H_2S_2) \cdot \frac{(H_2S_2 - H_2)}{(H_4S)}$ $(NO_2) \cdot \frac{(NO_2 - NO)}{(NO_2)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{(NO)_2 - O_2}{(NO_2)} \right)$ $(SO_4) \cdot \frac{(SO_4 - O_2S)}{(SO_2)} \left(\text{oder } (SO_2)_2 \cdot \frac{(SO_2)_2 - (O_2)}{(SO_2)} \right)$ $\left. \begin{array}{l} (CO_2) \cdot \frac{(CO_2 - CO)}{(CO_2)} \left(\text{oder } (CO)_2 \cdot \frac{(CO)_2 - (O_2)}{(CO_2)} \right) \\ (NOCl_2 - NO) \cdot \frac{(NOCl_2 - NO)}{(NOCl)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{(NO)_2 - (Cl_2)}{(NOCl)} \right) \end{array} \right\}$ $(O_4) \cdot \frac{(O_4 - O_2)}{(O_2)}$
---	---

1) Über Wasserdampf- und Ozon-Dissoziation vgl. den später erscheinenden Hinweis, daß die Konstanten vorliegender Tabelle dafür wohl unrichtig sind. Knallgas- und Ozon-Kette stimmen vielmehr vortrefflich mit der hier vorgetragenen Theorie. (BOSES und JAHNS Werte.)

2) Vgl. eine demnächst erscheinende Abhandlung von TRAUTZ und WACHENHEIM, worin der Beweis für die gänzliche Unrichtigkeit der von BRINER und PYLKOFF gemessenen Bildungswärme von NOCl und damit auch der Konstante + 1.6 geführt wird. (Anmerkungen bei der Korrektur. 29. Mai 1916.)

Reaktionsgeschwindigkeiten, wie vorliegende Abhandlung zeigt, ausnahmslos sich bewährt. Er allein erlaubt zur Zeit, auch alle verwickelteren Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten mit den beiden oben entwickelten Gleichungen für die Isochore erster und zweiter Ordnung zu berechnen. Damit ist die Frage nach der Form der Temperaturabhängigkeit und der Größe des konstanten Teils in jeder Reaktionsgeschwindigkeit, ferner die Frage nach allen Integrationskonstanten der chemischen Gasgleichgewichte in allgemein praktisch anwendbarer Form beantwortet.

Wir bestätigen unsere Sätze im folgenden, zuerst an den Gleichgewichten, dann an den Reaktionsgeschwindigkeiten.

In der Kolumne Bedeutung von s stehen die chemischen Symbole an Stelle der Durchmesser der angenommenen Moleküle. Verschiedene Annahmen über die Zwischenstoffe können nichts ausmachen. Denn die Moleküldurchmesser der verschiedenen in Frage kommenden Zwischenstoffe müssen ähnliche Größe haben und thermodynamisch folgt, daß die Moleküldurchmesser solche Beziehungen untereinander haben müssen, daß dieselbe Integrationskonstante I des Gleichgewichts herauskommt, einerlei, welche Zwischenstufe man annimmt. Darauf wird später a. a. O. im einzelnen eingegangen werden. Die nahe Übereinstimmung der auf den verschiedenen Wegen berechneten s ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit unserer Ansätze und ein neuer Weg, um Beziehungen der Durchmesser verschiedener Moleküle untereinander an Hand der Konstanz von I aufzustellen.

Die ersten drei Zahlen in Tabelle 5 nämlich sind wohl nahe richtig. Die vierte sehr „verwischt“, aber nicht unwahrscheinlich, I hier nur mäßig genau. Das I für NH_3 bestimmt noch sehr unsicher, da aus den gemessenen Konstanten eine inkonstante und zu kleine Wärmetönung erfließt. Die wahre Wärmetönung läßt ein kleineres I erwarten, was zu einem kleineren s führen und es so berichtigen würde. Der Zerfall von H_2O ist mit der Unsicherheit der Messungen bei hohen Temperaturen, der von H_2S noch mit der Molekülgröße des Schwefels behaftet. Von beidem frei sind die klassischen Messungen an NO_2 und SO_3 , die am besten stimmen. Der CO_2 -Zerfall, schwer zu messen wegen der hohen Temperatur und Verbindungsfähigkeit des C, belegt diese Schwierigkeit durch die Verschiedenheit der aus den Messungen

verschiedener Forscher berechneten Konstanten. Der von NOCl ist bei den Temperaturen, wo er merklich ist, etwas gestört. Diese Störungen werden zurzeit untersucht. Die Zahl für Ozon, die aus Messungen der E.M.K. abgeleitet, auch sonst nie stimmte, tut es auch hier nicht. So bleibt alles in allem wieder das Ergebnis, daß die Messungen, die den wenigsten Irrtümern auch hinsichtlich der Deutung ausgesetzt sind, zu der Formel so gut passen, wie die Messungen in Tabelle 3 und 4.

Hat so der Stoßdauersatz die Berechnung dieser Konstanten ermöglicht, so weist er zugleich nachdrücklich hin auf die Notwendigkeit der Zwischenprodukte zu ausreichend schnellen Ablauf der Reaktion. Damit aber auch auf die Gefahr, daß man bei Messungen, etwa manometrischer Art, von der Anwesenheit merklicher Mengen Zwischenstoff nicht genügend Kenntnis nimmt und die eingetretene Kontraktion z. B. ohne weiteres nur auf das angenommene Endprodukt schiebt. Es ist doch sehr auffallend, daß die Berechnung der binären Zerfallsgleichgewichte $a + b = ab$ fast ausnahmslos gut zu unserer Formel stimmt, während bei den verwickelteren Gleichgewichten die Schwankungen regelloser und größer sind. Das legt den Gedanken teilweise irrtümlicher chemischer Deutungen recht nahe. Bedenkt man, daß ein Unterschied von drei in der Integrationskonstante den Moleküldurchmesser um das zehnfache ändert, so sieht man, wie genau man die Integrationskonstanten wird berechnen können, wenn die Konstante erster Ordnung genau ihrem Zahlwert nach bekannt ist. Aus den unregelmäßigen Schwankungen um einen einleuchtenden Mittelwert kann man meines Erachtens nicht sicher auf einen anderen, als den hier benutzten Zahlwert der kinetischen Integrationskonstante erster Ordnung schließen.

Daß unsere Grundlagen: Additivitätsgesetz von $C_v - 3/2 R$, Stoßdauersatz und Ausdruck für die intramolekulare Stoßzahl auch noch schärferer Prüfung standhalten, mag jetzt an zwei Reaktionen mit übergelagerten Gleichgewichten gezeigt werden: Der HBr-Bildung, die die Herren BODENSTEIN und LIND untersucht haben und der NOCl-Bildung, die von Herrn KISS untersucht worden ist und später von mir, dann auf meine Veranlassung hin nochmals durch Fräulein WACHENHEIM. Die letztere Reaktion ist wohl diejenige, über deren Temperaturkoeffizienten wir die ausführlichsten Grundlagen haben. Die folgende Tabelle zeigt, daß sie

unseren Formeln mit ganz der gleichen vollkommenen Strenge sich fügt, wie die bekannten Messungen von Herrn BODENSTEIN am Jodwasserstoff.

Die Bromwasserstoffbildung ist ein wenig getrübt durch eine noch unerklärte verzögernde Wirkung des HBr und offenbar sind deshalb auch schon die Anfangswerte der Reaktionsgeschwindigkeit, die hier ausschließlich der Berechnung zugrunde liegen, ein wenig zu klein. Aber durch unsere Berechnung dürfte der Beweis erbracht sein, daß es sich wirklich primär nur um Vereinigung von H_2 mit Br handelt.

Tabelle 6.

Bestätigung des Ausdrucks für die Reaktionen erster Ordnung an Reaktionen mit übergelagerten Gleichgewichten.

1. $H_2 + Br \rightarrow$			
T	$q_0 - Q_0/2$	T	$\log \kappa$
574,4 - 550,6	45314	574,4	16,0787
524,5	41910	550,6	16,0274
498,8	42415	524,5	16,0892
550,6 - 524,5	39073	488,8	16,0661
498,8	41262	Mittel	16,0654
524,5 - 498,8	43225	Mittel	$1,163 \cdot 10^{16}$ Mol/ccm, sec.
Mittel 42200 cal			

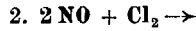
$\log \kappa = \log k + \frac{q_0 - Q_0/2}{T} + 0,25 \log T$; Maximum von $(q_0 + Q_0/2)$ 45314 cal. Daraus folgt $\kappa = 1,898 \cdot 10^{17}$. Das simultane Gleichgewicht in der Reaktion ist $\frac{(Br)^2}{(Br_2)} = K$.

Der Temperaturgang ist richtig, κ jedoch etwas zu klein infolge der Verzögerung durch HBr, die bei den Messungen noch unaufgeklärt blieb.

Setzt man die Aktivierungswärme der Bromatome praktisch gleich Null, so wird die der Brommoleküle gleich rund 66 000 cal. Dann folgt aus einer Überschlagsrechnung mit der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, daß bei 574,4 das Zerfallsgleichgewicht bei Abwesenheit der Gegenreaktion sicher unmeßbar schnell erreicht wird, daß aber seine Einstellung bei $T = 498,8$ in die Größenordnung einer Sekunde rückt, also bei Anwesenheit der Gegenreaktion nahe unter dieser Temperatur der Reaktion zwischen H_2 und Br merklich verzögern muß.

Tabelle 7.

$$\log \kappa = \log k + \frac{q_0 - Q_0}{4,573 T} + \log T$$



$T_2 - T_1$	$q_0 - Q_0$	T	$\log \kappa$
282,6 - 281,7	11118,9	281,7	14,7954
284,4 - 282,6	2559,4	282,6	8082
291 - 284,4	5356,4	284,4	8032
333,4 - 291	5131,3	291	7994
355,1 - 333,4	6828,6	333,4	7306
365,2 - 355,1	6236,0	355,1	6698
374,7 - 365,2	6815,8	365,2	6752
386,2 - 374,7	2351,9	374,7	6898
401,4 - 386,2	2664,4	386,2	6289
419,3 - 401,4	8106,2	401,4	7307
419,7 - 419,3	86472.	419,3	7830
441,6 - 419,7	5555,7	419,7	8230
451,1 - 441,6	7492,5	441,6	8154
473,9 - 451,1	- 233,4	451,1	8324
505,8 - 473,9	17204.	473,9	6415
528,4 - 505,8	9357,0	505,8	9730
566,4 - 528,4	7024,1	528,4	15,0476
		566,4	1464

Als simultanes Gleichgewicht wird angenommen $\frac{(\text{NO})(\text{Cl}_2)}{(\text{NOCl}_2)} = K$ oder $\frac{(\text{NO})^2}{(\text{NO})_2} = K$. Als Mittel von $q_0 - Q_0$ wird 5854 cal angenommen. Die letzten vier Zahlen und die siebente vom Ende an sind wegen ihrer Unsicherheit nicht benutzt. Ins Mittel von κ sind nur die drei letzten Zahlen nicht einbezogen. Mittel $\kappa = 5,60 \cdot 10^{14} \frac{\text{Mol}}{\text{ccm, sec}}$ aus $\log \kappa = 14,7484$. Die ausgezeichnete Konstanz von $q_0 - Q_0$ und κ beweist die Einheitlichkeit der Reaktion und Richtigkeit der Formel.

Tabelle 7.

Berechnung mittlerer Moleküldurchmesser aus Reaktionsgeschwindigkeiten mit übergelagerten Gleichgewichten.

Reaktion	$q_0 - Q_0/2$	s-Mittel	Bedeutung von s-Mittel
H ₂ + Br	45304 (Maxim.)	$3.18 \cdot 10^{-8}$ cm	$\sqrt[3]{s_{\text{H}_2}^4 \cdot s_{\text{Br}}^3}$
2 NO + Cl ₂	$q_0 - Q_0$ 5854 (Mittel)	$3.455 \cdot 10^{-8}$ cm	$\sqrt[5]{s_{\text{NOCl}_2}^3 \cdot s_{\text{NOCl}_2 - \text{NO}}^2}$

Es bedarf kaum des Hinweises, daß Wurzeln aus Ausdrücken, worin Quotienten von Moleküldurchmessern vorkommen, weiter schwanken werden um den typischen Wert $4 \cdot 10^{-8}$ cm, als dies beim bloßen Vorkommen von Produkten der Fall ist. Deshalb stimmen die guten und definierten Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten auch dann am besten, wenn sie auch noch Gleich-

gewichte enthalten, falls sie nur Produkte von Durchmessern enthalten. Deshalb auch werden die Zahlen bei den Gleichgewichten größere Schwankungen aufweisen, wo Quotienten darin vorkommen und das sind fast alle. Außerdem sind Geschwindigkeiten, wenn man überhaupt Konstante bekommt, definierter.

Es ist jetzt leicht, den Temperaturkoeffizienten einer Geschwindigkeit vorauszuberechnen, falls man ihren Absolutbetrag bei einer Temperatur kennt. Schon bei der Reaktion $2 \text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ habe ich dies im Januar 1914 mit der früheren Formel, worin $10^{35} = \alpha$ und noch das NERNSTSCHE Theorem vorkam, mit Erfolg ausführen können. Die neuen Formeln erlauben dasselbe und haben dabei den Vorzug, gar keine Annahmen über die innere Energie zu erfordern. Sie sind also sehr streng prüfbar. Wir wollen deshalb an Hand der Messung der Geschwindigkeitskonstante für $T = 293$ bei der Reaktion: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$

die LUNGE und BERL ausgeführt haben, den Temperaturkoeffizienten der Reaktion berechnen. Das ist zugleich nützlich zur Erläuterung der praktischen Benutzung meiner Formeln selbst in verwickelteren Fällen.

Aus dem gegebenen Zahlwert 11,2 berechnet man durch Reduktion auf Mol/ccm $6,48 \cdot 10^7$ rez. $(\text{Mol/ccm})^2 \text{ sec}$. Dieser Wert ist zu verdreifachen, weil je drei Moleküle auf einmal umgesetzt werden. Damit erhält man

$$k_{293} = 1,94 \cdot 10^8 \text{ rez. sec } (\text{Mol/ccm})^2$$

Das ist also nicht viel größer, als die Konstante für NOCl-Bildung,

Die Konstante für $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$ kann folgende Form haben:

1. Zwischenbildung von NO_3

$$\frac{1,5 \cdot 5,64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{(\text{NO}_3)(\text{NO})}} \cdot s \cdot \sigma^3}{1,546 \cdot 10^{-24}} = 2 \cdot 3513 \cdot 10^{14} = \alpha \text{ Mol/ccm/sec.} \quad (17)$$

2. Zwischenbildung von $(\text{NO})_2$.

$$\frac{1,5 \cdot 5,64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{(\text{NO})_2(\text{O}_2)}} \cdot s'^2 \cdot \sigma^3}{1,546 \cdot 10^{-24}} = 2 \cdot 3208 \cdot 10^{14} = \alpha \text{ Mol/ccm/sec.} \quad (18)$$

Man kann also wegen der Ähnlichkeit der Zahlen [hätten wir genaue s eingesetzt, so müßten die α streng gleich sein] aus α nicht

schließen, welcher Zwischenstoff gebildet wird. Umgekehrt aber und das ist vorteilhaft, ist die Annahme über den Zwischenstoff, der das simultane Gleichgewicht bestimmt, ohne Einfluß aufs Ergebnis. Ja, gäbe es merklich echte Dreierstöße in idealen Gasen, so müßten diese aus thermodynamischen Gründen genau die obigen Gesetze (18) bzw. (19) befolgen.¹

Die Moleküldurchmesser sind geschätzt in folgender Weise:

Die Zahl $3,455 \cdot 10^{-8}$ cm, die bei der NOCl-Bildung gefunden wurde, ist wahrscheinlich recht genau. Denn die Messungen sind zahlreich und die daraus berechneten Konstanten ausgezeichnet gangfrei. Da man die mittlere Dichte (s. o.) der Masse in den Molekülen in der Hauptsache als gleich ansieht, so werden im allgemeinen Moleküle kleinerer Masse als kleiner angesehen und im allgemeinen auch so befunden. Die Durchmesser werden sich etwa wie die dritten Wurzeln aus den Molekulargewichten verhalten. Handelt es sich bei NOCl-Bildung um den Durchmesser von $(\text{NO})_2$ oder NOCl_2 oder NOCl, so bei der NO_2 -Bildung um den von NO_3 oder NO_2 . Im letzteren Fall findet man danach einen um rund 12 % kleineren Durchmesser. Deshalb wurde er für die Moleküle der NO-Bildung zu $3,14 \cdot 10^{-8}$ angesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstante hat bei der Reaktion $2 \text{NO} + \text{O}_2$ die Form:

$$\log k = \log \kappa - \frac{(q_0 - Q_0)}{4,573 \cdot T} - \log T \quad (19)$$

Setzt man die Werte ein und $\log \kappa = 14,36847$, so ergibt sich:

$$q_0 - Q_0 = 4842 \text{ cal} \quad (20)$$

Danach kann man voraussagen, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr genau dargestellt sein wird durch die Gleichung:

$$\log k = 14,3685 - \frac{1059}{T} - \log T \quad (21)$$

Herr BODENSTEIN hat diese Reaktion in Bearbeitung und man darf mit voller Bestimmtheit erwarten, daß seine Ergebnisse sehr nahe durch diese Gleichung dargestellt sein werden.

¹ Sonst würde das Massenwirkungsgesetz für höhere Ordnung mindestens stellenweise grundsätzlich versagen. Man kann rein formal somit den Stoß-dauersatz auch als fiktiven Weg zur Form der Gesetze höherer Stöße ansehen.

Reaktionen erster und zweiter Ordnung steigen allgemein und immer mit der Temperatur. Sie haben kein Maximum der Geschwindigkeit.

Reaktionen erster Ordnung steigen unbegrenzt mit der Temperatur, bei sehr hohen Temperaturen ihrem Quadrat proportional.

Reaktionen zweiter Ordnung steigen unbegrenzt mit der Temperatur, bei sehr hohen Temperaturen der Wurzel aus T proportional.

In jeder von beiden Reaktionsklassen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur einander immer ähnlicher, da die Aktivierungswärme immer einflußloser wird und nur der Einfluß der Molekülgröße übrig bleibt. Die Konzentration verschiedener zersetzbarer Molekülarten wird immer ähnlicher, immer weniger herrscht eine vor. Vor zwei Jahren war das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmern noch nicht bekannt. Deshalb war die damalige Einsetzung der Molarwärmern in die Geschwindigkeitskonstante unerläßlich, um Widerspruch gegen die Thermodynamik oder Kausalität zu vermeiden. Deshalb mußte auch die damalige Form der Einsetzung gewiß erscheinen. Und deshalb wieder mußte das Versagen der Formel auf falsche Deutung der gemessenen Geschwindigkeiten geschoben und durch störende Nebenreaktionen erklärt werden. Die Formel versagte für $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ oberhalb $T = 386$. Und oberhalb dieses Gebietes waren die Gleichgewichte nicht in Einklang zu bringen mit den Gesetzen der Thermodynamik, ja bereits nicht mit dem Massenwirkungsgesetz: ein Beweis, daß hier in der Tat Nebenreaktionen oder Verzögerungen usw. eintreten müssen. Ob sie zwar auch die Anfangsgeschwindigkeiten entstellen könnten, war damit nicht erwiesen. Auch hier entscheidet das Additivitätsgesetz nunmehr:

Seine Einsetzung und die dadurch mögliche Entfernung der inneren Energieen führt zu einer gangfreien Konstanz von $q_0 - Q_0$ von der tiefsten Temperatur ($T = 281,7$) bis etwa $T = 500$. Desgleichen wird, was wegen der Ausgleichung leichter zu übersehen, auch der $\log \alpha$ konstant und zwar ganz ausgezeichnet konstant. Um aber auch durch die Konstanz dieser beiden Größen nicht getäuscht zu werden, veranlaßte ich Fräulein L. WACHENHEIM, die Gleichgewichte der NOCl -Bildung nochmals eingehend zu untersuchen und auch Vergleichs-Messungen

der Geschwindigkeit auszuführen. Die letzteren ergaben Zahlen, die mit meinen eigenen sehr gut übereinstimmten. Die Gleichgewichtsmessungen, worüber an anderer Stelle noch berichtet werden wird, haben bewiesen, daß bis $T = 500$ herauf bei so großen Verdünnungen, wie sie bei meinen Geschwindigkeitsmessungen benutzt wurden, nur NOCl gebildet wird, Störungen der Reaktionsgeschwindigkeit daher in diesem Gebiet durchaus nicht zu erwarten sind. Bei der jetzt außerordentlich großen Zahl unabhängiger Einzelwerte, die wir heute über Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeit der NOCl -Bildung besitzen, ist die Definiertheit des Ergebnisses sehr gut.

Den Schlußstein in dem Gebäude bildet der ausgezeichnete Wert $3,45 \cdot 10^{-8}$ cm für den Moleküldurchmesser.

Ob die gegebenen Formeln, wie es den Anschein hat, streng gelten für alle idealen Gase, ist eine Frage nach dem Quantitativen, deren Beantwortung von der nur langsam erreichbaren Häufung neuer Tatsachen abhängt.

Zusammenfassung.

1. Fußend allein auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, dem Gasgesetz $pv = nRT$, der klassischen Gastheorie, neu einführend nur

a) Das Gesetz von Additivität der inneren Atomwärmern $C_v = 3/2 R$.

b) Den Stoßdauersatz (Praktisch gibt es in Gasen nur echte Reaktionen erster und zweiter Ordnung).

c) Eine einfache Berechnung der intramolekularen Stoßzahl wurde der Ausdruck abgeleitet für die Integrationskonstante aller Gasgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.

2. Er wurde bestätigt an den Gleichgewichten, deren Integrationskonstanten in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind, dadurch, daß aus diesen letzteren nach einer einfachen Proportionalitätsgleichung die Moleküldurchmesser am Gleichgewicht beteiligter Stoffe berechnet wurden im Einklang mit der Erfahrung.

3. Er wurde an allen bisher gemessenen Gasreaktionsgeschwindigkeiten bestätigt durch

a) Gangfreie Konstanz der Konstanten $\alpha =$ rund 10^{12} Mol/ccm, sec darin.

b) Gangfreie Konstanz der Aktivierungswärmen q_0 darin.

3. Durch Berechnung von Moleküldurchmessern an den Reaktionen beteiligter Stoffe im Einklang mit den aus den Gleichgewichten berechneten und anderweit bekannten Zahlwerten für Moleküldurchmesser.

4. Die Größe der Aktivierungswärme, deren Theorie den Gegenstand einer weiteren Mitteilung bilden wird, wurde vorausgesetzt für die Reaktionen $2\text{NO} + \text{O}_2$ auf Grund der von LUNGE und BERL angegebenen Geschwindigkeitskonstante für $T = 293$ und der Molekülgröße der reagierenden Stoffe. Man kann nach dieser Voraussage den Temperaturgang dieser Reaktion als bekannt ansehen.

5. Die Lehre von den chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte danach im wesentlichen nur noch der Kenntnis der beiden Stoffkonstanten: Aktivierungswärme und Moleküldurchmesser bedürfen. Form und Vorstellung sind einfach und durch die Einfachheit der wenigen grundlegenden Voraussetzungen bedingt.

Heidelberg, *Phys.-chem. Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums*,
den 14. April 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1916.
