

## **Der Existenzbereich der Stoffe, ihre kinetische Analyse und die Bestimmung von Dampfdrucken aus Reaktionsgeschwindigkeiten.**

VON M. TRAUTZ.

Wenn ein Stoff unter allen uns zugänglichen Bedingungen schnell genug sich umwandelt im Verhältnis zur Schnelligkeit seiner Entstehung, so existiert er für uns nicht. Seine Existenzgrenzen rücken mit wachsender Verfeinerung unserer Hilfsmittel weiter hinaus. Bei den ungeheuren Unterschieden zwischen den möglichen Geschwindigkeiten kann man so (merkliche) Existenzbereiche abgrenzen, wenn auch ihre Grenze weder scharf, noch vom Fortschritt unserer Hilfsmittel unabhängig ist. Thermodynamisch existiert natürlich jede Stoffart unter allen Bedingungen, bloß verschieden konzentriert. In der an die Spitze gestellten Definition ist freigestellt, auf welchem Weg der fragliche Stoff entstehen, auf welchem er sich umwandeln soll. Sind beide Wege einfach entgegengesetzte Richtungen derselben Reaktion, also inverse Reaktionen, so fällt der Existenzbereich mit dem (thermodynamischen) Stabilitätsbereich zusammen. Bisher hat man sich in der allgemeinen Chemie fast nur mit letzterem befaßt. Ein großer Teil aber der darstellenden, so der größte Teil der organischen Chemie behandelt Stoffe, die unter Laboratoriumsbedingungen keinen merklichen Stabilitätsbereich haben.

Es ist jetzt, wo die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit deutlicher ans Licht treten, an der Zeit, die allgemeine Frage nach dem Existenzbereich zu bearbeiten. Auf den Unterschied zwischen Stabilitäts- und Existenzbereich hat, von wichtigen geochemischen Überlegungen ausgehend, meines Wissens zuerst Herr J. KÖNIGSBERGER hingewiesen.

### **I. Der Existenzbereich der Atome.**

Abgesehen von den radioaktiven Erscheinungen, die in unserem kurzen menschlichen Leben allzu kurzlebige Atome der Wahrnehmung entziehen und so die Zahl der uns zugänglichen Elemente verringern, beschränken nur die Erscheinungen der chemischen Verbindung — zu einfachen polymeren oder zu den verwickeltsten Molekeln den Existenzbereich freier Atome.

1. Die Edelgase — wenn überhaupt atomar und nicht vielleicht äußerst stabile Komplexe — sind nur atomar bekannt.

2. Metalle pflegen ebenfalls einatomig zu sein. Ausnahmen bilden stabilere Legierungen, wie sie Herr v. WARTENBERG untersucht hat und die den Nichtmetallen nahestehenden Sprödmetalle. In den Dämpfen der Metalle muß man übrigens häufig auch größere Atomkomplexe annehmen, soweit man mit gefärbten Metaldämpfen zu tun hat. Sehr weitgehend einatomige Dämpfe (Hg z. B.) sind höchst durchsichtig. Daß die Dampfdichte viel zu unempfindlich ist, um die Abwesenheit farberzeugender größerer Molekeln darzutun, bedarf keines Hinweises. Es scheint nach unseren bisherigen Erfahrungen Existenz-

und Stabilitätsbereich der Atome bei gasförmigen Metallen zusammenzufallen. Dasselbe gilt auch offenbar für die

3. Nichtmetalle. Sie existieren atomar nur außerhalb der Gebiete, wo ihre Polymeren und Verbindungen stabil sind. Von Interesse wäre es besonders, ob der Kohlenstoff, mit seinem hohen Siedepunkt den Metallen nahestehend, in Dampfform atomar ist. Wir werden weiter unten einen experimentellen Hinweis darauf erhalten (vgl. S. 208).

Die Bedeutung des Zusammenfallens von Existenz- und Stabilitätsbereich im Sinn der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit ist einfach: Die Reaktionswärme und eine Aktivierungswärme fallen praktisch zusammen; die andere Aktivierungswärme ist praktisch Null. Daher führt praktisch jeder Stoß zwischen freien Atomen auch zur Vereinigung. Nur die verschiedene Zerfallsgeschwindigkeit der Verbindungen bedingt hier die Verschiedenheit der Stabilität, und damit auch die der Existenzbereiche. Da man aber die Zerfallswärmen elementarer Verbindungen ( $J_2$  usw.) aus optischen Größen berechnen kann, wie die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit ergab, so liefern mithin für diesen einfachen Fall die optischen Größen, namentlich die Wellenlänge des vom Infrarot her gerechneten Beginns des Absorptionsspektrums die maßgebende Zahl, woraus sich der Existenzbereich der betreffenden Atomart vollständig berechnen läßt.

## II. Der Existenzbereich der chemischen Verbindungen.

### a) Haltbarkeit und Stabilität.

Die Stabilität einer Verbindung wird gemessen durch die bei ihrer Bildung freierwerdende nutzbare maximale Arbeit (Affinität). Sie ist bei verschiedenen Ausgangsstoffen verschieden; z. B.  $\text{SO}_2$  aus  $\text{O}_2 + \text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2$  aus Zerfall von  $\text{SO}_2$ .

Die Haltbarkeit einer Verbindung wird gemessen durch die zu ihrer Zerstörung aufzuwendende Aktivierungsenergie.

Beide Größen sind also von Grund aus verschieden. Die erste eine thermodynamische Gleichgewichtsgröße, daher stets von Reaktion und Gegenreaktion beeinflusst, also eine superponierte Größe.

Die letztere dagegen eine im strengsten Sinn einfache Größe, nur von einer echten Einzelreaktion, nämlich eben der zerstörenden, bestimmt. Die obere Existenzgrenze jeder Verbindung wird durch den Betrag der Aktivierungswärme für binären Zerfall gemessen und zwar für jene Zerfallweise, die der kleinsten Aktivierungswärme bedarf. Sie ist eine Größe, die nur dem betreffenden Stoff zukommt und nicht, wie die Affinität, zwei Reaktionen zwischen verschiedenen Stoffen. Ihr Betrag ist anscheinend charakteristisch für den Beginn der Absorption im Spektrum, vom Infrarot aus. Dabei ist von Isomerisierungen abgesehen und alle Isomeren bereits ausgeschieden. Jeder Isomerisation kommt eine Aktivierungswärme und daher ein eigenes Absorptionsgebiet im Spektrum zu. Also auch den thermischen Isomerisationen, die für die Molarwärmen als maßgebend angenommen wurden. Wenn man diese Auffassung extrem durchführen darf, was erst die Erfahrung lehren kann, so wird ein jeder Stoff nur in dem Temperaturgebiet existieren können, das nach unten durch das Ende des ihn erzeugenden Spektralgebietes, nach oben durch den Anfang des ihn zerstörenden Absorptionsgebietes begrenzt ist. Das betreffende Spektralgebiet ist danach immer jenes, das bei der

betreffenden Temperatur in der schwarzen Strahlung eben merklich zu werden beginnt.

Die Stabilität hängt entsprechend dem Massenwirkungsgesetz ab von den Konzentrationen. Beschränken wir uns auf Gase, so ist auch der Einfluß der Temperatur an Hand der vereinfachten Isochorengleichung zu übersehen:

$$\ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \sum n 1.5 \cdot \ln T + \ln K_i. \quad (1)$$

Darin ist  $Q_0$  die bei  $T = 0$  gemessene positive Wärmetönung des Vorgangs, der, in der Reaktionsgleichung von links nach rechts gehend, als wärmeerzeugend gedacht wird. Dann sei die Geschwindigkeitskonstante für diese Richtung der Reaktion mit  $k$ , die für die entgegengesetzte Richtung mit  $k'$  bezeichnet, und es bedeutet dann

$$K = k' : k. \quad (2)$$

In der obigen Gleichung ist  $\ln K_i$  die Stoßkonstante des Gleichgewichts (Integrationskonstante) und  $\sum n 1.5 \cdot \ln T$  ist vereinfachend an Hand der Additivität der inneren Atomwärmen gebundener Atome eingesetzt. Ändert die Reaktion die Molzahl nicht, so ist dies Glied praktisch Null. Es liegen dann nur Umlagerungen vor und  $K$  wächst alsdann bei unserer Schreibweise immer mit der Temperatur. Dasselbe gilt für endothermisch ablaufende Zerfälle. Denn hier ist die Vereinigung exothermisch und die Molzahl sinkt bei ihr, so daß die beiden ersten Glieder die Vorzeichen in obiger Gleichung behalten. Zerfälle in Atome sind wohl immer endothermisch. So wird bei ihnen der Temperaturanstieg der Zerfallskonstante  $K$  besonders steil. Denn wegen Versagens der Additivität der inneren Atomwärmen wird hier das logarithmische Glied viel kleiner.

Schreibt man zweckmäßigerweise alle Zerfallsreaktionen im Sinn abnehmender Molzahl an, so behält die oben definierte Konstante  $K$  immer den Sinn der Zerfallskonstante und ist dann ein Maß für den Zerfall. In ihr ist alsdann das logarithmische Glied immer positiv, wahrscheinlich bis zu den höchsten Temperaturen.

Wohl aber könnte  $Q_0$  auch negativ, das Vorzeichen des ersten Glieds in Gleichung (1) positiv werden, nämlich dann, wenn es endothermisch ablaufende Additionen gibt. Dann und nur dann könnte  $K$ , das hier, der Schreibweise entsprechend, zuerst mit steigender Temperatur sinken müßte, vorübergehend von der Temperatur unabhängig werden und durch ein Minimum gehen. Das Minimum ergibt sich leicht aus der differentiell angeschriebenen Isochorengleichung zu:

$$\frac{d \ln K}{dT} = 0 = -\frac{Q_0}{RT^2}, \quad (3)$$

worin wir erhalten

$$Q = Q_0 + \sum n 1.5 \cdot R T. \quad (4)$$

Ist  $Q_0$  negativ, so wird die Temperatur des Minimums von  $K$  erhalten zu

$$T = \frac{-Q_0}{\sum n 1.5 \cdot R}. \quad (5)$$

Dasselbe würde für verdünnt gelöste Stoffe gelten. Vielleicht liegt hier ein Hinweis vor auf das optimale Beständigkeitsgebiet von Eiweißstoffen u. dgl. Man würde für sie für binären Zerfall aus der Optimumtemperatur  $37^\circ = T = 310$  die Wärmetönung berechnen zu  $3T = 930$  cal. Wahrscheinlicher aber hat man hier gar nicht mit Stabilitätsbereichen, sondern mit Haltbarkeitsgebieten zu tun.

Es ist mir nicht gelungen, ein Beispiel für endothermische Addition zu finden. Doch suche ich bei Gasen systematisch danach. Dürfte doch hier ein allgemeines Naturgesetz vorliegen, das derartige Additionen ausschließt.

Bei dieser Gelegenheit mag auf die häufig auftauchende Bemerkung hingewiesen werden, es entstünden bei den höchsten Temperaturen immer mehr endothermische Verbindungen, auch solche, die uns ganz unbekannt sind. In dieser Form ist die Behauptung gewiß unrichtig. Denn die Spektren der Gestirne müßten alsdann viel mehr unbekannte Linien bzw. Banden enthalten. Und zudem nimmt man ja wohl allgemein ohnehin an, daß freie Atome immer exothermisch zu Verbindungen zusammen-treten. Also muß alles bei den höchsten Temperaturen in freie Atome zerfallen, ob es nun exothermisch oder endothermisch aus Verbindungen anderer Art entstanden war. Auch aus diesem Grund ist das Suchen nach großen Stickoxydausbeuten bei schneller Abschreckung hoch erhitzter Stickstoff-Sauerstoffgemische jetzt zwecklos. Denn längst bevor mit steigender Temperatur NO neben O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> an Stabilität ausreichend gewonnen hat, ist sicher der eine der beiden Tragpfeiler des ganzen NO-Gleichgewichts gefallen und nur noch Atome, mindestens von O<sub>2</sub> vorhanden. Sicher ist daher, daß bei hohen Temperaturen eben nicht nur die exothermischen, sondern auch die sogenannten „endothermischen“ Stoffe zerfallen. Denn auch letztere sind eben, auf Atome bezogen, exothermisch. Der ganze misleitende Sprachgebrauch rührt eben nur daher, daß die kalorimetrisch benützten Elemente nicht atomar vorzuliegen pflegen.

Als erstes Beispiel für die Verquickung von Haltbarkeits- und Stabilitätsfragen behandeln wir die Bromwasserstoffbildung aus Wasserstoff und Bromatomen. Weshalb verläuft sie nicht analog der Jodwasserstoffbildung?

Der Sachverhalt, soweit heute bekannt, ist kurz folgender:

Die Geschwindigkeit der HJ-Bildung ist II. Ordnung. Die der HBr-Bildung läuft zwar der H<sub>2</sub>-Konzentration proportional, aber nur noch der Wurzel aus der Bromkonzentration proportional. Die HCl-Bildung fand Herr SIKK ziemlich unabhängig von der H<sub>2</sub>-Konzentration und proportional der Konzentration des Chlors.

Eine Deutung dieser Ergebnisse kann nur befriedigen, wenn sie auf derselben Grundlage sich erhebt für alle drei Halogenwasserstoffe und die qualitativen Unterschiede, die soeben genannt wurden, zurückführt auf rein quantitative. Obwohl nun mangels an optischen Daten und an Aktivierungswärmen unsere Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit für sich allein hier noch nichts Zwingendes aussagen kann, so soll dennoch ein Erklärungsschema mitgeteilt werden, das innerlich mit ihr zusammenhängt und, wenn es sich später bestätigen sollte, ihre Fruchtbarkeit ins Licht setzen muß.

Wir führen zuerst den Beweis, daß eine Reaktion praktisch II. Ordnung, wie die HJ-Bildung sehr wohl in Wirklichkeit zusammengesetzt sein kann; dafür spricht im vorliegenden Fall unsere Theorie. Denn man hat die Aktivierungswärmen:

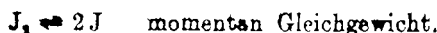
Jod zu Atomen	34000 cal
H <sub>2</sub> + J <sub>2</sub> zu 2HJ	44040 cal,

während dagegen

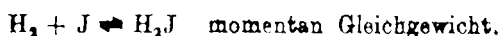
Brom zu Atomen	45000 cal
----------------	-----------

nötig hat. Daher werden Jodatome bei gleichen Temperaturen und Drucken — solche wurden zum Teil benützt — schon zahlreicher, als Bromatome vorhanden sein. Deshalb ist es nicht anzunehmen, daß die Jodatome nicht primär reagieren bei der HJ-Bildung, im Gegensatz zur HBr-Bildung. Vielmehr werden sie sogar noch schneller reagieren und

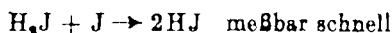
war im selben Sinn, wegen der Ähnlichkeit der Halogenwasserstoffs. Man hat also bei Jod primär danach die Reaktionen:



Darauf



Endlich



wegen der kleinen Konzentrationen der beiden Teilnehmer. Danach hat man die Gleichgewichtskonstanten:

$$(J) = \sqrt{K_1(J_2)} \quad (6)$$

$$(H_2J) = (H_2)(J)/K_2 \quad (7)$$

und folglich:

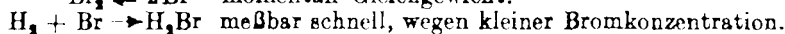
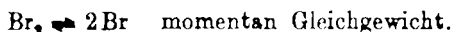
$$-\frac{dC}{dx} = k(H_2J)(J) = \frac{k}{K_2}(H_2)\sqrt{K_1(J_2)}\sqrt{K_1(J_2)} = \frac{kK_1}{K_2}(H_2)(J_2) \quad (8)$$

II. Ordnung, wie H<sub>r</sub>. BODENSTEIN gemessen hat. Daß das H<sub>2</sub>J-Gleichgewicht sich schneller einstellt, als das H<sub>2</sub>Br-Gleichgewicht, kann nicht wundernehmen, da die J-Konzentration größer, der Beständigkeitsunterschied aber zwischen H<sub>2</sub>J und HJ geringer sein wird, als dort, aus chemischen Gründen. Daß Herr HENGLEIN, der vor Kriegsausbruch auf meine Veranlassung hin nach Anlagerung der Halogene an ihre gasförmigen Wasserstoffverbindungen suchte, solche nicht in merklichen Mengen fand, spricht natürlich nicht gegen diese Deutung. Sie ist wichtig, auch weil sie zeigt, daß nicht jeder scheinbar einfachen Aktivierungswärme ein spektrales Absorptionsgebiet nach der kürzlich gegebenen Beziehung  $q_0 = 2.843 \cdot 10^7/\lambda$  zu entsprechen braucht. Im vorliegenden Fall also wäre die wahre Aktivierungswärme des Endvorganges

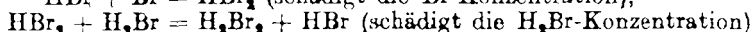
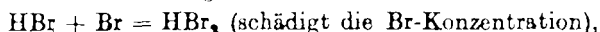
$$44040 - 34000 + x \text{ cal,}$$

wobei  $x$  die Zerfallswärme von H<sub>2</sub>J bedeutet und wegen der großen Zersetzlichkeit doch wohl unter 10000 cal liegen wird. Somit bleibt als wahre Aktivierungswärme für die HJ-Bildung nach der letzten Gleichung rund 10000—20000 cal. Daraus berechnet sich die Empfindlichkeitsgrenze tief im Infrarot, durchaus einleuchtend für die schon bei 200° recht merkbare Reaktion. Und einleuchtender, als die Empfindlichkeit bei 645  $\mu$  im Orange. Unsere Theorie stützt somit eine neue Auffassung, die geeignet ist, die Halogenwasserstoffreaktionen auf einen und denselben Boden zu stellen.

Bei Bromwasserstoff erhielt man:



H<sub>2</sub>Br + Br  $\rightarrow$  2HBr unmeßbar schnell wegen größerer Zerstörbarkeit des H<sub>2</sub>Br. Die Verzögerung des Bruttoverlaufs durch HBr oder J<sub>2</sub> ließe sich durch eine Ablenkung der Reaktion über:



und analog bei J<sub>2</sub> als Verzögerer deuten, aber bei der großen Zahl von Möglichkeiten ist letzterer Gedanke am heutigen, zwar vortrefflichen, aber viel zu kleinen Material noch nicht prüfbar. Die Gesamtaktivierungswärme fand sich für den zweiten Vorgang  $H_2 + Br = H_2Br$  zu rund 45000 cal, was etwa 22000 cal reiner Aktivierungswärme ausmacht, da man die halbe Zerfallswärme des Broms subtrahieren muß. Damit fiel

auch hier die Empfindlichkeit ins Infrarot. In der Tat beginnt die Reaktion schon bei 200° recht merklich.

Bei Chlorwasserstoff wird man zwei verschiedene Deutungen versuchen können. Denn chemisch steht nicht allgemein Brom in der Mitte zwischen Chlor und Jod. Die Oxyde der letzteren sind haltbarer, als die des Broms und ebenso geht es mit mancher anderen Verbindung. Deshalb ist hier ein Zurückfallen auf das Verhalten des Jods an sich nicht unwahrscheinlich. Stufen wir, wie üblich, J, Br, Cl, so werden wir erwarten, daß:

$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$  meßbar schnell wegen hoher Aktivierungswärme.

$\text{H}_2 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cl}$  momentan Gleichgewicht.

$\text{H}_2\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow 2\text{HCl}$  momentan Gleichgewicht.

Die letzten beiden Forderungen sind natürlich nicht streng nötig. Die Erfahrung scheint für diese Erklärung zu sprechen, wie ich schon aus der alten Form meiner Theorie, wo die Integrationskonstante im einzelnen ungedeutet war, im Jahr 1912 entnommen habe. Herr SIEK hat nämlich die HCl-Bildung in der Tat ziemlich unabhängig von der  $\text{H}_2$ -Konzentration gefunden und die Größe der von ihm berechneten Konstanten I. Ordnung führt unmittelbar zu einer Aktivierungswärme von rund 54915 cal. Das fällt sehr schön zwischen die beiden aus dem Chlorspektrum ableitbaren Werte 52000 und 61000 cal. Aber der von Herrn SIEK gemessene Temperaturkoeffizient ist viel zu klein, obwohl keine Wandreaktion vorlag. Auch ist die I. Ordnung nur für den Anfang erfüllt; danach sinken die Konstanten ganz bedeutend, ohne daß sich eine verzögernde HCl-Wirkung hat nachweisen lassen. Bei großer  $\text{Cl}_2$ -Konzentration wird in erreichbarer Zeit aller  $\text{H}_2$  praktisch aufgebraucht. Da eine Vorbehandlung des Chlors mit Schwefelsäure sein Verhalten beeinflusste, indem ein  $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Gemenge dadurch an Reaktionsfähigkeit verlor, und da auch Vorwärmung des Chlors oder Vorbelichtung seine Reaktionsgeschwindigkeit änderte, diesmal hinaufsetzte, so darf man wohl die Reaktion nicht als genügend aufgeklärt ansehen, um aus Herrn SIEKs Angaben Schlüsse zu ziehen.

Senkung der Temperatur dürfte die HJ-Bildung im Sinne der HBr-Bildung, letztere im Sinne der heute beobachteten HCl-Bildung verschieben, Steigerung der Temperatur umgekehrt wirken.

Noch eines Bedenkens sei gedacht, das gegen die ganze Deutung erhoben werden könnte, bei Cl, wie auch noch bei Br und J. Alle 3 Spaltungen bedürften nach unserer Wellenlängenrechnung sichtbaren Lichts, sollen aber trotzdem schon bei 200° merklich, bei Br und J sogar momentan sich einstellen. Da es sich hier aber nur um sehr winzige Spaltungsbeträge handelt und winzige Mengen sichtbaren Lichts, noch nicht nachweisbar, bei dieser Temperatur bereits vorliegen, so ist wohl gegen die Annahme auch von hier aus nichts Bindendes einzuwenden. Zur HCl-Bildung vgl. H. SIEK, *Z. f. phys. Chem.* 61 (1908), 556. Sehr ausgedehnte Untersuchungen werden nötig sein, um hier überall eindeutige Schlüsse ziehen zu können.

#### b) Die Beständigkeit von Zwischenprodukten und der Stoßdauersatz.

Am Beispiel der Nitrosylchloridbildung  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ , einer Gasreaktion III. Ordnung, konnte die Zusammensetzung der Reaktionen III. Ordnung aus einer solchen II. Ordnung und einem überlagerten Zerfallsgleichgewicht aufgezeigt werden:



Sie ist ein Musterbeispiel für die qualitative und quantitative Analyse von Stoffgemischen auf kinetischem Weg, für die kinetische Analyse. Wie man mit ihrer Hilfe die Natur der Stoffe und ihre Konzentrationen bestimmt, soll kurz angedeutet werden. Wir werden noch im folgenden zahlreiche Belege dafür kennen lernen.

Man erhält die kinetische Gleichung:

$$-\frac{dC}{dz} = k \cdot C_{\text{NOCl}_2} \cdot C_{\text{NO}} \quad (11)$$

echte Einzelreaktion, die zu NOCl führt, meßbar.

Da ferner:

$$C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{Cl}_2} \rightleftharpoons K \cdot C_{\text{NOCl}_2} \quad (12)$$

unmeßbar schnell, so wird:

$$-\frac{dC}{dz} = \frac{k}{K} \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{Cl}_2} \quad (13)$$

meßbar. Die Annahme von NOCl<sub>2</sub>, bisher durch keinerlei Schmelzdiagramme u. dgl. stützbar, ist neben der von (NO)<sub>2</sub> die einzig mögliche, um einem Verstoß gegen den Stoßdauersatz auszuweichen, der echte Stöße zu dreien in idealen Gasen praktisch ausschließt. Denn die Form des zeitlichen Verlaufs der Gesamtreaktion ist (bei den bisher angewandten Bedingungen und Chlorüberschuß) glatt die der III. Ordnung. Die Entscheidung, ob NOCl<sub>2</sub> oder (NO)<sub>2</sub> als Zwischenstoff auftritt, muß dadurch erbracht werden, daß man durch extreme Bedingungen diese glatte Ordnung zerstört. D. h. man muß die Erreichung des Gleichgewichts 12 durch Schädigung der Konzentrationen merklich verzögern, beispielsweise durch Verringerung der Cl<sub>2</sub>-Konzentration und Steigerung der NO-Konzentration. So wird man die qualitative Analyse durchführen. Die quantitative wird möglich, wenn man  $k$  und die beiden Geschwindigkeitskonstanten, woraus sich  $K$  aufbaut, berechnen kann. Auch das ist durch Variation der Konzentrations- und Temperaturbedingungen grundsätzlich und wohl in diesem Fall auch praktisch möglich. Man wird so auch den Nachweis führen können, ob NOCl<sub>2</sub> überhaupt im Schmelzdiagramm aufgefunden werden kann oder ob dies, was viel wahrscheinlicher wegen seiner Zersetzlichkeit, nicht der Fall ist.

Es könnte scheinen, daß eine solche kinetische Analyse zwar grundsätzlich möglich, wegen mathematischer Schwierigkeiten oder mangelnder Genauigkeit unserer Meßmethoden aber praktisch erfolglos sei. Letzteres Bedenken wird natürlich je nach dem vorliegenden Fall bestehen bleiben können, und in dieser Hinsicht ist es unsicher, ob man die Bildung von NO<sub>2</sub> und NOBr kinetisch aufspalten kann, bei NOCl aber sind Abweichungen bei NO-Überschuß schon von verschiedener Seite beobachtet in ausreichendem Betrag, um sich rechnerisch verwerten zu lassen. Rühren diese Verzögerungen durch NO-Überschuß wirklich von Verarmung an NOCl<sub>2</sub> und Aufspaltung der Reaktion III. Ordnung, so kann man sogleich zeigen, daß auch die ersterwähnten mathematischen Schwierigkeiten durchaus nicht so groß sind. Freilich darf man nicht immer auf geschlossene Integrationen u. dgl. zielen.

Nehmen wir einstweilen kein simultanes Gleichgewicht NO + Cl<sub>2</sub> = NOCl<sub>2</sub> an.

Sind die Anfangskonzentrationen und die zur Zeit  $z$  durch folgende Tafel gegeben, so erhält man allgemein die beiden folgenden simultanen

Differentialgleichungen, worin  $k_1$  die Bildungs-,  $k_1'$  die Zerfallskonstante von  $\text{NOCl}_2$  und  $k_2$  und  $k_2'$  die entsprechenden Größen für  $\text{NOCl}$  sind.

Zeit 0	Zeit $z$	
$a$	$a - x - y$	$\text{Cl}_2$
$b$	$b - x - 2y$	$\text{NO}$
—	$x$	$\text{NOCl}_2$
—	$2y$	$\text{NOCl}$

$$\text{I. } \frac{dx}{dz} = k_1 \cdot (a - x - y) (b - x - 2y) - k_1' x - k_2 (b - x - 2y) x + 2k_2' y^2, \quad (\text{I})$$

$$\text{II. } \frac{2dy}{dz} = 2k_2 (b - x - 2y) x - 4k_2' y^2. \quad (\text{II})$$

Darin sind die Konstanten außer  $k_2'$  nicht für die molare, sondern für die jeweilige gesamte Reaktionsgeschwindigkeit gedacht, also für eine Reaktion II. Ordnung zweimal so groß als für die molare.

Die Behandlung eines Experiments mittels dieser allgemeinen Formeln würde schon wegen der chemisch analytischen Bestimmung von  $x$  sehr große Schwierigkeiten machen. Die Integration desgleichen. Deshalb gehen wir anders vor und berücksichtigen zuerst, daß  $x$  oft neben  $2y$  klein ist. Wäre dem nicht so, dann müßte bei  $\text{Cl}_2$ -Überschuß, wo doch  $x$  relativ größer sein müßte, als bei  $\text{NO}$ -Überschuß, nicht glatt die III. Reaktionsordnung herauskommen bei chemisch analytischer Vernachlässigung der  $\text{NOCl}_2$ -Menge und die bisherige Rechnung hat doch stets aus der Druckänderung unmittelbar nur auf die  $\text{NOCl}$ -Menge geschlossen,  $\text{NOCl}_2$  aber nie in Rechnung gesetzt und kam trotzdem zu glatten Konstanten III. Ordnung, die auch dem Zahlenbetrag und Temperaturkoeffizienten nach zur Theorie paßten, also wohldefiniert waren.

Wir vernachlässigen daher  $x$  additiv neben  $2y$  und erhalten dann aus II. die Größe

$$\varphi(x) = k_2 x = \frac{\frac{dy}{dz} + 2k_2' y^2}{b - 2y}. \quad (\text{a})$$

Diesen Ausdruck kann man heute ohne weiteres aus einer Messung berechnen. Denn  $b$  ist aus den Anfangsbedingungen des Versuchs jeweils bekannt. Der Betrag von  $y$  wird aus der Druckänderung  $P_0 - P$  erhalten, denn es ist:

$$P_0 - P = y. \quad (\text{b})$$

Er wird gegen  $z$  graphisch aufgetragen und die Kurve ausgeglichen. Tangentenbildung liefert jetzt die Werte  $dy/dz$ . Die Konstante  $k_2'$  ergibt sich aus den heute schon vorliegenden Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{(a - y)(b - 2y)^2}{4y^3}, \quad (\text{c})$$

worin jetzt die  $y$  Gleichgewichtswerte sind und aus der bei normalem trimolekularem Verlauf ( $\text{Cl}_2$ -Überschuß) gemessenen Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die gemäß unseren Anfangsbezeichnungen die Bedeutung hat:

$$2k_2' = K \cdot k; \quad k = \frac{4k_2 k_1}{k_1'} = k \text{ frühere Ansatzform.} \quad \text{Diese Zeitschr. 88 (1914), 294.} \quad (\text{d})$$

Übrigens gilt diese Gleichung nur, wenn in der Tat ein Größenordnungsunterschied in der Einstellung des Gleichgewichts gegenüber der



Folgeraktion besteht. Andernfalls, und dies wird der allgemeinere Fall sein, ist sie zu ersetzen durch:

$$k = \frac{4 k_1}{k_2 + (b - 2y)}; \quad (\text{für } k_1' \gg k_2 (b - 2y) \text{ ident. mit } d). \quad (e)$$

Diese Gleichung erhält man, falls die Gegenreaktion in II verschwindet, aus folgenden 3 Gleichungen, die zeigen, welche verschiedenen Zeitgesetzen dieselbe Reaktion gleichzeitig folgen kann:

$$\frac{2 dy}{dx} = 2 k_2 (b - 2y) x \quad (a)$$

(Gleichung II ohne Gegenreaktion; keine Annahme simultanen Gleichgewichts.)

$$\frac{2 dy}{dx} = 2 k_1 (a - y) (b - 2y) - 2 k_1' x \quad (b)$$

(Gleichung I und II addiert, so daß man erhält  $\frac{d(x+y)}{dx}$ , was praktisch  $= \frac{dy}{dx}$  ist, und dann verdoppelt, ohne simultanes Gleichgewicht.)

$$\frac{2 dy}{dx} = \frac{k}{2} (a - y) (b - 2y)^2 \quad (y)$$

(Gleichung III. Ordnung, empirisch, und für streng konstantes  $k$  aus dem simultanen Gleichgewicht ableitbar.)

$k_2$ , nicht etwa  $2k_2$ , ist durch die Stoßzahl gegeben. Denn ein Stoß liefert 2 Molekeln NOCl; also ist die volle Zunahme von NOCl durch

$$\frac{2 dy}{dx} = 2 k_2 (b - 2y) x$$

gegeben. Ebenso ist die Überlegung hinsichtlich  $k_1$  anzustellen. Es muß also  $k_2'$  durch die bereits verdoppelte Stoßzahl gegeben sein: Die Größe  $k_1$  ist wieder durch die einfache Stoßzahl,  $k_1'$  durch die einfache innermolekulare Stoßzahl gegeben.

Bei tiefen Temperaturen ist das Glied mit  $k_2'$  sehr klein, so daß man es vernachlässigen kann. Bei höheren spielt es erst die Rolle eines Korrektionsglieds, so daß man mit der durch Extrapolation aus der vereinfachten Isochorengleichung

$$\log K = - \frac{Q_0}{4.578 \cdot T} + 1.5 \cdot \log T + \log K_0 \quad (f)$$

abgeleiteten Konstante  $K$  ganz ausreichend genau arbeitet. Bei den höchsten Temperaturen sind die  $K$  unmittelbar gemessen, also wiederum genauer. Zudem hat man dann keine Korrektion auf idealen Gaszustand mehr notwendig und so ist also dies zweite Glied mit  $k_2'$  in allen Fällen ausreichend genau bestimmbar. Denn auch  $k$  läßt sich immer ausreichend genau bestimmen. Bei hohen Temperaturen allerdings nur unter Beziehung der Gegenreaktion, aber diese ist rechnerisch noch auszuwerten, wie wir weiter unten sehen werden, wo ich die Gleichung der NOCl-Bildung mit Gegenreaktion integriert habe.

$x$  hat ein Maximum, denn NOCl<sub>2</sub> entsteht zuerst und verschwindet dann wieder im Lauf des Cl<sub>2</sub>-Verbrauches. Also geht  $k_2 \cdot \frac{dx}{dx}$  irgendwo durch Null am Anfang des Versuchs. Da braucht dann  $x$  neben  $y$  nicht klein zu sein. Setzt man diese Größe

$$k_2 \frac{dx}{dx} = \xi(x) = \frac{d\varphi(x)}{dx} \quad (g)$$

und entnimmt man sie der graphisch aufgetragenen und ausgeglichenen  $\varphi(z)$ -Kurve, so kann man setzen mit I:

$$\xi(z) = f(z) \cdot k_1' - F(z) k_2, \quad (\text{h})$$

worin:

$$f(z) = \frac{k}{4} (a - y) (b - 2y) - \varphi(z) \quad \text{und} \quad F(z) = \varphi(z) (b - 2y). \quad (\text{i, k})$$

Setzt man diese Gleichung für 2 Zeitpunkte der Kurve  $y - z$  an, so wird:

$$\frac{F(x_1) \xi(x_2) - F(x_2) \xi(x_1)}{F(x_1) f(x_2) - F(x_2) f(x_1)} = k_1' \quad (\text{l})$$

und

$$\frac{f(z) k_1' - \xi(z)}{F(z)} = k_2. \quad (\text{m})$$

Zuletzt liefert d:

$$k_1 = \frac{k k_1'}{4 k_2} \quad \text{oder e liefert:} \quad k_1 = \frac{k k_1'}{4 k_2} + \frac{k}{4} (b - 2y). \quad (\text{n})$$

Damit ist man im Besitz aller vier Konstanten  $k_1, k_2, k_1', k_2'$ . Falls man in Gleichung (a) das Glied mit  $k_2'$  vernachlässigen darf, hat man Gleichung (k) nicht nötig; denn es wird dann  $F(z) = \frac{dy}{dz}$ .

Die Berechnung der Aufspaltung ist also durchaus nicht so verwickelt, als man beim Versuch der Integration der Gleichungen (I) und (II) erwarten dürfte.

Aus Vorversuchen mit NO-Überschuß berechneten sich danach für die Temperatur  $T = 286$  die Konstanten:

$$k_1 = 3.5 \cdot 10^{-4}; \quad k_1' = 4 \cdot 10^{-1}; \quad k_2 = 1.3 \cdot 10^{-3}; \quad k_2' = 5.9 \cdot 10^{-11}.$$

Daraus ergibt sich die Bildungswärme von  $\text{NOCl}_2$  aus NO und  $\text{Cl}_2$  zu rund 2500 cal, also so klein, wie noch bei keiner Gasreaktion bekannt, wenn man die Integrationskonstanten mit rund 13 ansetzt. Und diese Wärmetönung wieder liefert schon für  $0^\circ$  einen fast quantitativen Zerfall von  $\text{NOCl}_2$ , ganz, wie in der Rechnung vorauszusetzen war.

Die Aktivierungswärmen und Grenzwellenlängen werden für

$k_1$	20000 cal	$\lambda = 1421 \mu\mu$
$k_1'$	26000 cal	1093
$k_2$	19000 cal	1496
$k_2'$	34470 cal	826

Das liegt alles im Infrarot, ganz dem tiefliegenden Temperaturgebiet entsprechend. Selbstverständlich sind diese Zahlen nur Orientierungswerte, aber sie treffen die Größenordnung sicher. Bei der Unentbehrlichkeit des zweiten Differentialquotienten ( $\xi(z)$ ) kann man von einem nicht besonders für solche Zwecke angestellten und daher auch nicht besonders genauen Versuch keine genaueren Ergebnisse erwarten.  $k_1$  ist auch aus der „Störungsformel“ (e) [S. 177] in guter Übereinstimmung berechnet.

Von besonderem Interesse ist die hohe Zersetzlichkeit des  $\text{NOCl}_2$ , die in der Tat wahrscheinlich macht, daß dieser Stoff wohl nicht im Schmelzdiagramm zu finden ist, noch auf irgendeine andere heute bekannte Weise darzustellen oder auf seine Eigenschaften zu prüfen wäre. Unsere Ansätze aber erlaubten, seine Bildungswärme, seine kinetischen Eigenschaften, seine Stabilität und optische Eigenschaften quantitativ abzuleiten. Das ist das erste Beispiel für die vor Jahren vorausgesagten grundsätzlich nicht rein darstellbaren und doch durch ihre Reaktionsgeschwindigkeit so überaus wichtigen Stoffe.

Die kinetische Analyse der Reaktionen III. Ordnung ist also, wenn auch mühsamer, als sonstige Analysen, doch ohne Bedenken möglich.

Wohl aber hat man naturgemäß möglichst genaue Konstantenwerte nötig. Deshalb müssen wir noch auf die Berechnung der NOCl-Bildung mit Gegenreaktion eingehen und auf die Korrektur auf idealen Gaszustand.

Rechnen wir hier mit halber NO-Konzentration und halber NOCl-Konzentration, also mit den Bezeichnungen wie früher (Z. anorg. Chem. 88, 1. c.), so haben wir die Gleichung:

Zeit 0	Zeit $z$	
$a$	$a - x$	$\text{Cl}_2$
$b$	$b - x$	$\text{NO}/2$
	$x$	$\text{NOCl}/2$

$$\frac{dx}{dz} = k[(a-x)(b-x)^2 - Kx^2], \quad (\alpha)$$

worin  $K = k'/k$  (p)

Wir setzen:

$$x = y + \frac{a + 2b - K}{3}, \quad (\beta)$$

ferner

$$(b^2 + 2ab) - \frac{1}{3}(a + 2b - K)^2 = 3p \quad (\gamma)$$

und

$$(b^2 + 2ab) \frac{(a + 2b - K)}{3} - \frac{2(a + 2b - K)^3}{27} - ab^2 = 2q. \quad (\delta)$$

Da nur reelle Lösungen physikalischen Sinn haben, so erhalten wir für  $q^2 + p^3$  kleiner als Null die Lösungen durch die Substitution:

$$\cos \nu = \frac{-q}{\sqrt{-p^3}} \text{ und } y_1 = 2\sqrt{-p} \cdot \cos \frac{\nu}{3}; y_{2,3} = -2\sqrt{-p} \cdot \cos \left( \frac{\nu}{3} \pm 60^\circ \right) \quad (\epsilon)$$

Setzt man die drei Werte von  $x$ , die man so erhält, zu  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  an und weiter

$$D = (\varphi_1 - \varphi_2)(\varphi_1 - \varphi_3)(\varphi_2 - \varphi_3) \quad (\zeta)$$

so gibt Partialbruchzerlegung:

$$k = \frac{-1}{D(x_2 - x_1)} \left( (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot \ln \frac{x_2 - \varphi_1}{x_1 - \varphi_1} + (\varphi_3 - \varphi_1) \cdot \ln \frac{x_2 - \varphi_2}{x_1 - \varphi_2} + (\varphi_1 - \varphi_2) \cdot \ln \frac{x_2 - \varphi_3}{x_1 - \varphi_3} \right). \quad (\eta)$$

Für  $q^2 + p^3 > 0$  aber erhält man die Lösungen aus der Cardanischen Gleichung, wo

$$u = \sqrt[3]{-q + \sqrt{q^2 + p^3}}; v = \sqrt[3]{-q - \sqrt{q^2 + p^3}}, \text{ zu } u + v = y_1; -\frac{u+v}{2} \pm \frac{i\sqrt{3}}{2}(u-v) = y_{2,3}. \quad (\theta)$$

Daraus erhält man die 3 Werte von  $x$  nach Gl. q. Sie seien mit  $\varphi$  und  $g \pm h$  bezeichnet. Partialbruchzerlegung unter Vermeidung der physikalisch sinnlosen Imaginären liefert die Konstante:

$$k = \frac{-1}{(x_2 - x_1) \left\{ (2g - \varphi)\varphi - (g^2 + h^2) \right\}} \left( \ln \frac{x_1 - \varphi}{x_2 - \varphi} + \frac{1}{2} \ln \frac{(x_1 - g)^2 + h^2}{(x_2 - g)^2 + h^2} + \left( \frac{g - \varphi}{h} \right) \left[ \operatorname{arctg} \left( \frac{x_1 - \varphi}{h} \right) - \operatorname{arctg} \left( \frac{x_2 - \varphi}{h} \right) \right] \right) \quad (\kappa)$$

Gedenken wir kurz der hier nötigen Reduktion auf idealen Gaszustand. Man muß die Konzentrationen nicht allein an Hand des Gasgesetzes berechnen. Denn die so gewonnenen Zahlen sind wegen der ungleichen Abweichungen der einzelnen Reaktionsteilnehmer vom Gasgesetz ungleich entstellt. Man verfährt daher am besten, wie folgt:

Man berechnet zuerst in alter Weise die Partialdrucke an Hand des Gasgesetzes. Dann bedenkt man, daß an Stelle der Gleichung:

$$a - x + 2(b - x) + 2x = P; \quad a + 2b = P_0 \quad (a)$$

gelten müßte für die wahren, nicht idealen Drucke  $P$  und  $P_0$ :

$$(a - x)(1 + a(a - x)) + 2(b - x) + 2x(1 + 2\beta x) = P; \\ a(1 + a\alpha) + 2b = P_0. \quad (\beta)$$

Darin sind die  $\alpha$  und  $\beta$  die (zahlenmäßig negativen) Konstanten  $\alpha$  aus der BERTHELOTSchen Gleichung für  $\text{Cl}_2$  und  $\text{NOCl}$ . Ersteres,  $\alpha = -1.993 \cdot 10^{-6}$ ,  $4\beta = -9.41 \cdot 10^{-6}$  rez. mm Hg für  $0^\circ$ . Die Größe  $\alpha$  in  $P_0$  war bereits danach zu reduzieren, durch Addition von  $\alpha^2 a$ .

Da die Korrektionsglieder klein sind — denn sonst gälte die ganze Formel nicht —, so berechnet man das wahre  $x$ , das in Gleichung  $(\beta)$  vorkommt, indem man zuerst das scheinbare  $x$  nach dem Gasgesetz zu dem unkorrigierten  $P_0 - P$  ermittelt und zu ihm den Betrag:

$$4 \cdot 10^{-6} a x - 11.4 \cdot 10^{-6} x^2 \quad (\gamma)$$

addiert. So erhält man unmittelbar die wahren Beträge der Molzahlen  $a - x$ ,  $b - x$  und  $x$ , ausgedrückt durch die idealen Drucke. Die wahren Drucke erhält man durch Subtraktion von

$$\begin{array}{ll} 2 \cdot 10^{-6} (a - x)^2 & \text{von } a - x, \\ 9.4 \cdot 10^{-6} x^2 & \text{von } x, \end{array}$$

während  $b - x$  unverändert bleibt. Mit diesen Werten kann man dann rechnen wie sonst. Denn nun ist wenigstens analytisch richtig berechnet. Aber man bekommt dann zu große Konstante, weil die Konzentrationen entsprechend den zu schwachen Drucken zu klein erscheinen. In der Tat ist die Stoßzahl zu groß und man dürfte auch mit ihr, wie sie sich aus der Gastheorie ergibt, nicht mehr vergleichen. Sie wird übrigens in noch höherem Maß zu groß, da man zu dem  $\ln$  der so berechneten Konstanten noch jeweils  $4 \cdot 10^{-6} (a - x)$  addieren müßte, wie man an Hand eines Kreisprozesses schließen kann. Um also mit der idealen Stoßzahl zu vergleichen, berechnet man die Geschwindigkeitskonstanten mittels der idealen Drucke (ohne sonstige Korrekturen), die oben angeführt wurden. Letztere werden im großen ganzen größer, die Konstanten also kleiner, wie es sein muß.

Eine Korrektion auf Adsorption kann man zurzeit höchstens empirisch und unsicher anbringen.

War bei der Geschwindigkeitsmessung das Rohrsystem zum Manometer, das Kreuzstück, mit  $\text{NO}$  gefüllt und faßte es ein Volumen  $v$ , während das des Reaktionsgefäßes  $V$  war, so mußte an  $b$  von Zeit zu Zeit eine Korrektion angebracht werden. Sie ergibt sich zu:

$$+ \frac{v}{2V} \cdot \frac{T_r}{T_k} \cdot x.$$

Darin bedeutet  $T_r$  die Temperatur des Reaktionsgefäßes,  $T_k$  die des

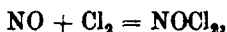
**Kreuzstücks.** Das Temperaturverhältnis ist zwischen 0 und 30° ausreichend gleich 1, wenn die Korrektur klein genug ist. Sie betrug bei unseren Messungen in diesem Fall 0.0108.  $x$  und war bei den WACHENHEIMschen Messungen nur 1/15 davon.

Man erfährt bei Benützung der abgeleiteten Formeln erst a posteriori, ob ihre Voraussetzung, daß  $x$  klein neben  $y$  sei, auch erfüllt ist. Nennen wir  $\text{NOCl}_2$  (bzw.  $(\text{NO})_2$ ) allgemein den Vorstoff bei der Reaktion III. Ordnung. Wir können jetzt die Rechnung noch durchführen für merkliche Mengen an Vorstoff, zunächst ohne Berücksichtigung der Gegenreaktion und ohne Annahme glatter III. Ordnung. Letzteres wäre ohnehin mit der üblichen Berechnung nicht festzustellen, weil diese dann eine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung der Gase mit sich brächte und deshalb die III. Ordnung entstellen würde. Wir rechnen dann, wie folgt. Die Ausgangsgleichungen sind:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x-y)(b-x-2y) - k_1'x - k_2(b-x-2y)x + 2k_2'y^2, \quad (\text{I})$$

$$\frac{dy}{dt} = 2k_2(b-x-2y)x - 4k_2'y^2. \quad (\text{II})$$

Nehmen wir stets praktisch simultanes Gleichgewicht an für:



dann bedeutet dies, daß

$$k_1' \gg k_2(b-x-2y). \quad (\text{III})$$

Andernfalls wäre das Gleichgewicht immer merklich gestört. Dann dürfen wir setzen:

$$\frac{dy}{dx} = 2k_2(a-x-y)(b-x-2y) - 4k_2'y^2. \quad (\text{IV})$$

Bei tiefer Temperatur, so bei Temperaturen unter  $T = 400$  bleibt auch bei allen üblichen Konzentrationen die Gegenreaktion in (II) unmerklich. Die Anfangsstadien der  $\text{NOCl}_2$ -Bildung verlieren wir ohne besondere Maßnahmen, weil sich das Gleichgewicht des Vorstoffs zu schnell einstellt und so haben wir es immer nur mit seinem Verbrauch durch die Folgereaktion zu tun. Sie erzeugt jeweils doppelt so viel Mole  $\text{NOCl}$ , als sie hierzu Mole  $\text{NOCl}_2$  verbraucht.

Jetzt wird gefragt: Wie können wir in einem Gemisch von  $\text{NO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NOCl}_2$  und  $\text{NOCl}$  in jedem Moment auf alle 4 Bestandteile analysieren? Das muß offenbar gelingen durch Kombination von 4 Angaben. Drei haben wir ohnehin: Die Anfangskonzentrationen von  $\text{NO}$  und  $\text{Cl}_2$  und die Druckabnahme, die sich aus der Gleichung ergibt:

$$(a-x-y) + (b-x-2y) + x + 2y = a+b-(x+y) = P_{\text{gemessen}} = P.$$

Da zugleich  $a+b = P_0$ , so wird

$$P_0 - P = x + y = p \quad (\text{VIa})$$

Damit eine Reaktion III. Ordnung ganz glatt nach III. Ordnung geht, muß zwischen der Gleichgewichtseinstellung der Vorstoffbildung und der Verzehrgeschwindigkeit des Vorstoffs ein Größenordnungsunterschied bestehen. Das ist natürlich nie streng der Fall. Daher hat man nie streng in den Gleichungen (I) und (II) unter den zwei ersten Summanden rechts in I. Gleichgewichtsgrößen zu verstehen, sondern streng genommen ist der erste Summand größer. Denn der Vorstoffverbrauch zehrt am zweiten. Und zwar um so mehr, je schneller die Reaktion geht. Denn wegen der Konvergenz aller Reaktionen gleicher Ordnung gegen ungefähr denselben Grenzwert der Schnelligkeit muß sich dann die Ge-

schwindigkeit des Vorstoffverbrauchs mehr steigern, als die seiner Gleichgewichtseinstellung. Man findet daher allgemein aus (I) und (II) die Geschwindigkeit der Kontraktion  $x + y$ , indem man (II) halbiert und zu (I) addiert:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(x+y)}{dx} &= k_1(a-x-y)(b-x-2y) - k_1'x \\ &= k_1(a-v)(b-v-y) - k_1'(v-y) = \frac{dv}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (V)$$

Man findet hier praktisch nur zwei Fälle:

1. Die Menge  $x$  ist immer nur klein gegen  $y$ . Dann ist:

$$\frac{dv}{dx} = k_1(a-y)(b-2y) - k_1'x. \quad (VI)$$

Diese Gleichung muß also zeitlich praktisch denselben Verlauf ergeben, wie eine Reaktion III. Ordnung. Da man nach den Rechnungen S. 176ff. die Konstanten  $k_1$  und  $k_1'$  unabhängig ermitteln kann, so auch  $x$ , indem man einfach wiederum den Differentialquotienten  $\frac{dy}{dx}$  benützt. Bei dieser Rechnungsweise ist, wie oben, kein simultanes Gleichgewicht mehr angenommen. Es kann vielmehr beliebig viel Abweichung davon herrschen.

2. Die Menge  $x$  ist neben  $y$  merklich. Dann ist die Analyse auf  $x$  oder  $y$  auch nicht schwierig, obwohl die Beobachtung zunächst nur  $x + y$ , die Kontraktion liefert. Man erhält:

$$\frac{\frac{dv}{dx} - k_1(a-v)(b-v) + k_1'v}{k_1' - k_1(a-v)} = y \text{ und so auch } x = v - y. \quad (VII)$$

Es ist also auch hier die Analyse auf alle vier Stoffe möglich. In beiden Fällen wird man die  $y$ -Kurve ausgleichen und die  $x$ -Kurve und daraus dann genauere Werte bestimmen. Es ist also stets der Weg zu gehen:

1. Glatte III. Ordnung. Vorstoffmenge verschwindet. Liefert die  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_2$ ,  $k_2'$  und bei ausreichender Genauigkeit die Entscheidung darüber, welcher Vorstoff vorliegt (z. B.  $\text{NOCl}_2$  oder  $(\text{NO})_2$ ).

2. Gestörte III. Ordnung. Vorstoffmenge verschwindet.

3. Gestörte III. Ordnung. Vorstoffmenge merklich.

Es ist übrigens leicht zu erkennen, daß eine Reaktion II. Ordnung mit starker Gegenreaktion der Reaktion III. Ordnung gleichen wird, wenn wir von den Anfangsstadien absehen.

Bei Berücksichtigung der Gegenreaktion mit  $-2k_2'y^2$  erhält man natürlich aus Gleichung (V) einen quadratischen Ausdruck, aber ebenfalls leicht lösbar.

Von besonderem Wert ist es, auf dem eben genannten Weg einfach an Hand der  $(x+y)$ - $s$ -Kurve entscheiden zu können, ob wirklich  $\text{NOCl}_2$  Vorstoff ist. Wäre es statt dessen das Dinitrosyl  $(\text{NO})_2$ , so bekäme man nach (I) und (II) keine Konstanten. Dann hätte man eben nicht mit den Ansätzen I und II zu rechnen, sondern mit folgenden:

$$P_0 - P = x + y = v \quad (IVa')$$

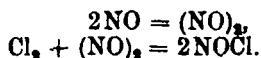
wie sonst.

Zeit 0	Zeit $z$	
$a$	$a - y$	$\text{Cl}_2$
$b$	$b - 2x - 2y$	$\text{NO}$
—	$x$	$(\text{NO})_2$
—	$2y$	$\text{NOCl}$

$$\frac{dx}{dz} = k_1 (b - 2x - 2y)^2 - k_1' x - k_2 (a - y) x + 2k_2' y^2, \quad (I')$$

$$2 \frac{dy}{dz} = 2k_2 (a - y) x - k_2' 4y^2, \quad (II')$$

worin naturgemäß die  $k$  sich jetzt auf die Reaktionen beziehen:



Hier wird die Konstante III. Ordnung zufolge Gleichungen ganz analog mit denen unter (e) S. 177.

$$k = \frac{4k_1}{(a - y) + \frac{k_1'}{k_2}}. \quad (e')$$

D. h. falls Dinitrosyl der Vorstoff ist, muß durch  $\text{Cl}_2$ -Überschuß die nach III. Ordnung berechnete Konstante sinken und somit inkonstant werden im Gegensatz zu  $\text{NOCl}_2$  als Vorstoff, wo es nach (e) umgekehrt war.

Wieder wird

$$x + y = v$$

die Kontraktion, und man erhält bei verschwindender Vorstoffmenge und verschwindendem  $k_2'$ :

$$\frac{dy}{dz} = k_1 (b - 2v)^2 - k_1' x,$$

woraus sich  $x$  ergibt und bei merklicher Vorstoffmenge erhält man ganz dasselbe, bloß mit  $\frac{dv}{dz}$  auf der linken Seite. Bei merklicher Gegenreaktion setzt man  $x = v - y$  und löst die Gleichung, die wieder quadratisch wird, nach  $y$  auf. Die Bestimmung der verschiedenen Konstanten hätte hierbei, beim Dinitrosyl, ähnlich wie beim  $\text{NOCl}_2$  auf S. 176ff. geschildert wurde, zu erfolgen, mutatis mutandis. Es wird vom Einzelfall abhängen, ob die Formeln empfindlich genug sind, um auf Grund der Konstanz der berechneten Zahlen oder ihrer Inkonstanz auf  $\text{NOCl}_2$  oder auf  $(\text{NO})_2$  zu schließen. Grundsätzlich hat man jedenfalls hier einen allgemein gangbaren Weg dazu.

Man hat also die Koeffizienten  $dv/dz$  tunlichst genau zu bestimmen. Das geschieht folgendermaßen:

Man reduziert die sämtlichen Konzentrationen auf ideale Gase und befreit sie tunlichst von methodischen Fehlern. Dann trägt man  $v$  gegen  $\log z$  in Koordinatenpapier, am bequemsten schon in das Papier, dessen eine Achse in gewöhnlicher Weise, dessen andere logarithmisch geteilt ist. Man gleicht darauf die Kurve sorgsam aus und entnimmt aus ihr ausgeglichene, genaue Werte der Konzentrationen, jetzt auf 0.1 der Meßgenauigkeit. An die Kurve, die — nicht in Logarithmenpapier — mit diesen verbesserten Werten erhalten wird, legt man Tangenten. Diese Fragen haben wir experimentell seit geraumer Zeit von verschiedenen Seiten aus in Angriff genommen und werden a. a. O. über die Ergebnisse berichten.

Das grundsätzlich Wichtige ist dabei, daß man aus der Beobachtung von Reaktionen III. Ordnung die Art und die Konzentrationen von Stoffen bestimmen kann, zu deren Ermittlung wegen der Art der Stoffe und der Kleinheit ihrer Konzentrationen keine bisherige Methode der physikalischen Chemie ausreicht. Diese neue kinetische Analyse ist wegen ihrer experimentellen und theoretischen Begründung nur mit der Konzentrations-

bestimmung mittels elektromotorischer Kräfte zu vergleichen und nicht mit den an Empfindlichkeit ab und zu sie erreichenden, rein empirischen sogenannten katalytischen Methoden, deren rationale Begründung noch aussteht.

Analog der NOCl-Bildung verläuft die NOBr-Bildung, die aber durch NOBr<sub>3</sub> und durch die große Zersetzlichkeit dieser Verbindung, wie des NOBr gekennzeichnet ist. Auch hierüber sind eingehende Untersuchungen in Vorbereitung. Die Reaktion geht schneller, als die zu NOCl führende.

Endlich wird die NO-Oxydation, als deren Zwischenstoff wohl Stickstoffhexoxyd NO<sub>3</sub> anzusehen ist, nach demselben Gesetz verlaufen. Sie ist die schnellste von den dreien. Die Untersuchung aller drei auf ihre Einzelheiten wird Jahre dauern, verspricht aber für die Erkenntnis der chemischen Kinetik einen außerordentlichen Gewinn. Einmal wegen der Einfachheit der Fälle und dem Freisein von erheblichen Wandinflüssen. Dann, weil man auf letztere immerhin bei tieferen Temperaturen und vor allem bei NOBr die Untersuchung richten kann. Dann, weil NO allen drei Reaktionen gemeinsam und somit die Unterschiede der beiden Halogene und des Sauerstoffs sehr scharf sich herausheben werden und man die ersteren bei den Halogenwasserstoffen wiederfindet.

Während diese 3 Reaktionen teils bereits mittels der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit bearbeitet worden sind, teils für die Untersuchungen des Herrn BODENSTEIN ihre derartige Bearbeitung noch bevorsteht, können jetzt noch zwei andere Reaktionen, für welche das noch nicht geschehen ist, und die man bisher als Reaktionen III. Ordnung betrachtet hat, mit der neuen Theorie berechnet werden: Die Knallgasvereinigung in Porzellangefäßen und die Bildung von Nickelcarbonyl. Die erstere Reaktion ist, wie ich bereits vor Jahren vermutete, höchst wahrscheinlich II. Ordnung.

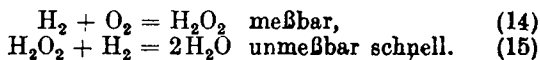
#### c) Die Knallgasvereinigung in Porzellangefäßen.

Gelegentlich der klassischen Arbeiten von Hrn. BODENSTEIN, die an grundsätzlich wichtigen Fällen die experimentelle Kinetik wissenschaftlich begründeten, ist diese Reaktion untersucht worden in einer für die damalige Zeit vorbildlichen Weise.

Die Zahlenergebnisse lieferten, nach III. Ordnung berechnet, leidlich befriedigende Konstante und auch eine spätere Berücksichtigung der für strömende Gase nötigen Abänderungen der Berechnungen machte daran nicht viel aus. Konstante II. Ordnung sind nicht mitgeteilt worden. Die Reaktion war sichtlich sehr stark von der Wand beeinflusst.

Als ich 1912 diese Reaktion mittels meiner damaligen Formeln berechnete, fiel sie in mehrfacher Hinsicht auf.

1. Sie war die einzige Wandreaktion, wobei die damalige Integrationskonstante nicht kleiner als etwa  $10^{35}$  war, sondern um rund 8 Zehnerpotenzen größer. Da ich den Einfluß der Reaktionsordnung auf diese Zahl und die Anwesenheit molekularer Größen in ihr sehr wohl kannte, tauchte die Vermutung auf, es handle sich um eine Reaktion II. Ordnung, etwa nach



2. Die Aktivierungswärmen, die bei der damaligen Theorie sonst stets einen leicht mit der Temperatur steigenden Gang zeigten, waren hier konstant. Auch das wies auf die II. Ordnung.



3. Weitere Bedenken entnahm ich der ENGLERSchen Autoxydationstheorie. Danach war die primäre Reaktion bestimmt durch (14) gegeben. Nach der Auffassung der Reaktionen III. Ordnung aber, wie sie vor Aufstellung des Stoßdauersatzes herrschte, mußte die primäre Reaktion die zwischen 3 Molekeln auf einmal sein.

Trotzdem verschloß ich mich der Tatsache nicht, daß nur das dritte Bedenken ausreichend breite Grundlagen habe und daß die Bewertung von Konstanten, als eine Sache wissenschaftlichen Gefühls, zunächst dem erfahrenen Kenner der Kinetik, Hrn. BODENSTEIN zustehe. Ich suchte daher eine Deutung durch Adsorption für die Abweichung von 8 Zehnerpotenzen zu geben, die ich heute für unzulässig erachten muß, da heute, 6 Jahre später, derartige Adsorptionseinflüsse bei so hohen Temperaturen und so idealen Gasen mir ausgeschlossen erscheinen. Auf Grund meiner eigenen kinetischen Erfahrung und fest begründeten kinetischen Theorie halte ich heute die Knallgasreaktion in Porzellan in der Tat für eine Reaktion II. Ordnung. Bloß auf Grund von Konstantenberechnung, ohne die Anwendung meiner Theorie mit ihren vielseitigen experimentellen Bestätigungen wäre die Anfechtung der III. Ordnung ein müßiges Beginnen.

Für die III. Ordnung sprechen nur die seinerzeit mitgeteilten Konstantenwerte.

Für die II. Ordnung sprechen folgende Erwägungen und Tatsachen.

1. Der Stoßdauersatz. Er fordert, daß bei III. Ordnung der Reaktion die Reaktion (14) momentan genähert zu einem schnell verschieblichen Gleichgewicht führt, worauf die meßbare Folgereaktion



langsam das  $\text{H}_2\text{O}_2$  verzehrt. Eine solche Haltbarkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist ebenso unwahrscheinlich, wie die große Reaktionsfähigkeit von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  im Vergleich zu ihr. Vom Standpunkt des Stoßdauersatzes ist die Knallgasvereinigung als Reaktion III. Ordnung bei den benützten Temperaturen undenkbar. Man sieht an dem Beispiel leicht, welche Bedeutung die ENGLERSche Autoxydationstheorie neben ähnlichen Erwägungen des Hrn. MANCHOT für die Aufstellung des Stoßdauersatzes gehabt hat. Der Satz ist eine Verallgemeinerung davon.

2. Die Zahlwerte der Konstanten II. Ordnung. Ich habe das ganze Material von Hrn. BODENSTEIN (ohne Berücksichtigung der Formeln für strömende Gase, da dies an den Konstanten III. Ordnung nichts Wesentliches ändert) auf II. Ordnung berechnet in ccm/Mol, sec. Sie sind im folgenden zusammengestellt neben den in anderen Einheiten gemessenen und mit  $10^2$  multiplizierten BODENSTEINSchen Konstanten III. Ordnung.

Innerhalb der einzelnen Reihen ist die Konstanz im Durchschnitt ähnlich bei beiden Berechnungsweisen, so daß an sich ein non liquet berechtigt wäre. Auch die Versuche bei  $T = 845$  mit verschiedenen Konzentrationen sprechen nicht dagegen, denn bei  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  erhält man im einen Rohr eine recht gute Übereinstimmung mit  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , im anderen eine sehr schlechte. Überschüsse aber von  $\text{H}_2$  wirkten abnorm auf die Rohrflächen. Die Versuche bei hohen Temperaturen sind wahrscheinlich zum Teil durch die Reaktionswärme entstellt, also mit Vorsicht beizuziehen.

Rohr I.					
$T = 755$		$T = 782$		$T = 833$	
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$
2.31	5.30	11.45	25.7	56.6	185
				36.8	96
2.35	5.57	8.67	21.6	77.6	209
				33.4	88
2.28	5.43	11.45	29.9	63.6	172
				56.1	157
2.66	6.51	7.21	18.4	73.6	235
				65.2	211
2.59	6.36	9.20	24.6	70.1	244
				57.4	194
3.31	8.29	8.75	23.4	34.0	103
				55.5	186
		9.95	25.9	55.6	189
				40.2	138
		9.82	25.0	32.6	118
		10.63	31.6		
		12.0	39.8		
Mittel	2.58	6.24	9.91	26.6	53.9
					175

Rohr I.						
$T = 845$						
$4H_2 + O_2$		$2H_2 + O_2$		$2H_2 + 2O_2$		
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	
157	338	108.7	283	87.6	316	
132.5	285	107.1	288	62.1	203	
144.1	321	90.6	242	71.5	244	
113.0	245	84.8	227	68.3	250	
112.1	247	76.3	283	67.1	238	
92.2	199	74.8	209	62.8	220	
75.1	165	70.6	196	73.2	259	
		83.3	248	61.2	213	
		67.4	207	53.9	200	
		58.9	187	48.9	177	
		55.3	171	42.1	150	
		62.1	207			
		68.1	242			
		60.1	215			
		91.8	324			
Mittel	118.0	257	77.8	236	63.5	225

$T = 911$		$T = 925$	
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$
1031	3110	17210	112800
1066	3300	13190	91800
1065	3540	8910	59900
1374	5150	4010	36300
1128	4590	3167	28200
1004	3960		
982	3840		
Mittel	1093	3900	9300

Rohr II.					
$T = 755$		$T = 782$		$T = 833$	
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$
13.5	3.39	42.0	106	212	568
11.7	2.88	44.4	118	175	477
10.5	2.62	42.5	123	184	504
10.2	2.61	41.1	127	167	458
9.45	2.44	43.5	148	156	426
9.64	2.64	36.5	125	160	467
		36.4	136	178	569
				151	487
				151	509
				158	577
				119	409
				122	420
				169	647
				193	793
				115	461
				177	978
Mittel	10.8	2.76	40.9	126	547
$T = 845$					
$4H_2 + O_2$		$2H_2 + O_2$		$2H_2 + 2O_2$	
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$
422	1570	399.4	1420	1262	2800
426	1590	346.3	950	1283	2850
398	1560	391.6	1200	1174	2660
382	1560	410.3	1190	1174	2700
341	1420	377.7	1170	1182	2690
335	1430	364.3	1190	1167	2710
286	1270	399.6	1310	1075	2510
258	1200	359.3	1270	1067	2540
212	1200	336.8	1170	1010	2440
		344.7	1490	1051	2590
		355.0	2190	970	2580
		351.0	1710		
		385.2	2190		
		314.7	1710		
		286.8	1630		
Mittel	340	1420	362	1450	2630
$T = 873$					
$T = 873$		$T = 911$		$T = 925$	
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$
606	1700	1967	5990	2746	8730
602	1670	2084	6590	2283	7170
514	1620	1859	6070	2373	7710
523	1670	1900	6500	2244	7700
534	1860	1710	6190	1650	6750
543	1880	1795	6800	1967	9480
		1652	6330		
Mittel	554	1730	1852	6350	7940
$T = 943$					
$T = 943$		$T = 962$			
$k_{II}$	$k_{III}$	$k_{II}$	$k_{III}$		
3403	10100	5330	16800		
2463	7790	4790	16300		
2380	8020	4650	16800		
2405	9020	4320	16300		
2321	9080	4240	16100		
2099	9570	3693	15400		
Mittel	2512	9200	4504	16800	

3. Berechnung der Aktivierungswärme liefert für die  $k_{\text{III}}$  rund 58000 cal für Rohr I, 44000 cal für Rohr II, also im Mittel gegen 50000 cal und daraus folgt für  $k_{\text{III}}$  eine kinetische Stoßkonstante von rund  $10^{22}$  statt  $10^{12}$ , also unmöglich groß. Für die  $k_{\text{II}}$  findet man folgende Tafel:

Aktivierungswärmen für $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .					
$T_2 - T_1$	Rohr I	Rohr II	$T_2 - T_1$	Rohr I	Rohr II
962—943	—	54433	833	84778	41816
925	—	34759	782	67909	38753
911	—	29374	755	65981	42209
873	—	38362	911—873	—	49232
845	—	34749	845	65040	38408
833	—	40131	833	58416	46191
782	—	38156	782	50736	40968
755	—	39631	755	52152	44226
943—925	—	15803	873—845	—	24674
911	—	13321	833	—	43548
873	—	34404	782	—	37991
845	—	31412	755	—	42877
833	—	37992	845—833	18903	85570
782	—	36603	782	37877	43312
755	—	40149	755	44294	47765
925—911	255050	14644	833—782	42166	34111
873	—	40337	755	47871	42576
845	95887	34560	782—755	57669	57079

Die Zahlen sind berechnet aus

$$q_0 = \frac{4.573 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \left( \log \frac{k_2}{k_1} - 0.5 \cdot \log \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (17)$$

Das Mittel aus den Zahlen von Rohr II ist **45235** cal, wenn man die Zahlen über  $T = 925$  wegläßt, die offenbar nicht so sicher sind. Mit diesen erhielte man 39226 cal. Das erste Rohr ergibt ohne die Zahlen über  $T = 925$  **47512** cal, mit diesen aber 69649 cal. Nimmt man das Mittel der beiden fetten Zahlen, so erhält man eine wahrscheinliche Zahl:

$$q_0 = \mathbf{46374} \text{ cal.}$$

Danach müssen die Konstanten dargestellt sein durch die Formel:

$$\log \kappa = \log k - \frac{10141}{T} + 0.5 \cdot \log T. \quad (18)$$

wenn man die Additivität der inneren Atomwärmen als ausreichend genau ansieht. Wir setzen die daraus berechneten  $\log \kappa$  in einer Tabelle zusammen:

$T$	$\log \kappa$ I. Rohr	$\log \kappa$ II. Rohr
962	—	12.7036
943	—	12.6668
925	13.4477	12.8037
911	12.6906	12.9196
873	—	12.8893
845	12.3406	12.7473
833	12.4454	12.9233
782	12.5176	(13.1332)
755	12.4044	(13.0262)
Mittel	12.6411	12.8077

(ohne die Klammerwerte)

Im Mittel erhält man somit

$$\kappa = 4.376 \cdot 10^{12} \text{ und } 6.423 \cdot 10^{12}.$$

Daraus berechnet sich der mittlere Durchmesser von  $O_2$  und  $H_2$ -Molekeln zu:

1.46 bzw. 1.77, im Mittel  $1.62 \cdot 10^{-8}$  cm,

also vollkommen im Einklang mit der Erfahrung. Wir berechnen zum Schluß aus unserer Gleichung die Mittelwerte der Konstanten.

Man findet so:

$T$	beobachtet		berechnet
	$k$ I. Rohr	$k$ II. Rohr	$k$ II. Rohr
962	—	4504	4725
943	—	2512	2868
925	9300	2111	1792
911	1093	1852	1203
873	—	554	379
845	63.5	340	156
833	53.9	162	104
782	9.91	40.9	16.3
755	2.58	10.8	5.5

Man kann den Einwand erheben, es gelte die hier benützte Theorie gar nicht für Wandreaktionen. Das trifft aber nur bedingt zu. Wir müssen den Einwand ausführlicher behandeln, weil es von Wichtigkeit ist, seinen Geltungsbereich zu kennen.

### Die Geschwindigkeit von Wandreaktionen

Ist nur bei tiefer Temperatur, starker Adsorption oder großer katalytischer Wirksamkeit der Wandsubstanz und bei gleichzeitig nicht rascher Gasreaktion in Gefäßen der üblichen Größe und Form (Kugel oder Birne von 200—1000 ccm Inhalt) neben dieser stark konkurrenzfähig, so daß sie diese größenordnungsweise übertrifft. Beispiele dafür werden wir im weiteren noch kennen lernen. Wird aber die Adsorption klein und wirkt die Wand chemisch nur wenig ein, wie das meist bei Porzellan der Fall ist, bei tiefen Temperaturen auch bei Quarz, so braucht die Gasreaktion, obwohl noch meßbar, nur schnell genug zu gehen, um mit der Wandreaktion sehr merklich zu wetteifern. Die Diffusion arbeitet nämlich nicht schnell genug in den üblichen Gefäßen, um Verarmung und Anstauung zu verhüten. Das ist bereits an der langsamen Verbrennung des  $H_2$  durch Hrn. HELMER gezeigt worden und findet durch eine neue Untersuchung von Hrn. BHANDARKAR am  $PH_3$  seine neueste Bestätigung. Sobald also eine Reaktion zwischen Gasen in passivem Material, wie Porzellan absolut genommen sich ausreichend schnell abspielt bei kleiner Adsorption darf und muß man merkliche Beteiligung der echten Gasreaktion annehmen. Das aber bedeutet, daß die Zahlwerte und Temperaturkoeffizienten der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, wie auch ihre Reaktionsordnung derjenigen der Gasreaktion nahe kommen. Und zwar so nahe, daß man ohne bedeutende Fehler unsere Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit anwenden darf. Bei großer Ähnlichkeit in der Schnelligkeit von Gas- und Wandreaktion ist ihre rechnerische Trennung überhaupt nicht einigermaßen scharf möglich. Dies schadet aber nicht viel, weil der Veränderlichkeitsbereich von Geschwindigkeitskonstanten so außerordentlich groß ist.

Erfahrungsgemäß hat man kräftige Wandreaktion immer in den folgenden Fällen:

1. Wenn bei der Reaktion ein fester Körper sich abscheidet. Er beschleunigt durch seine Keimwirkung, indem er das Diffusionsgefälle auf den größtmöglichen Wert bringt. Ferner wohl noch durch Adsorption.

Endlich kann er mit dem gasförmigen Reaktionsgut auf anderen Reaktionswegen zum Endprodukt oder zu Nebenprodukten führen. Beispiele sind  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Zersetzung.

2. Wenn bei der Reaktion ein so unvollkommenes Gas vorkommt, daß man mit einer Kondensationshaut von Flüssigkeit rechnen darf. Solche wird man vor allem dann haben, wenn die Temperatur unter der kritischen der Flüssigkeit liegt. Beispiele hierfür sind die langsame Verbrennung von  $\text{H}_2$ , wo  $\text{J}_2$  adsorbiert wird, in sehr geringem Ausmaß die Bildung von  $\text{NOCl}$ , in größerem die von  $\text{NOBr}$ .

3. Anscheinend immer, wenn Wasser bei der Reaktion teilnimmt oder erst gebildet wird. Die Rolle des Wassers ist insofern abnorm, als sie auch bei sehr hohen Temperaturen und in den sonst passivsten Gefäßen, denen aus Porzellan, sich zeigt. Beispiele dafür sind die langsame Verbrennung von  $\text{H}_2$ , von Knallgas.

In allen Fällen hat sich Porzellan als das passivste Material bei hohen Temperaturen erwiesen; bei tiefen ist anscheinend Quarz dem Glas meist vorzuziehen, wenn man Wandreaktionen vermeiden will.

Den Anteil der Wandreaktion neben der Gasreaktion stellt man einwandfrei auf folgenden beiden Wegen fest:

1. Man variiert das Verhältnis Oberfläche zu Volumen beim Reaktionsgefäß, ohne Variation anderer Bedingungen. Falls die Leistung der Diffusion ausreicht, um Entmischungen zu verhüten, also bei nicht allzu großer Schnelligkeit der Wandreaktion — die Gasreaktion kann dabei trotzdem schon merklich sein — ist dann der Anteil der Wandreaktion dem genannten Verhältnis proportional. Wenn aber die Wandreaktion bereits an Schnelligkeit die Diffusion übertrifft, so kommen Entmischungen zustande und die Rechnung versagt alsdann. Das wird namentlich in solchen Bereichen eintreten, wo die absolute Geschwindigkeit der Reaktion bedeutend ist und wo also nach dem schon Gesagten die Gasreaktion auch merklich ist. Hier leistet unsere Theorie gute Dienste.

2. Man berechnet, soweit überhaupt ein leidlich reproduzierbares Gesetz der Reaktionskonstanten besteht, die Konstanten und aus ihrem Temperaturgang die Aktivierungswärmen. Sie fallen bei Teilnahme von Wandreaktion meist mit sinkender Temperatur, so daß daher die Geschwindigkeit selbst nicht in dem Maß mit der Temperatur fällt, als es der Gasreaktion zukäme. Obwohl nämlich die chemische Wandreaktion selbst (Adsorptionsreaktion) denselben Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante hat, wie die Gasreaktion, so sind doch ihre wahren Konzentrationen nur bei hohen Temperaturen denen der Gasreaktion proportional, bei tieferen aber in wachsendem Maß höher. Bei den höchsten Temperaturen also wird die Wandreaktion — immer noch ausreichende Diffusion vorausgesetzt — eine Geschwindigkeit haben, die sich zur Gasreaktion verhält, wie folgt:

1. Die Geschwindigkeitskonstante ist dieselbe.

2. Die Konzentrationen der Wandreaktion sind in geringem Maß größer, als die der Gasreaktion, aber diesen proportional. Der Proportionalitätsfaktor wird über dem kritischen Punkt der anwesenden Gase kaum 1 bis höchstens 2 Zehnerpotenzen überschreiten, so daß bei einer Reaktion III. Ordnung im Extremfall erst eine Beschleunigung auf 10<sup>2</sup>-fache herauskäme, wenn dies der einzige Einfluß wäre. Aber:

3. Der Reaktionsraum der Wandreaktion beträgt bei den üblichen Gefäßgrößen und einer Dicke der Gashaut an der Wand von 10<sup>-3</sup> cm, was bestimmt sehr hoch gegriffen ist, nur rund 7 · 10<sup>-4</sup> von dem der Gas-

reaktion und bei molekularer Adsorptionsschicht nur rund  $10^{-8}$  von dem der Gasreaktion.

Daher wird die Leistung der Wandreaktion hier allerhöchstens das  $7 \cdot 10^2$  fache bis  $10^{-2}$  fache, also im Mittel ungefähr dasselbe ausmachen, wie die der Gasreaktion und so wird es zwischen den beiden zu einem leidlich stationären, d. h. von den Konzentrationen ziemlich unabhängigen Verhältnis kommen, das auch mit der Temperatur sich nur noch unbedeutend ändert. Nur durch Verringerung der Oberfläche wird man bei gleicher Form der Gefäße (am besten Kugelform) die Gasreaktion noch relativ begünstigen können. Man findet für die genannten Verhältnisse bei einem Gefäß von 250 ccm Inhalt, einem Adsorptionsfaktor (Verteilungskoeffizient)  $10^2$  und bei Annahme der maximalen Schichtdicke  $10^{-3}$  cm das Verhältnis Gasreaktion: Wandreaktion für eine

Reaktion I. Ordnung	14,	für 3 Liter	28
„ II. „	0.14	„	0.28
„ III. „	0.0014	„	0.0028

Es ist aber, wie die zugrunde liegenden Zahlen zeigen, wahrscheinlich, daß das Verhältnis meist um rund 2 Zehnerpotenzen größer sein wird. Eine Erhöhung von  $\alpha$  um 10 Zehnerpotenzen, wie die III. Ordnung der Reaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  ergäbe, ist also unmöglich.

Die Überlegungen haben gezeigt, daß man bei großer Schnelligkeit der Reaktionen, bei hohen Temperaturen und vor allem in Porzellangefäßen auch bei nachgewiesener starker Teilnahme von Wandreaktionen mit den Formeln für Gasreaktionen rechnen darf, ohne bei Reaktionen I. Ordnung einen merklichen, bei Reaktionen II. Ordnung einen erheblichen, gegen 1 Zehnerpotenz betragenden Fehler befürchten zu müssen.

Meistens zeigt zudem in diesen Temperaturgebieten eine starke „Streuung“ der Konstanten, daß die Diffusion nicht mehr befriedigend nachkommt und dies beweist wiederum die Nähe der Gasreaktion.

Berechnet man danach Wandreaktionen als Gasreaktionen, so wird man bei Anwendung der richtigen Aktivierungswärme — im allgemeinen dem Grenzwert, zu dem sie mit steigender Temperatur konvergierte — im Gebiet echter Gasreaktion allein oder gleichstehender Gas- und Wandreaktion die richtige kinetische Stoßkonstante  $\alpha$  finden, für Reaktionen I. Ordnung rund  $10^{12}$ , für solche II. Ordnung rund  $5 \cdot 10^{12}$ , für solche III. Ordnung rund  $10^{13}$  Mol/ccm, sec. Beim Übergang aber zu tieferen Temperaturen wird diese Konstante steigen. Ihr Verhältnis zu der der echten Gasreaktion wird unmittelbar das Verhältnis ergeben (Wandreaktion + Gasreaktion):(Gasreaktion), was bei ausreichend langsamer Gasreaktion, also großen Werten des Verhältnisses gleich dem Verhältnis Wandreaktion:Gasreaktion wird. Erst dann auch hat es einen ausreichend definierten Sinn. Denn bei kleineren, der 1 nahestehenden Werten des Verhältnisses läßt sich nicht sagen, wieviel Wandreaktion mit Gasreaktion im (praktisch) temperaturunabhängigen Konkurrenzgleichgewicht steht.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend berechnen wir im folgenden eine Reihe von Reaktionen mittels unserer Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit und vergleichen die Ergebnisse untereinander und mit der Erfahrung. Es wird sich dabei durchgehend eine vortreffliche Übereinstimmung ergeben und eine Bereicherung unserer analytischen Methoden.

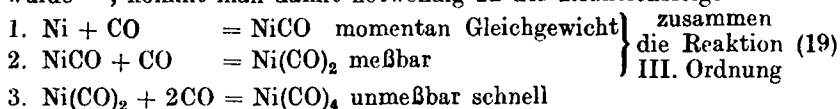
Zuerst berechnen wir den Dampfdruck des Nickels bei Zimmertemperatur aus den Messungen von Hrn. MITTASCH an der Nickelcarbonylbildung.

## Kinetische Berechnung des Nickeldampfdrucks.

Herr MITTASCH hat in einer wertvollen Arbeit (*Z. phys. Chem.* **40**, 1902, 5—87) die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Dampf aus festem Ni und CO gemessen. Die Reaktion war II. Ordnung in bezug auf CO und daher insgesamt als III. Ordnung angesprochen. Danach entstünde primär  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  und dies addiert dann unmeßbar schnell weitere 2CO. Denn  $\text{Ni}(\text{CO})_2$  darzustellen oder sonst nachzuweisen, gelang nicht. Wenn auch das Nickel nicht ganz konstant wirksam war — es ist Pulver neben Blech verwendet worden —, so fielen doch die Konstanten nur um einige 15 vom Hundert auseinander, waren also weitaus definiert genug.

Die vorliegende Reaktion ging rasch; so konnte sie, obwohl vielleicht nur an der Nickelfläche lokalisiert (vgl. w. u.), als Gasreaktion berechnet werden.

Wenden wir zuerst den Stoßdauersatz an. Solange man  $(\text{CO})_2$  nicht annimmt — was übrigens (vgl. oben bei NOCl) nichts Wesentliches ändern würde —, kommt man damit notwendig zu der Reaktionsfolge:



Die beiden ersten Reaktionen liefern analog der NOCl-Bildung die beiden Gleichungen:

$$(\text{NiCO}) = \frac{(\text{Ni}) \cdot (\text{CO})}{K} \quad (20)$$

$$-\frac{dC}{dz} = k \cdot (\text{NiCO}) \cdot (\text{CO}) = \frac{k}{K} \cdot (\text{Ni}) \cdot (\text{CO})^2 = k_{\text{gemessen}} \cdot (\text{CO})^2. \quad (21)$$

Für das erste Gleichgewicht finden wir

$$\log K = -\frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + 1.5 \cdot \log T + \log K_i, \quad (22)$$

indem wir einstweilen annehmen, daß die flüchtigen Nickelverbindungen sich thermisch ähnlich den Metallalkylen verhalten, also praktisch Additivität der inneren Wärmen gebundener Atome aufweisen.

Für die Geschwindigkeit der Additionsreaktion (21) gibt unsere Theorie:

$$\log k = \log k_i + 0.5 \cdot \log T - \frac{q_0}{4.573 \cdot T}. \quad (23)$$

Für die beiden Integrationskonstanten liefert dieselbe Theorie die Werte:

$$\log K_i = -1.617, \quad (24)$$

$$\log k_i = 12.953, \quad (25)$$

falls man die Molekeldurchmesser alle mit  $4 \cdot 10^{-8}$  cm ansetzt.

Für die Konzentration des Nickels hat man die Sättigungskonzentration seines Dampfs nach der CLAUSIUSschen Formel einzusetzen. Wir nehmen einfach:

$$\log (\text{Ni}) = -\frac{S_0}{4.573 \cdot T} + 1.5 \cdot \log T + i. \quad (26)$$

Den Zahlwert von  $i$  ermitteln wir später. Also wird:

$$\log k_{\text{gem.}} = 12.953 + 1.617 + i + 0.5 \log T - \frac{q_0 + Q_0 - S_0}{4.573 \cdot T} \quad (27)$$

Daraus berechnen wir an Hand der gemessenen Temperaturkoeffizienten von  $k_{\text{gem.}}$  zuerst die Summe  $q_0 + Q_0 - S_0$  [Aktivierungswärme (für 21)



+ Zerfallswärme von NiCO — Sublimationswärme von Ni], ganz, wie sonst die Aktivierungswärmen:

$$q_0 + Q_0 - S_0 = \frac{4.573 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \left( \log \frac{k_2}{k_1} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \right). \quad (28)$$

Die Zahlen von Hrn. MITTASCH sind für nachher auf ccm/Mol, sec. umgerechnet durch Multiplikation mit 283880.

Man findet so

$T$	$k$	$q_0 + Q_0 - S_0$	$T_2 - T_1$
273.6	$1.235 \cdot 10^1$	4298.5 cal	293.6 — 283.6
283.6	$2.044 \cdot 10^1$	5948.8	— 273.6
293.6	$2.697 \cdot 10^1$	7488.0	283.6 — 273.6
		Mittel 5912 cal	

Die Inkonzanz der  $q_0 + Q_0 - S_0$  ist nicht an sich abnorm wegen anwesender Wandreaktion, sondern nur deshalb, weil die Beträge mit sinkender Temperatur steigen. Das Umgekehrte wäre bei Beteiligung einer gewöhnlichen Wandreaktion selbstverständlich. Wie aber soll man einen derart starken umgekehrten Gang deuten? Zunächst sind unsere Formeln immerhin nur Näherungsformeln, insoweit, als die Molarwärmeglieder vereinfacht sind. Aber genaue Berücksichtigung dieser Glieder würde zu einem noch stärkeren Gang in den Zahlen führen. Man kann den Gang dadurch beschreiben, daß man den Temperaturkoeffizienten bei tiefen Temperaturen als zu hoch oder bei höheren als zu gering bezeichnet. Ersteres ist schwer, letzteres leicht zu deuten. Wir werden an einem späteren Beispiel dieselbe Erscheinung wiederfinden und damit die Deutung erhärten: Wahrscheinlich ist bei tieferen Temperaturen der daselbst herrschende Nickeldampfdruck vollkommener erreicht, als bei höheren, wo die Reaktion, die ihn verzehrt, bereits zu rasch geht. Vollkommen wird er bei keiner von allen 3 Temperaturen erreicht gewesen sein und daher wird die wahre Zahl weder durch das Mittel 5912, noch durch die höchste gefundene Zahl 7488 cal, sondern durch eine noch höhere gegeben sein, die man auf 9000 cal bis 10000 cal schätzen mag. Man wird zugeben, daß diese Schätzung noch recht nahe ans Experiment anschließt und wir werden beim Kohlenstoff die Berechtigung dieser Schätzung von anderer Seite her erkennen.

Wir wollen jetzt umgekehrt aus der einzigen Angabe des Nickeldampfdrucks, die man besitzt, die chemische Konstante des Nickeldampfes — die wahre wäre aus der wahren Dampfdruckgleichung bestimmbar — genähert berechnen mit der zu (26) analogen Formel für den Dampfdruck:

$$\log p = \frac{-L_0}{4.573 \cdot T} + 2.5 \cdot \log T + C \quad (30)$$

und der v. WARTENBERG-TROUTONschen Gleichung für den Siedepunkt  $T'$

$$L_0 = T' (7.4 \cdot \log T' - 5), \quad (31)$$

worin bereits die aus dem I. Hauptsatz fließende Näherungsformel für die Temperaturabhängigkeit von  $L$  aufgenommen ist:

$$L = L_0 + 5T. \quad (32)$$

Für 2400°, also  $T' = 2673$  gibt Herr O. RUFF und W. MARTIN (Tables ann. de const. et données numer. III. 1914. S. 112) den Wert 20 mm

$\approx 0.026$  Atm. an. Aus dieser Zahl und den Gleichungen (30) und (31) berechnen sich leicht die 3 Unbekannten  $T'$ ,  $L_0$  und  $C$ . Man findet

$$\begin{aligned} T' &= 3443 \quad (t = 3170^\circ, \text{ zu hoch ?}) \\ L_0 &= 72902 \text{ cal,} \\ C &= -4.212. \end{aligned}$$

Also wird  $i$  in Mol/ccm um 1.914 negativer, daher  $i = -6.126$ .

Setzt man dies in (27) ein, so erhält man, je nachdem man für das Gleichgewicht (20)  $s = 1.6$  oder gleich  $4 \cdot 10^{-8}$  cm setzt, die beiden Wertreihen

$T$	$s = 1.6$	$q_0 + Q_0 - S_0$ $s = 4 \cdot 10^{-8}$
293.6	9456	11073 cal
283.6	9281	10834
273.6*	9217	10724
Mittel	9318	10880

Im ersten Fall also hätte die gemessene Konstante nur um rund 1.5, im zweiten Fall um 2.5 Zehnerpotenzen größer zu sein, um die Entstellung des Temperaturkoeffizienten bei der Berechnung von  $i$  unmittelbar aus (27) und dem Höchstwert der Tabelle (29) auszugleichen. Angesichts der ungeheuren Interpolation des Dampfdrucks zwischen  $T = 0$  und  $T = \text{rund } 3500$ , die fast einer Extrapolation auf  $3200^\circ$  gleichkommt, kann man eine solche Übereinstimmung nur als vollständig bezeichnen. Mehr wäre des Zufalls verdächtig. Erwähnt sei noch, daß die Rechnung zugleich das NERNSTsche Theorem enthält, weil die Dampfdruckkonstante  $C$  für festes und flüssiges Nickel gleich angesetzt wurde.

Schätzt man den Siedepunkt des Nickels analog dem des Eisens ( $2450^\circ \text{C}$ ) auf  $T = 2800$ , also rund  $600^\circ$  tiefer, als wir ihn soeben berechneten, so findet man zwar eine wesentlich kleinere und wohl wahrscheinlichere Verdampfungswärme, rund 57400 cal, aber naturgemäß wegen der Gestalt unserer Gleichungen beinahe dieselbe chemische Konstante, auch beinahe dieselbe Summe  $q_0 + Q_0 - S_0$ . Die Summe der Aktivierungswärmen  $q_0 + Q_0$  wird für eine Nickelschmelzwärme von rund 5000 cal (analog der von Pt geschätzt) sich somit auf 72000—84000 cal belaufen, woneben die am Experiment gefundene Unsicherheit von einigen 4000 cal vollkommen in die Fehler fällt.

Zum Schluß noch die Bemerkung, daß alle heute gemessenen Reaktionen III. Ordnung wegen der sehr kleinen Konzentrationen der „Vorstufe“ (hier NiCO und Ni) eine scheinbare „Aktivierungswärme“ recht kleinen Betrags haben,  $-1300$  bis  $+11000$  cal.

Am besten kann man die vortreffliche Übereinstimmung erkennen, wenn man anderseits einmal alle Molekeldurchmesser einfach mit  $10^{-8}$  cm ansetzt und damit aus den Konstanten  $q_0 + Q_0 - S_0$  berechnet. Das ist vielleicht angesichts der Nickelatome und der sehr kleinen CO-Molekel am angebrachten, vollends, wo diese Größen bald im Zähler, bald im Nenner erscheinen.

Man kommt dann anstatt auf 10880 cal auf 7019 cal als Mittel und die Schwankungen sind dazu noch am kleinsten, wie die Tabelle lehrt:

$T$	$q_0 + Q_0 - S_0$ $s = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$
293.6	7031
283.6	7068
273.6	6953

Diese Zahl fällt mit den gefundenen ganz vollkommen zusammen. Man erhält so aus dem für  $s = 10^{-8}$  cm umgeänderten Ausdruck (27) die

Konstante  $i$  zu  $-6.159$ ;  $-6.089$ ;  $-6.102$ , im Mittel  $-6.117$ , woraus  $C = -4.203$  sich ergibt. Dies liefert für den Siedepunkt bei einfacher Auflösung der Gleichungen (30) und (31)

$$T' = 3358,$$

während sich aus dem von Hrn. KAMERLINGH ONNES für  $2400^\circ$  bestimmten Nickeldampfdruck 20 mm berechnet

$$T' = 3443.$$

Die Rechnungen zeigen, daß man durchaus auf die Theorie vertrauen darf. Man sieht aber auch, wie dringend notwendig neue Bestimmungen der Molekeldurchmesser sind und eine genauere Ermittlung des konstanten Zahlenfaktors für die monomolekularen Reaktionen sind. Denn diese Größen bedingen die Breite des heutigen Unsicherheitsintervalls.

Außerdem ist die sehr starke Belastung der wenigen Zahlen des Hrn. MITTASCH nicht zu vergessen, die durchaus nicht mittels Präzisionsmethoden gewonnen sind, schließlich ist der grundsätzlichen Vervollkommenung zu gedenken, deren die vorliegende Theorie in den Molarwärmegliedern noch bedarf. Denn letztere sind grundsätzlich erst genähert berücksichtigt.

Man darf zusammenfassend über die heute bekannten Reaktionen III. Ordnung, die Reaktionen



sagen, daß sie ausnahmslos eine vollkommene Bestätigung des Stoßdaueratzes, also der Zusammengesetztheit dieser Reaktionen erbracht haben und zugleich der für ihre Komponenten erhaltenen theoretischen Ausdrücke.

### c) Binäre Zerfälle.

Sie sind durch ihre Einfachheit das Gegenstück zu den behandelten Übereinanderlagerungen. Sie gehorchen streng dem folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k = 8.72 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{s^2}{s'^2} \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} T^2 \cdot e^{-\frac{q_0}{R \cdot T} - \int \frac{dT}{RT^2} (W_i - W_a)}. \quad (37)$$

Darin sind die  $M$  die Molekulargewichte,  $s$  der mittlere Durchmesser der in der Molekel stoßenden Teile,  $s'$  der Durchmesser ihres Stoßraums. Der Unterschied  $W_i - W_a$  bedeutet die Differenz der inneren Wärmeinhalte inaktiven und aktiven Stoffs. Sie ist bei Zerfall in Molekeln praktisch Null, bei Zerfall in Atome praktisch gleich  $W_i$ , bei Zerfall zum Teil in Atome ist der innere Wärmeinhalt der aktivierten Atome wiederum Null, der der aktivierten Molekeln aber nicht, so daß hier ein mittlerer Fall vorläge. Man kennt jedoch noch kein Beispiel für ihn.

Die Aktivierungswärme ist bei Zerfall in Atome einfach gleich der Zerfallswärme in Atome, andernfalls aber von ihr verschieden. Sie steht zu der gegen Infrarot gelegenen Grenzwellenlänge des Empfindlichkeitsspektrums der Reaktion in der Beziehung:

$$q_0 = \frac{2.843 \cdot 10^7}{\lambda}. \quad (38)$$

Wandreaktionen stören des öfteren bei binären Zerfällen, wie das bereits behandelt ist.

<sup>1</sup> Vgl. Z. f. Elektroch. 1918 (Anm. bei der Korrektur).

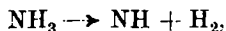
Wir teilen unser Gebiet in zwei Grenzfälle:

**a. Zerfall exothermischer oder schwach endothermischer Stoffe.**

Hier wird die Reaktionswärme, wenn überhaupt erheblich, rasch genug abgeführt werden können, so daß man von dauernd schwarzer Strahlung im System reden kann.

**1. Zerfall von Ammoniakgas.**

Er verläuft in Quarzglas bei 780—880° sehr verwickelt, als Wandreaktion.<sup>1</sup> Auch bei weit höherer Temperatur haben PERMAN und ATKINSON<sup>2</sup> die Reaktion in einer Porzellanbirne untersucht. Erst bei 1060—1111° begann leidlich I. Ordnung sich einzustellen. Bei der höheren dieser beiden Temperaturen war das Gas in rund 20' vollkommen zersetzt. Also ist  $k$  in reziproken Sekunden rund  $10^{-2}$ . Setzt man die Geschwindigkeitskonstante nach unserer Theorie an und nimmt als primären Zerfall die Reaktion an:



so folgt

$$10^{-2} = k = 1.5 \cdot 10^{12} \cdot 1384^2 \cdot 10^{-\frac{q_0}{4.578 \cdot 1384}}, \quad (39)$$

woraus sich berechnet  $q_0 = 129479$ . Daraus folgt, daß außer den für die Molarwärmen maßgebenden infraroten Absorptionsstellen das Ammoniak im ganzen Spektrum durchsichtig sein muß bis zur Wellenlänge ungefähr 219.6  $\mu$ . In der Tat berichten TYNDALL und GARIBALDI<sup>3</sup>, daß Wärmestrahlen stark absorbiert werden und MILLER<sup>4</sup> und W. J. RUSSELL und W. LAPRAIK<sup>5</sup>, daß das Gas das ganze sichtbare und ultraviolette Spektrum durchläßt. Dies bezieht sich natürlich nur auf das Glasultraviolett, das bis 340  $\mu$  reicht. Daß aber in der Tat bei nahe 219.6  $\mu$  eine Absorptionsstelle liegt, folgt aus der Untersuchung des Hrn. WARBURG<sup>6</sup>, wo Licht von der Wellenlänge 214—203  $\mu$  zur Zerstörung des Ammoniaks diente. Man hat also zum mindesten die Übereinstimmung

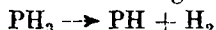
berechnet = 219.6  $\mu$ ,

beobachtet 214—203  $\mu$ .

**2. Zerfall des Phosphins PH<sub>3</sub>.**

Dieser Zerfall ist früher von Hrn. KOOY<sup>7</sup> in Glasgefäßen als Wandreaktion I. Ordnung befunden worden. Hr. DIVOCAR S. BHANDARKAR hat auf meine Veranlassung hin die Reaktion bis zum fast momentanen Verlauf in großen 3 Liter fassenden Porzellankugeln verfolgt. Sie blieb I. Ordnung und wurde, wie a. a. O. nachgewiesen ist, bei den höchsten Temperaturen weitgehend homogene Gasreaktion. Damit war die Berechtigung der oben dargelegten Auffassung vom Verhältnis der Gas- und Wandreaktionen zueinander und zu der Absolutgeschwindigkeit der Vorgänge erwiesen.

Die Reaktion lieferte eine Aktivierungswärme für



<sup>1</sup> M. BODENSTEIN u. F. KRANENDIECK, Nernst Festschrift, S. 99—117, 1912. Halle, W. Knapp.

<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc. London 74 (1904), 110.

<sup>3</sup> Phil. Trans. 152 I (1862), 59—98 und Nuovo Cim. [2] 3 (1870). 231—253.

<sup>4</sup> Phil. Trans. 152, I (1863), 861—887.

<sup>5</sup> Nat. 22 (1880), 368—370.

<sup>6</sup> Berliner Sitzungsber. 1912, 216—225.

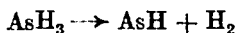
<sup>7</sup> Z. f. phys. Chem. 12 (1893), 155.

von  $q_0 = 86500$  cal. Daraus berechnet sich die Grenze der Absorption zu  $329 \mu\mu$

im Jenaglasviolett.<sup>1</sup> Das Spektrum ist noch nicht untersucht. Es ist nicht zu bezweifeln, daß die Absorption nahe an der vorausgesagten Stelle beginnt, abgesehen von den Absorptionsstreifen im Infrarot, die den Molarwärmen angehören.

### 3. Zerfall des Arsenwasserstoffs $\text{AsH}_3$ .

Dieser Zersetzung, zuerst von VAN'T HOFF und Hrn. COHEN untersucht, wie der von  $\text{SbH}_3$  sind im Institut von Hrn. EMIL FISCHER sorgfältige Arbeiten gewidmet worden auf Anlaß von Hrn. STOCK.<sup>2</sup> Die Reaktion ist im Gebiet größter Schnelligkeit noch nicht gemessen. Sie verläuft bei tieferen Temperaturen, wie die vorigen nach I. Ordnung und als Wandreaktion. Letzteres folgt aus ihrer Abhängigkeit von dem Arsenspiegel, den sie absetzt. Nimmt man wieder den Primärvorgang



an, so berechnet sich aus den beiden Mittelwerten:

$k = 3.64 \cdot 10^{-2}$  für  $T = 577$  und  $k = 3.75$  für  $T = 717$  (in rez. Stunden)

die Aktivierungswärme zu  $q_0 = 33543$  cal. Sie ist aber jedenfalls wegen Wandreaktion viel zu klein. Der Wert für  $T = 717$  muß bereits ein richtigeres  $\kappa$  liefern, als für  $T = 577$ , falls man das wahre  $q_0$  einsetzte. Das beurteilt man am besten, indem man aus Gleichung (37) in der gekürzten Form

$$4.578 \cdot T \log \frac{(1.55 \cdot 10^{12} \cdot T^3)}{k} = q_0 \quad (40)$$

den Zahlwert von  $q_0$  ermittelt. Man findet so, indem man die kleinsten  $k$  ganz vom Anfang der Zersetzung benützt, wo die Arsenspiegelwirkung am kleinsten ist:

$T$	$k(\text{sek.})$	$q_0$
717	$7.0 \cdot 10^{-4}$	69046
577	$2.2 \cdot 10^{-4}$	56388

Da die wahre Konstante der Gasreaktion bestimmt bei  $T = 717$  noch kleiner ist, so folgt, daß das wahre  $q_0$  noch größer sein wird und man mag es auf 70000—75000 cal schätzen.

Dies Beispiel zeigt zum erstenmal, wie man durch Messung und Berechnung einer Wandreaktion mit vollkommener Sicherheit zu einem unteren Grenzwert für die Aktivierungswärme und damit auch zu einem unteren Grenzwert der Haltbarkeits-(Existenz-)Grenze kommt. Wir werden dies Verfahren im weiteren öfter anwenden. Es ist naturgemäß spektral prüfbar. Denn man kommt so zu einem oberen Grenzwert der Wellenlänge des Absorptionsgebiets im Spektrum. Wir finden

$\lambda$  unter  $412 \mu\mu$  für  $q_0 = 69046$  cal,

die Absorption muß daher ins Violett oder Ultraviolett fallen.

<sup>1</sup> Zur Einteilung des Spektrums, vgl. P. LENARD u. C. RAMSAUER, *Heidelberg Ber.* 31 (1910), 35.

<sup>2</sup> E. ECHEANDIA, Inaug.-Dissert. Berlin 1909. Dasselbst auch die frühere Literatur.

4. Zerfall des Antimonwasserstoffs  $\text{SbH}_3$ .

Hierüber liegen die Untersuchungen vor von den Herren STOCK und GUTTMANN<sup>1</sup>, F. GOMOLKA<sup>2</sup>, H. HEYNEMANN<sup>3</sup>, STOCK und BODENSTEIN<sup>4</sup>, P. R. VOIGT<sup>5</sup> und ECHEANDIA.<sup>6</sup>

Die Minima der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, die also der Gasreaktion am wenigsten fernstehende Werte sein müssen, waren folgende:

	$T$	$k$ (Stunden)
ECHEANDIA	278	0.0089
GUTTMANN	288	0.018
	298	0.037
	308	0.084
VOIGT	323	0.232
	348	1.01

Die Reaktion wurde durch den Sb-Spiegel stark beschleunigt und überhaupt erst regelmäßig gestaltet.  $\text{O}_2$  übte auf die Reaktion einen vergiftenden Einfluß, ob auch auf die Gasreaktion, ist nicht bekannt.

Aus den Konstanten bei den Temperaturen 348, 323, 298 berechnet sich

$$q_0 = 12807 \text{ cal} \quad T = 323-298 \\ 11802 \quad 348-323$$

Aus der höchsten Konstante allein aber ergibt sich nach der beim  $\text{AsH}_3$  benützten Gleichung (40):

$$q_0 = 30758 \text{ cal.}$$

Also muß das Antimonwasserstoffgas außer den der Molarwärme angehörigen Infrarotabsorptionsgebieten noch ein Empfindlichkeitsgebiet haben, das bei  $\lambda$  sicher kleiner, als  $924 \mu\mu$ , also wohl noch im Infrarot liegt. Denn von einer Absorption im sichtbaren Spektrum ist nichts bekannt. Sie ist auch angesichts der Farblosigkeit des Gases zwar nicht unmöglich, aber unwahrscheinlich. Einer Absorption im äußersten Rot entspräche  $q_0 = 34000 \text{ cal}$ .

Betrachten wir die 4 Wasserstoffverbindungen der Stickstoffreihe zusammenfassend. Man hat die Tabelle

Stoff	Bildungswärme	Aktivierungswärme	Absorptionsgrenze
$\text{NH}_3$	+ 38400 cal	130000 cal	220 $\mu\mu$
$\text{PH}_3$	- 7000 bis - 11000	86000	330
$\text{AsH}_3$	- (- 127400)? 52000	> 69000	< 412
$\text{SbH}_3$	- 95000 cal	> 31000	< 924

Die Bildungswärmen sind für den Umsatz  $6\text{H}_2 + 2\text{X}_2$  (bzw.  $\text{X}_4$ ) =  $4\text{XH}_3$  angesetzt. Für Ammoniak ist die neue Zahl aus dem HABERschen Institut benützt, für  $\text{PH}_3$  die neue von Hrn. LEMOULT.<sup>7</sup> Er gibt für  $\text{P weiß} + 3\text{H (Gas)} = \text{PH}_3 \text{ (Gas)} - 5800 \text{ cal}$ . Dazu ist die Verdampfungswärme von Phosphor zu addieren, die sich nach der TROUTON-NERNSTschen Regel zu 12222 cal, aus Dampfdruckmessungen zu 14560 cal und nach unmittelbaren Messungen Hrn. DE FORCRANDS zu 16185 cal ergibt. Nimmt man für Zimmertemperatur denselben Betrag der Verdampfungswärme an, so kommt man zur Bildungswärme von  $\text{PH}_3$  von - 7000 bis - 11000 cal bei Zimmertemperatur. Für den Arsenwasserstoff liegt nur eine, wohl unrichtige Zahl OGIERs<sup>8</sup> mit - 36700 cal vor, die auch Hr. VOIGT

<sup>1</sup> Ber. 37 (1904), 901.

<sup>2</sup> Inaug.-Dissert. Berlin 1906.

<sup>3</sup> Inaug.-Dissert. Berlin 1908.

<sup>4</sup> C. R. 145, 374.

<sup>5</sup> Inaug.-Dissert. Berlin 1906.

<sup>6</sup> Ber. 40 (1907), 570.

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> Ann. chim. phys. [5] 20 (1880), 18.

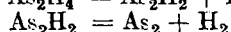
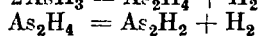
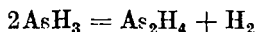
wohl schon mit Recht angezweifelt hat, weil sie sich gar nicht zwischen  $\text{PH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  fügt. Berechnet man nämlich aus der TROUTON-v. WARTENBERGSchen Regel die Verdampfungswärmen von As und Sb, so kommt man an Hand der Siedepunkte  $616^\circ$  und  $1440^\circ$  zu den Zahlen: 19400 cal und 40992 cal. Man erhält also für  $\text{AsH}_3$ -Gas aus den Gasen gebildet die Zahl — 127400 cal. Für  $\text{SbH}_3$  bestimmte Hr. VOIGT die Wärmetönung zu — 33980 cal, woraus mithin — 94928 cal für gasförmige Stoffe folgt. Für  $\text{AsH}_3$  wird man deshalb gegen 15000 cal erwarten müssen bei Entstehung aus festem As und  $\text{H}_2$ -Gas.

Bildungswärmen und Aktivierungswärmen können in der Tabelle nur in sehr losem Zusammenhang stehen, weil sie sich auf ganz verschiedene Dinge beziehen.

Besonders groß muß naturgemäß bei ersteren der Abstand des  $\text{NH}_3$  sein, weil hier nicht Molekeln  $\text{X}_4$  vorliegen. Auffallend aber ist bei den letzteren der große Abstand des  $\text{SbH}_3$ . Freilich darf nicht übersehen werden, daß bei  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  noch kein Nachweis vorliegt, daß die Gasreaktion nach I. Ordnung geht. Wäre doch eine Reaktion des Typus



mit Folgereaktionen, die an die primären Reaktionen, die sehr langsam gehen können



anschlösse, durchaus möglich, und ebenso für  $\text{SbH}_3$ . Trotzdem man somit die Zahlen für beide nicht überlasten darf, so steht doch das eine vollkommen fest:

Wenn der Zerfall von  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  in reiner Gasreaktion überhaupt nach I. Ordnung geht und nicht nach höherer, dann müssen die Aktivierungswärmen über den angegebenen Grenzen liegen. Ob diese Bedingung erfüllt ist, das ist keine Frage nach der Geschwindigkeit der Zerfälle I. Ordnung mehr, sondern eine nach der Geschwindigkeit der Konkurrenten. Die Voraussage der Absorptionsgrenzen ist daher unanfechtbar.

### 5. Zerfall des Nickeltetracarbonyls $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Hr. MITTASCH<sup>1</sup> fand für diese an Nickelflächen nach I. Ordnung verlaufende Wandreaktion die Konstanten (Minuten):

$T$	$k$
343	0.0241
333	0.0104
323	0.00471
313	0.00203

Aus den beiden höchsten Zahlen berechnet sich

$$q_0 = 17729 \text{ cal.}$$

Aus der höchsten Zahl allein aber, nicht aus dem Temperaturkoeffizienten, sondern dem absoluten Betrag — falls man den Molekeldurchmesser mit  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  einsetzt:

$$q_0 = 32105 \text{ cal.}$$

Daraus erhält man die Empfindlichkeitsgrenze im Infrarot zu  $886 \mu$  oder einer noch kleineren Wellenlänge. Denn die wahre Aktivierungswärme

<sup>1</sup> l. c.

wird noch größer sein, weil die wahre Konstante der Gasreaktion kleiner sein muß. Die Bildungswärme des Tetracarbonyls aus festem Nickel und Kohlenoxyd bestimmte Hr. MITTASCH zu 43360 cal, was, auf Nickeldampf bezogen, — 14000 bis — 20000 cal ausmacht. Der Zerfall kann natürlich auch hier bei reiner Gasreaktion möglicherweise nicht nach I. Ordnung laufen, sondern nach höherer, falls diese konkurrenzfähig ist. Das ändert wiederum nichts an dem Mindestwert von  $q_0$  und dem Höchstwert von  $\lambda$ , der daraus vorausgesagt wird.

#### 6. Der Zerfall von Schwefeltrioxyd

ist von den Herren BODENSTEIN und KRANENDIECK<sup>1</sup> mit sehr verwickelten Ergebnissen untersucht worden. Die Zahlen zeigen, daß die Konstante I. Ordnung etwa

$$k = 1.1 \cdot 10^{-4}$$

sein kann für  $T = 1132$ . Daraus berechnet sich mit  $\alpha = 1.5 \cdot 10^{12}$  die Zahl:

$$q_0 = 114340 \text{ cal}$$

als unterer Grenzwert. Das entspricht einer Grenzwellenlänge von:

$$\lambda < 249 \mu\mu \text{ berechnet.}$$

In der Tat fanden die Herren COEHN und BECKER in einer wertvollen Untersuchung<sup>2</sup>, daß die Wellenlänge des  $\text{SO}_3$  zersetzenden Lichts

$$\lambda < 265 \mu\mu \text{ gefunden}$$

liegt. Wiederum eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung und hier wegen der Deutung der thermischen Zersetzung von  $\text{SO}_3$  von besonderem Wert. Wir prüfen noch, welche Aktivierungswärme sich bei Annahme anderer Reaktionsordnung ergibt. Für zweite Ordnung hat man

$$q_0 = 107255 \text{ cal, also } \lambda \text{ unter } 265 \mu\mu.$$

Es bleibt also die Reaktion II. Ordnung danach auch möglich und sie ist vielleicht wahrscheinlicher. Das können wir leicht prüfen mittels unserer Theorie. Aus der Konstante I. Ordnung erhält man mittels des empirischen Temperaturkoeffizienten  $1.56 \alpha = \text{rund } 10^{11.9}$ , während die Konstante II. Ordnung 8 Zehnerpotenzen mehr liefert; ganz, wie die Berechnung der Knallgasvereinigung an Porzellan rund 8 Zehnerpotenzen zu hohes  $\alpha$  ergibt, wenn man sie, wie bisher nach dritter, statt nach II. Ordnung berechnet. Unsere Methode der Bestimmung der Reaktionsordnung aus absoluter Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturkoeffizient hat sich daher wieder bewährt: Wir müssen nach ihr den Vorgang der  $\text{SO}_3$ -Spaltung als I. Ordnung ansehen. Zugleich übrigens zeigt der Betrag 11.9, daß die Reaktion noch erheblich Wandreaktion ist und daß deshalb eine Aufklärung der sonderbaren Verzögerungen durch  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$  auf Grund des bisherigen Materials allein nicht sicher genug möglich ist. Haben wir es also auch voraussichtlich mit einer Reaktion  $\text{SO}_3 = \text{SO} + \text{O}_2$  (oder  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}$  oder sogar  $\text{SO}_3 = \text{S} + \text{O}_3$ ) primär zu tun, so ist es dennoch nicht ausgeschlossen, daß die bei höheren Temperaturen einsetzende Spaltung des Schwefeldioxyds in Trioxyd und Schwefel bereits mitspielt. Auch diese wird, da sie bei etwa 1200° be-

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> A. COEHN, Z. f. Elektrochem. 13 (1907), 545; H. BECKER, Dissert. Göttingen 1908; Z. f. phys. Chem. 70 (1909), 88.



ginnen soll, eine Aktivierungswärme von über 100000 cal haben und muß daher ultravioletttempfindlich sein. In der Tat hat man ja schon längst (TYNDALL, MORRELL u. a.) den  $\text{SO}_2$ -Zerfall im Ultraviolett beobachtet. Ich hoffe, in der nächsten Zeit auf diesem Gebiet thermo- wie photochemisch neue Ergebnisse mitteilen zu können.

### 7. Der Zerfall des Sulfurylchlorids<sup>1</sup>

ist bisher nur mit Kohle als Katalysator als Wandreaktion gemessen worden. Daher die aus dem Temperaturgang berechnete Aktivierungswärme ( $466 - 372 = T_2 - T_1$ )  $q_0 = 6080$  cal

ein um viele Zehnerpotenzen zu kleines  $\alpha$  ergibt. Setzt man aber die Größe der gemessenen Geschwindigkeitskonstante als richtig voraus und berechnet aus ihr die Aktivierungswärme, so erhält man einen unteren Grenzwert für sie mit

$$q_0 = 46608 \text{ cal,}$$

was einer Zersetzlichkeit des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durch Orange  $\lambda = 610 \mu\mu$  gleichkäme. Viel wahrscheinlicher aber ist eine fast doppelt so große Aktivierungswärme, so daß die Empfindlichkeit ins Ultraviolett fiel. Liefert doch eine durch Kohle katalysierte Reaktion jedenfalls nur einen viel zu tief liegenden unteren Grenzwert für  $q_0$ .

### 8. Der Zerfall des Selenwasserstoffs<sup>2</sup>

erlaubt nur aus einer Konstanten bei  $T = 597$ , die durch Zersetzung in Gefäßen ohne Selenüberzug gewonnen ist und das Minimum der so erhaltenen Zahlen darstellt, die Aktivierungswärme zu berechnen mit

$$q_0 = 41200 \text{ cal,}$$

was einer Grenze bei

$$\lambda = 2002 \mu\mu,$$

also tief im Infrarot entspricht. Das ist nicht unwahrscheinlich und dürfte dem wahren Wert nahekommen, denn der Zerfall dürfte doch als Gasreaktion hier spurweise schon merkbar sein im ersten Anfang der Reaktion.

## **β. Zerfall stark endothermischer Stoffe.**

### Der Verlauf der Explosionen.

Schon einige der erwähnten Beispiele würden hierher gehören, wenn sie bei ausreichend hohen Absolutgeschwindigkeiten der Reaktionen untersucht worden wären. Der Zerfall des Phosphins entbindet noch ausreichend wenig Wärme, um sich noch leidlich isotherm messen zu lassen. Dagegen trifft dies für  $\text{AsH}_3$  und  $\text{SbH}_3$  nicht mehr zu. Sie müssen ähnlich der Knallgasvereinigung in Explosion übergehen. Die Aktivierungswärme braucht bei stark exothermischen Reaktionen und um so mehr, je enger gedrängt die Molekeln liegen — bis sterische Hemmnisse die Umlagerung der Molekeln in sich schädigen — nur für eine Molekel aufgebracht zu werden. Denn die hierbei freiwerdende Wärmetönung dient für die nächste Molekel als Aktivierungswärme usw. Das Verhältnis der Wärmetönung zur Aktivierungswärme muß hier in erster Linie die maximal erreichbare Explosionsgeschwindigkeit bestimmen. Strahlung von Molekel zu Molekel wird den Effekt fortpflanzen, der mithin ganz ungeheure Raum-

<sup>1</sup> M. TRAUTZ, *Z. f. Elektrochem.* 21 (1915), 329.

<sup>2</sup> M. BODENSTEIN, *Z. f. phys. Chem.* 29 (1899), 429.

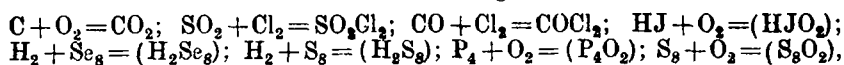
geschwindigkeiten bekommen kann, die nur begrenzt sind durch die Schnelligkeit der innermolekularen Ereignisse. Hier also kommt nicht mehr die Häufigkeit der Ereignisse geschwindigkeitsbestimmend in Betracht. Mit dieser aber allein hat sich unsere Theorie bisher befaßt. Es ist daher jetzt die neue Frage zu behandeln: Wie schnell verläuft eine „dichte“ Reaktion, bei der keine Molekel der räumlich fortschreitenden Reaktionswelle entrinnt? Über diese Frage wird a. a. O. berichtet werden, wo die Theorie der Explosionswelle von diesem neuen Gesichtspunkt behandelt worden ist.

Die Strahlungsüberschüsse bei dieser Selbstaktivierung werden bekanntlich sehr häufig experimentell wahrgenommen, so beim Zerfall von  $N_2H$ ,  $H_2O_2$  u. dgl., als Chemilumineszenz.

#### d) Binäre Additionen.

Die optische Beziehung der Aktivierungswärme läßt hier verschiedene Deutungen zu und so ist ihre Prüfbarkeit hier zweifelhaft, solange man sie nicht an den gemischten Stoffen vornimmt. Hier muß sie natürlich sich bewähren als photochemische Höchstwellenlänge.

Wir behandeln im weiteren die heterogenen Reaktionen:



die anscheinend zum Teil durch chemische Vorgänge bestimmte Geschwindigkeit haben und nicht nur der NERNST-BRUNNERSchen Theorie entsprechende Diffusionsreaktionen sind.

#### 1. Die langsame Verbrennung der Kohle.

Diese Reaktion ist erst bei tiefer Temperatur und langsamem Verlauf untersucht und daselbst als Wandreaktion hinsichtlich  $O_2$  von I. Ordnung mit dem Temperaturkoeffizienten rund 1.5 erkannt worden.<sup>1</sup>

Es besteht wenig Aussicht, diese Reaktion isotherm bei Sättigung des Raums mit C-Dampf sich vollziehen zu lassen, schon allein wegen ihrer starken Exothermie.

Die Konstanten I. Ordnung, bezogen auf  $O_2$ , haben hier naturgemäß die Bedeutung der wahren Konstanten, multipliziert mit der Konzentration des C-Dampfs. Die letztere braucht, wie der ähnliche Fall beim Nickel uns bereits zeigte, nicht dem Sättigungsdampfdruck zu entsprechen, so daß noch Verdampfungsgeschwindigkeiten den Betrag der C-Konzentration beeinflussen (s. w. u.).

#### 2. Die langsame Bildung des Sulfurylchlorids.

Diese Reaktion ist gemessen<sup>2</sup> mit Kohle als Katalysator. Daher wird die wahre Geschwindigkeit weit unter den Zahlen liegen, die ich als rohe Konstante II. Ordnung erhielt.

Es fand sich z. B. für die höchste Temperatur  $T = 465$  rund  $2 \cdot 10^{-4}$ . Während der Temperaturkoeffizient der Konstanten, also auch  $q_0$ , praktisch zu Null herauskommt, selbstverständlich nur wegen der Wandreaktion, berechnet man aus dem genannten  $k$ -Wert nach

$$k = 5.64 \cdot 10^{10} \cdot 16 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{\frac{465 \cdot 185}{64 \cdot 71}} \cdot 10^{-\frac{q_0}{4.578 \cdot 465}} \quad (41)$$

<sup>1</sup> Vgl. FARUP, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 276.

<sup>2</sup> M. TRAUTZ, Z. f. Elektrochem. 21 (1915), 329.

einen Mindestwert von

$$q_0 = 38112 \text{ cal, woraus } \lambda = 746 \mu\mu$$

sich als Höchstwellenlänge ergibt. Es wäre vielleicht zu erwägen, ob allgemein die Absorptionsgrenze eines Stoffes durch Beimischung eines anderen, der chemisch auf ihn wirken kann, nach Rot hin verschoben wird. Man hätte danach in der obigen Wellenlänge oder einer kleineren — denn obige ist nur der oberste mögliche Wert — das Absorptionsgebiet des Chlorgases zu sehen, durch  $\text{SO}_2$ -Beimischung nach den langen Wellen verschoben, also höchstens um rund  $200 \mu\mu$ . Darin läge ein allgemeiner Leitgedanke für die Behandlung der photochemischen Absorption.

Bildet man die Differenz des soeben berechneten  $q_0$  und des oben für den Zerfall bestimmten  $q_0 = 46608 \text{ cal}$ , so erhält man rund  $8500 \text{ cal}$  für die Bildungswärme bei  $T = 0$ , während  $10300 \text{ cal}$  gemessen worden sind. Man darf daraus aber nicht schließen, daß unsere unteren Grenzwerte bereits nahe an den wahren Aktivierungswärmen liegen. Immerhin kann man hier einen interessanten photochemischen Schluß ziehen. Die Empfindlichkeitsgrenze war für

$$\text{Zerfall} < 610 \mu\mu, \quad \text{Bildung} < 746 \mu\mu.$$

Die Bezirke sind also recht benachbart. Es wäre deshalb nicht merkwürdig, daß man bei Bestrahlung von  $\text{SO}_2 - \text{Cl}_2$ -Gemischen nur eine so geringe Schnelligkeit der Reaktion bekommt. Es kann eben im Lichtfeld sowohl bildende, wie zerstörende Strahlung in ähnlicher Menge vorhanden sein, so daß das thermisch praktisch tote Gebilde nicht viel mehr  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bildet, als sich darin zersetzt. Ähnliches wird man finden für alle Stoffe mit schmalen Stabilitätsgebiet.

### 3. Die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffs $\text{HJ} + \text{O}_2$ .

Hr. HELMER<sup>1</sup> verfolgte auf meine Veranlassung hin die Reaktion von  $110^\circ$ , wo sie als Wandreaktion geht, über das Gebiet der Entmischung bis  $230^\circ$ , wo sie mehr und mehr Gasreaktion wird. Hier befriedigt sie leidlich den Ausdruck für II. Ordnung, so daß sich aus  $k = 7.3$  für  $T = 463$  und  $k = 69$  für  $T = 503$  berechnet

$$q_0 = 25493 \text{ cal,}$$

während aus  $k = 69$  allein der Wert

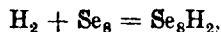
$$q_0 = 29358 \text{ cal}$$

sich ergibt. Die Ähnlichkeit beider Zahlen spricht dafür, daß das wahre  $q_0$  rund  $30000 \text{ cal}$  betragen wird, wie man sieht, wenig unter der Aktivierungswärme freien Jods. Daher das Absorptionsgebiet beginnen muß unterhalb

$$\lambda = 968 \mu\mu.$$

Primär kann  $\text{HJO}_2$  entstehen, das dann schnell weiter reagiert.

4. Die Bildung des Selenwasserstoffs aus den Elementen, von Hrn. BODENSTEIN<sup>2</sup> kinetisch bei einer Temperatur verfolgt, stellt sich als Wandreaktion dar an festem Selen, bezüglich Wasserstoff von erster Ordnung. Wäre die Konstante die der chemischen Addition etwa nach



<sup>1</sup> Heidelb. Akad. Ber. 1914, 4. Abh. und 5. Abh. Abt. A.

<sup>2</sup> Z. f. phys. Chem. 29 (1899), 429.

worauf die weiteren Reaktionen rasch zu  $\text{H}_2\text{Se}$  führen würden, so erhalte man nach unseren Formeln aus dem Höchstwert  $1.1 \cdot 10^{-5}$  für  $T = 597$  die Aktivierungswärme jedenfalls größer, als

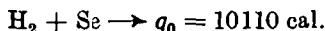
$$q_0 = 40629 \text{ cal,}$$

wobei der Dampfdruck des Selen mit einer bedeutungslosen Extrapolation von den Messungen der Herren PREUNER und BROCKMÜLLER<sup>1</sup> aus zu 0.2 mm angenommen wurde. Das entspricht

$$\lambda < 700 \mu\mu;$$

die Empfindlichkeit liegt im Rot, falls  $q_0$  richtig ist. In der Tat ist Selen bekanntlich rotempfindlich. Indessen wird  $q_0$  noch immer zu klein sein.

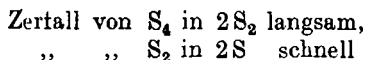
Wir haben die Zerfallsaktivierungswärme zu 14200 cal gefunden für  $\text{H}_2\text{Se}$ , können aber jene Zahl nicht, wie bei  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{COCl}_2$  vergleichen, weil sich hier nicht  $\text{H}_2\text{Se}$  primär bildet. Die Wärmetönung für die Gasreaktion  $\text{H}_2 + \text{Selen} = \text{H}_2\text{Se}$  berechnet sich aus den in der Literatur vorliegenden Zahlen zu dem sehr kleinen Betrag + 4090 cal. Man erhalte daraus und aus den 14200 cal die Aktivierungswärme für



Vielleicht hat die oben berechnete Aktivierungswärme für  $\text{H}_2 + \text{Se}_8$  die Bedeutung zum Teil der Aufspaltungswärme von  $\text{Se}_8$  in Atome. Denn nichts berechtigt uns einstweilen zu der Annahme, die Reaktion gehe der 1. Potenz des Selendampfdrucks proportional. Ich habe diese Rechnungen aber absichtlich in extenso angeführt, um auf die Mehrdeutigkeit solcher Berechnungen hinzuweisen. Sie zeigen nämlich vor allem, welche Faktoren man bei neuen Untersuchungen einzeln bestimmen muß, um einigermaßen eindeutige Schlüsse ziehen zu können.

## 5. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen,

gleichfalls von Hrn. BODENSTEIN in einer berühmten Arbeit<sup>2</sup> untersucht, bietet ähnliche Schwierigkeiten. Es fand sich eine Proportionalität der Geschwindigkeit zur 1. Potenz der  $\text{H}_2$ -Konzentration und zur Wurzel aus der Konzentration des Schwefeldampfes; allerdings fallen die Konstanten bei Abwesenheit flüssigen Schwefels mit der Zeit und vor allem bei hohen  $\text{H}_2$ -Konzentrationen. Dies spricht für eine zu langsame Nachbildung von  $\text{S}_4$  aus  $\text{S}_8$ . Während Hr. BODENSTEIN seinerzeit die Annahme versuchte, den



sich abspielen zu lassen, was man heute, wo man mehr Zerfallswärmen kennt und ihre Beziehung zu den Aktivierungswärmen, nicht mehr annehmen wird, wollen wir es mit folgenden Annahmen versuchen:

1.  $\text{H}_2 + \text{S}_4$  geht meßbar,
2.  $\text{H}_2\text{S}_4$  reagiert mit  $\text{H}_2$  unmeßbar schnell zu  $\text{H}_2\text{S}$ ,
3.  $\text{S}_8$  geht mit merklicher Trägheit in  $\text{S}_4$  über, in dem Maß,

ungefähr, wie dies verbraucht wird.

<sup>1</sup> Z. f. phys. Chem. 29 (1899), 295.

<sup>2</sup> Z. f. phys. Chem. 81 (1912), 129.

Nimmt man fürs erste kein Nachhinken der  $S_4$ -Lieferung an, so hat man die Gleichung:

$$k = \frac{k_{\text{gemessen}}}{\sqrt{K}} \cdot CH_4 \cdot CS_4. \quad (42)$$

Ist fast nur  $S_8$  im Dampf vertreten, so darf man setzen:

$$\sqrt{(CS_{\text{Schwefel}})} = CS_4 : \sqrt{K}, \text{ wo } K = (S_4)^2 : (S_8). \quad (43)$$

Dann liefert die Theorie die beiden Ausdrücke:

$$\log K = -\frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + 1.5 \cdot \log T + i; \quad i = \log \left( \frac{1.546 \cdot 10^{-24}}{s^3} \right) \quad (44, 45)$$

und

$$\log k_{\text{gemessen}} = \log x + 0.5 \cdot T - \frac{q}{4.573 \cdot T} + \frac{i}{2} + 0.75 \cdot \log T - \frac{Q_0/2}{4.573 \cdot T}. \quad (46)$$

Daraus berechnet man folgende Tabelle:

$T_2 - T_1$	$q_0 + Q_0/2$	$T_2 - T_1$	$q_0 + Q_0/2$
629—583	46 006	583—556	21 523
556	32 661	507	22 228
507	28 074	556—507	22 566

Obwohl man nun richtige Messungen des Schwefeldampfdrucks besitzt, so kommt man mit diesen Zahlen durchweg auf ein zu kleines  $x$ , weil eben eine Wandreaktion vorliegt. Das Steigen von  $q_0 + Q_0/2$  scheint aber anzudeuten, daß bei  $T = 629$  die Gasreaktion schon recht nahe ist. Ähnliche Erfahrungen hat man bekanntlich, wie die Arbeiten meiner Schüler zeigen, am  $PH_3$  (BHANDARKAR) und bei  $HJ + O_2$  (HELMER) gemacht. In der Tat findet man für  $T = 629$

$$\begin{aligned} x_{\text{berechnet}} & 4.0 \cdot 10^{12} \text{ Mol/ccm, sec,} \\ x_{\text{gefunden}} & 1.8 \cdot 10^{11} \text{ Mol/ccm, sec,} \end{aligned}$$

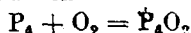
also immerhin recht nahe. Bei wenig höherer Temperatur wird man mit vorwiegend reiner Gasreaktion zu tun haben.

Der wahre Betrag von  $q_0 + Q_0/2$  liegt also bei gegen 50000 cal. Da er keine einfache Größe ist, so kann man ihn optisch heute nicht mit Sicherheit verwerten, obschon man an eine Verallgemeinerung der optischen Deutung in dem Sinn denken muß.

Die vorliegende Reaktion ist wegen des anscheinend beobachtbaren Übergangs von der Wandreaktion zur Gasreaktion von Interesse.

## 6. Die langsame Verbrennung des Phosphors

ist im VAN'T HOFF'schen Laboratorium Gegenstand einer Untersuchung gewesen<sup>1</sup>, die allerdings sehr kurz war. Sauerstoff wurde von festem Phosphor nach I. Ordnung verzehrt, wobei sich eine Abhängigkeit von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors nachweisen ließ. Rechnet man so, als ob der volle Phosphordampfdruck im ganzen Raum geherrscht hätte, und als ob die Gasreaktion



maßgebend gewesen sei, so erhält man aus der Konstante  $4.77 \cdot 10^5$  für  $T = 293$ ,  $s = 4 \cdot 10^{-8}$  cm und den Phosphordampfdruck 0.113 mm die Aktivierungswärme

$$q_0 = 17574 \text{ cal,}$$

oberhalb deren mithin die wahre Aktivierungswärme für diesen Vorgang liegen muß. Künftige Untersuchung verspricht hier wegen der starken Wärmeerzeugung und den großen chemischen Mannigfaltigkeiten nicht viel.

<sup>1</sup> EWAN, Z. f. phys. Chem. 16 (1895), 315; vgl. auch die interessanten Ergebnisse CENTNERSZWEHS.

## 7. Die langsame Verbrennung des Schwefels,

gleichfalls in der genannten Arbeit behandelt, hat später eine sehr schöne Bearbeitung durch die Herren BODENSTEIN und KARO erfahren, die ganz andere Ergebnisse zeitigte. Die Geschwindigkeit war nicht, wie bei der Vereinigung von Selen mit Wasserstoff, der Oberflächengröße des Kondensats proportional, sondern stieg langsamer. Das deutet auf Teilnahme der Gasreaktion und somit darauf, daß insbesondere bei den höheren Temperaturen, wo die Reaktion schneller geht, Verarmung an Schwefeldampf zu befürchten steht, analog der Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , der Oxydation von C u. dgl.

Folgende Tabelle enthält die auf sec reduzierten Konstanten, die Dampfdrucke in mm Hg und die durch die Konzentrationen des Schwefeldampfs dividierten Konstanten:

$T$	$p$	$k$	$k/C$
525	12.7	$1.88 \cdot 10^5$	$4.718 \cdot 10^5$
520	10.4	1.37	4.273
515	8.5	0.99	3.741

Man kann leider bei diesem Beispiel nicht aus den Konstanten selbst die Dampfdrucke berechnen und zwar deshalb, weil man heute noch keine rationelle Formel für den Schwefeldampfdruck hat, wenn auch ohne die Zahlwerte der darin befindlichen Konstanten. Denn die THOUTONSche Regel in ihren verschiedenen Formen versagt hier vollkommen. Sie liefert  $L_0$  rund 15—16000 cal als molare Verdampfungswärme, während die Messung auf 92000 führt für  $S_8$ . Man wird auch nicht erwarten dürfen, daß die bekannte Näherungsformel

$$\log p = -\frac{L_0}{4.578 \cdot T} + 2.5 \log T + C \quad (47)$$

sich hier bewährt. Es ist deshalb einwandfreier, die Richtigkeit unserer Theorie ohne Beiziehung unsicherer anderer Annahmen zu prüfen und dazu berechnen wir aus den  $k/C$  zuerst an Hand des bewährten Ausdrucks:

$$\frac{4.578 \cdot T_2 T_1}{T_2 - T_1} \left( \log \frac{k_2 C_1}{k_1 C_2} - 0.5 \cdot \log \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (48)$$

die Aktivierungswärmen.

Man findet so:

525—520	9982
525—515	11952
520—515	13628

Die Zahlen fallen also mit steigender Temperatur, ein Hinweis auf die mit steigender Temperatur wachsende Verarmung an den benötigten Schwefelmolekeln (obwohl selbstverständlich auch andere Deutungen möglich sind). Wir berechnen daher mit der größten Zahl die kinetische Stoßkonstante aus

$$\log \kappa = \log k + \frac{q_0}{4.578 \cdot T} - 0.5 \cdot \log T \quad (49)$$

und finden die glänzend konstanten Werte:

13.004
13.003
12.990

Also ist  $\kappa$  im Mittel  $9.91 \cdot 10^{12}$ . Daraus erhält man nach der aus unserer Theorie folgenden Gleichung:

$$s = \sqrt{\frac{9.91 \cdot 10^{12}}{5.64 \cdot 10^{28} \cdot 0.187}} = 3.07 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \quad (50)$$

Die Übereinstimmung ist so vortrefflich, daß wir allen Anlaß haben, bei  $T = 515$  Gasreaktion in der Größenordnung der Wandreaktion anzunehmen mit recht geringer Verarmung. Die wahre Aktivierungswärme ist somit nur wenig höher als

$$q_0 = 13600 \text{ cal}$$

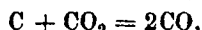
und die Empfindlichkeit beginnt im Spektrum tief im Infrarot bei

$$\lambda = 2090 \mu\mu.$$

Damit ist auch diese Reaktion vollkommen rational gedeutet.

#### e) Umlagerungen.

Zum Schluß berechnen wir noch eine besonders interessante Reaktion



die in einer fast kühnen Weise zum Siedepunkt des Kohlenstoffs führen wird. Die Reaktion gleicht den letzten Beispielen wiederum darin, daß ein kondensierter Stoff mit einem Gas reagiert, wobei er Dampf in den Gasraum entsenden muß und dabei kann infolge des Verbrauchs durch die Reaktion eine mit wachsender Temperatur steigende Verarmung an Dampf des festen Stoffs eintreten.

Die Herren RHEAD und WHEELER<sup>1</sup> haben die Reaktion mit einem schönen Durchströmungsverfahren gemessen, wobei freilich die Verhältnisse wieder in gewisser Hinsicht anders definiert werden. Kohlendioxyd wurde durch ein geschlossenes System hindurchgepumpt, wozu ein Heizofen und ein Manometer eingeschaltet war. Im Ofen lag das mit reiner Kohle beschickte Rohr, worin die Reaktion ablief und das strömende Gas jeweils nur Bruchteile von Sekunden zu verweilen pflegte.

Bei langsamem Strömen und hoher Temperatur erhält man Zahlen, die bei steigender Temperatur viel zu wenig steigen (an der Konstanz der Aktivierungswärme und an anders erhaltenen Konstantenreihen gemessen). Dies weist auf Verarmung hin. Deshalb rechnen wir mit den Zahlen größter Strömungsgeschwindigkeit. In Sekunden hat man so die Konstanten I. Ordnung:

$T$	$k$	$q_0 + L_0$
1373	$1.958 \cdot 10^{-3}$	60298 cal
1328	$7.89 \cdot 10^{-4}$	83870
1273	$2.09 \cdot 10^{-4}$	86088
1223	$4.79 \cdot 10^{-5}$	99197
1173	$7.72 \cdot 10^{-6}$	

Noch immer haben somit die Aktivierungswärmen den Verarmung kennzeichnenden steigenden Gang, aber doch lange nicht so, wie bei langsam strömendem Gas, wo die Zahlen erhalten worden waren:

$T$	$k$	$q_0 + L_0$
1373	$2.762 \cdot 10^{-3}$	38460 cal
1323	$9.80 \cdot 10^{-4}$	74004
1273	$2.94 \cdot 10^{-4}$	90986
1223	$6.28 \cdot 10^{-5}$	104242
1173	$1.10 \cdot 10^{-5}$	

Übrigens sind die Konstanten selbst nicht durchweg konstant. Unterhalb  $1000^\circ$  fallen sie mit der Zeit, darüber steigen sie und zwar um weniger.

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 101 (1912), 846.

Am wenigsten steigen sie bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, wieder im Einklang mit der Verarmungsdeutung. Übrigens hat man dabei nicht nötig, nur eine Verarmung an  $\dot{C}$ -Dampf anzunehmen. Es kann auch eine Verarmung an  $\text{CO}_2$  über der Kohle mitspielen. Immerhin werden wir die Konstanten bei den tiefsten Temperaturen als Näherungswerte ansehen dürfen, vollends, wo einander ähnliche Aktivierungswärmen herauskommen. Sie sind nach den Gleichungen:

$$\log k_{\text{gemessen}} = \log (k \cdot C) = - \frac{(q_0 + L_0)}{4.573 \cdot T} + 2 \cdot \log T + \log x + i \quad (51)$$

berechnet und enthalten die Verdampfungswärme fester Kohle,  $L_0$ . Nehmen wir für diese Summe  $q_0 + L_0$  den runden Wert 100000 cal an, so können wir zunächst folgende thermochemische Erwägung durchführen:

Die Reaktion



ist mit unserer vergleichbar. Aber wir können eine kinetische Rechnung nur dann an Hand unserer Konstanten ausführen, wenn wir über die Molekulargröße des Kohlenstoffdampfes eine Annahme machen. Angesichts der metallartigen Natur des schwarzen Kohlenstoffs und seines überaus hohen Schmelz- und Siedepunkts ist es schon an sich einleuchtend, daß er einatomig verdampft trotz seiner großen Fähigkeit zur Selbstbindung. Aber selbst wenn er daneben noch in größeren Komplexen verdampfte, so wären diese eben wegen der starken Selbstbindung so viel weniger reaktionsfähig, als die freien Atome, daß man doch praktisch fast nur mit den Reaktionen der letzteren zu tun hätte. Es ist somit jetzt die Frage zu lösen, ob die Wechselwirkung freier Atome von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd einer merklichen Aktivierungswärme bedarf. Bisher ist erst eine Umlagerung freier Atome mit Molekeln kinetisch gemessen: die Addition von Bromatomen an  $\text{H}_2$  ist kinetisch noch nicht aufgeklärt, also nicht beizuziehen oder man wird von da aus Beträge von 20000—25000 cal für möglich halten. Wir dürfen es daher hier einstweilen damit versuchen, die freien Atome, ganz wie bei Reaktionen untereinander, als überaus reaktionsfähig anzusehen und damit  $q_0$  für unseren Fall zu vernachlässigen. Deshalb bliebe noch immer der Betrag von einigen 20000 cal für sie frei, wie die Fehlergrenze nun einmal liegt.

Wir deuten somit  $L_0$  als Sublimationswärme der Kohle und berechnen aus ihr den Siedepunkt des Kohlenstoffs nach der v. WARTENBERG-TROUTONschen Regel aus dem Mittelwert  $82350 \text{ cal} = L_0$  mit  $L = L_0 + 5T$  zu

$$T' = 3815, \text{ also } t = 3542^\circ.$$

Das ist vollkommen in der Gegend, wo man bisher den Siedepunkt des Kohlenstoffs gesucht hat. Wir prüfen unser Ergebnis noch weiter, indem wir das gefundene  $L_0$  einsetzen in die Dampfdruckgleichung:

$$\log 1 = - \frac{L_0}{4.573 \cdot T'} + 2.5 \cdot \log T' + C \quad (51)$$

und daraus  $C$  berechnen, die chemische Konstante des Kohlenstoffs im Sinn des NERNSTschen Satzes. Es ergibt sich:

$$C = -4.2324, \quad (52)$$

also ein im Sinn der neueren Quantentheorie der Konstanten und in Betracht der rohen Dampfdrucknäherungsformel gutes Ergebnis, das natürlich recht nahe an die Zahl für Nickeldampf fällt. Man erhält für



Mol/ccm die Zahl  $i = -6.146$ . Daraus berechnen wir endlich zur letzten Prüfung den mittleren Molekeldurchmesser von  $\text{CO}_2$  und C. Zuerst aus (51) den Wert von  $\log \kappa$  zu

$$\log \kappa = 10.343 \text{ im Mittel.}$$

Dieser Wert wäre falsch um rund den Betrag 2, falls die Konstanten der Herren RHEAD und WHEELER die wirkliche Reaktionszeit enthielten. In der Tat aber war dies nicht der Fall. Vielmehr weilte das Gas nach den Angaben der beiden Forscher bei jeder Zirkulation nur Bruchteile von Sekunden im Ofen. War es jeweils 1 Sekunde im Ofen, bei Zirkulationsdauer von 6.5' (Minimum), so hätte man zum obigen  $\log \kappa$  den  $\log (6.5 \cdot 60) = 2.59$  zu addieren. Damit muß man somit nahe an die wahre Reaktionsdauer kommen. Man erhält daher

$$\log \kappa_{\text{wahr}} = 12.93 \text{ als unteren Grenzwert.}$$

Daraus aber ergibt sich nach:

$$s = \sqrt{\frac{\kappa}{5.64 \cdot 10^{28}}} \sqrt{\frac{12 \cdot 44}{56}} = 2.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \quad (55)$$

Das wahre  $\kappa$  und mithin auch der wahre Molekeldurchmesser werden beide noch ein wenig größer sein.

Man kann wohl kaum mehr an Übereinstimmung erwarten.

Deshalb können wir noch den Betrag des Dampfdrucks von festem Kohlenstoff bei  $T = 1373$  berechnen aus (51) und finden

$$p = 4.05 \cdot 10^{-9} \text{ mm Hg}$$

und die Konzentration beträgt  $4.74 \cdot 10^{-14}$  Mol/Liter. Daß dabei Verarmungen auftreten können, leuchtet ein.

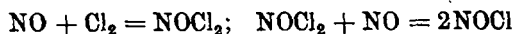
### Zusammenfassung.

Einige wichtige Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

1. Die Existenzgrenzen der Stoffe (im Gegensatz zu den bloßen Stabilitätsgrenzen, die die Thermodynamik angibt) sind durch die Mindest-Aktivierungswärme ihres binären Zerfalls bestimmt, daneben durch den von der Stoffnatur wenig abhängigen Faktor der kinetischen Stoßkonstante.

2. Eine Methode der kinetischen Analyse wird entwickelt, die an Hand unserer Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit Stoffe qualitativ und quantitativ zu bestimmen gestattet, die weder synthetisch rein darstellbar sind, noch bisher durch Schmelzdiagramme oder andere Methoden analytisch zu fassen waren. Das Beispiel dafür ist das Nitrosyldichlorid  $\text{NOCl}_2$ . Im Anschluß daran werden

3. die Formeln entwickelt, die zur Aufspaltung der Reaktionen III. Ordnung in ein Bündel von Reaktionen niederer Ordnung zu benutzen sind. Auf die NO Cl-Bildung bei NO-Überschuß werden die Formeln angewendet, wobei sich die Geschwindigkeitskonstanten aller Teilvorgänge

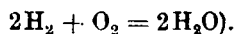


ergeben. Dabei wird die Reaktion III. Ordnung mit Gegenreaktion behandelt und auch der Fall, daß der „Vorstoff“ ( $\text{NOCl}_2$ ) in manometrisch merklicher Menge im Gebilde erscheint, ferner, wie man über die Natur des Vorstoffs [z. B.  $(\text{NO})_2$  oder  $\text{NOCl}_2$ ] entscheidet.

4. Es erweist sich als wahrscheinlich an Hand des Stoßdauersatzes, daß die Wasserbildung in Porzellengefäßen nach II. Ordnung abläuft, nämlich nach



(und nicht, wie es ohne die neue Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit schiene, nach  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$  momentan Gleichgewicht;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$  meßbar schnell  $2\text{H}_2\text{O}$  oder auf einmal



Die neue Deutung erlaubt, im Gegensatz zur alten, richtige Molekeldurchmesser zu berechnen.

5. Eine einheitliche Deutung der Halogenwasserstoffbildung für Cl, Br, J wird entwickelt. Es ist möglich, daß die HJ-Bildung eine pseudobimolekulare Reaktion ist, die in Wirklichkeit in Stufen abläuft. Diese Deutungen sind einstweilen hypothetisch

6. Eine Methode zur Bestimmung der wahren Reaktionsordnung wird entwickelt durch Vereinigung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit mit ihrem Temperaturkoeffizienten. Sie wird an der Knallgasvereinigung, der Nickelcarbonylbildung, dem Schwefeltrioxydzerfall u. a. geprüft unter Bezugnahme auf die Molekeldurchmesser.

7. Eine Methode zur Bestimmung von Molekelkonzentrationen auf kinetischem Weg wird entwickelt, die an Empfindlichkeit den elektromotorischen Methoden gleich steht und zur Ermittlung des Nickeldampfdrucks aus der  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Bildung, zu der des Schwefeldampfdrucks aus der langsamen Verbrennung des Schwefels, zu der des Kohlenstoffdampfdrucks aus der Umlagerung von Kohlendioxyd mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd benützt werden kann und mithin zur Kenntnis der Siedepunkte von Nickel und von Kohlenstoff dienen kann.

Die Verwicklung eines in winziger Konzentration auftretenden Dampfs (z. B. dessen eines wenig flüchtigen festen oder flüssigen Stoffs) in eine Reaktion III. Ordnung oder auch anderer geeigneter Ordnung erlaubt seine Konzentration zu bestimmen. Analog, wie man ihn sonst in eine galvanische Kette verwickelte.

8. Die Bestimmung unterer Grenzwerte für die Aktivierungswärmen an Wandreaktionen wird ausgebaut und führt zu zahlreichen neuen Voraussagen über spektrale Absorptionsgrenzen, indem der größte Teil aller heute gemessenen Wandreaktionen von Gasen mit der neuen Theorie berechnet wird, so u. a. die Zerfälle von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SO}_2$  und zahlreiche Vereinigungen. Die Bedeutung mit der Temperatur fallender Aktivierungswärmen wird, wie immer in Beteiligung der Wandreaktion an sich, die umgekehrt gehender Aktivierungswärmen in Verarmung an der Wand gesucht.

9. Neue Bestätigungen der optischen Bestimmung der Aktivierungswärme bzw. der kinetischen der Grenzwellenlängen des Absorptionsgebiets wurden aufgefunden an

Zerfall von  $\text{NH}_3$ , ber. aus kinetischen Messungen 219.6  $\mu\mu$ ,

„ gef. von Hrn WARBURG 214—203  $\mu\mu$ ,

und am Zerfall von  $\text{SO}_2$ , der von den Herren BODENSTEIN und KRANEN-

DIECK thermochemisch, von den Herren COEHN und BECKER photochemisch untersucht wurde.

Zerfall von  $\text{SO}_3$ , ber. aus kinetischen Messungen  $< 249 \mu$ ,  
(nach BOD. u. KR.)  
,, gef. aus photochem. Messungen  $< 265 \mu$ .  
(COEHN u. BECKER)

Bisher hatte niemand einen Zusammenhang zwischen diesen Zahlen vermutet.

Damit ist eine große Menge neuen Beweismaterials für die Theorie der thermochemischen und photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit erbracht.

*Heidelberg, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, den 15. April 1918.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1918.

---