

### **Max Bodenstein: Gasreaktionen in der chemischen Kinetik.**

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten in d. Besonderen Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft gemeinsam mit d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft am 21. November 1936; eingegangen am 30. November 1936.]

Hochverehrter Herr Präsident, meine sehr verehrten Damen und Herren!

Die hohe Ehre, die die Deutsche Chemische Gesellschaft mir durch die Verleihung der Hofmann-Denkmünze erwiesen hat, ist für mich ebenso wie die ehrenvolle Aufforderung, an dieser Stelle einen zusammenfassenden Vortrag über meine Hauptarbeit zu halten, eine ganz außerordentlich große Freude. Freilich ist eine etwas wehmütige Freude, ist doch die Aufforderung „aus Anlaß meines Scheidens vom Lehramt“ erfolgt. Immerhin hoffe ich, daß dies noch nicht das Ende meiner wissenschaftlichen Tätigkeit zu bedeuten braucht, und daß ich vielleicht auch später noch gelegentlich Ihnen hier von einzelnen Arbeiten werde berichten dürfen.

Daß mein hauptsächliches Arbeitsgebiet die Kinetik der Gasreaktionen war, wissen Sie, und wenn ich mein heutiges Thema „Gasreaktionen in der chemischen Kinetik“ genannt habe, so wiederhole ich damit die Überschrift meiner Habilitationsarbeit, mit der ich vor 37 Jahren in die akademische Laufbahn eintrat. Natürlich war das nicht ganz ausschließlich der Gegenstand meiner Tätigkeit. Einzelne Ausflüge in ferner liegende Gebiete habe ich unternommen, zudem aber sind mit der Geschwindigkeit der Gasreaktionen die sich dabei oft einstellenden Gleichgewichte notwendig verbunden, und so nehmen auch diese in meinen Arbeiten einen breiten Raum ein, teils in unmittelbarem Zusammenhang mit den Geschwindigkeitsmessungen, teils darüber hinaus, wo solche Gleichgewichte gemessen wurden, die sich mit großer Geschwindigkeit einstellen — Schwefeltrioxyd und die verschiedenen Stickstoffoxyde möchte ich hier nennen, besonders aber die Dissoziationsgleichgewichte von Brom und Jod, einmal weil wir bei diesen immerhin nicht ganz einfachen Messungen die Freude hatten, sie später durch die Ermittlung der Wärmetönungen aus den spektroskopischen Daten vortrefflich bestätigt zu sehen, dann aber auch weil mich diese Messungen mit lieben Mitarbeitern verbinden, von denen zwei in Technik und Wissenschaft wohl bekannt geworden sind, die HHrn. Ramstetter und Braune.

Wenn ich nun Ihnen im folgenden über mein Thema berichte, so bitte ich um die Erlaubnis, dem Bericht eine kräftige persönliche Färbung zu geben. Belehrung über die Gesetze der chemischen Kinetik ist es ja schwerlich, was Sie von mir erwarten, die kann man heute in vielen Lehrbüchern und in vielen lehrhaften Vorträgen finden. So möchte ich also auch von meinen

Erlebnissen im Zusammenhang mit dem Thema sprechen, nicht nur vom Thema selbst.

Zur Kinetik der Gasreaktionen bin ich im Grunde sehr gegen meinen Wunsch gekommen. Am Beginn des Sommersemesters 1892 stand ich als junger Student in dem herrlichen großen Arbeitssaal des eben eröffneten neuen chemischen Instituts in Heidelberg, in Erwartung des Meisters Viktor Meyer, der mir eine Doktorarbeit geben wollte. Er kam und sagte: „man behauptet Jodwasserstoff beginne schon bei 180° sich zu zersetzen. Ich glaube, das ist nicht Zersetzung, sondern Oxydation, weil man nicht den Sauerstoff hinreichend ausgeschlossen hat. Füllen Sie einmal Röhrchen mit Jodwasserstoff, nachdem Sie aus ihnen die Luft vorher gründlich mit Wasserstoff verdrängt haben, und dann wollen wir sehen, bei welcher Temperatur der Jodwasserstoff zu zerfallen beginnt.“ Ich war schwer enttäuscht, denn ich hatte erwartet, schön gefärbte und schön krystallisierende neue „Körper“ synthetisieren zu dürfen, und fragte: „Herr Geheimrat, soll das meine Dissertation werden?“ „Fangen Sie nur einmal an, dann wollen wir sehen, es wird schon werden.“

Und es ward, allerdings ganz anders als Meister und Schüler geahnt hatten. Wir fanden eine Zersetzung, die mit der Dauer der Erhitzung stetig zunahm, bei höherer Temperatur schneller als bei niederer, die halt machte bei gewissen, wieder mit steigender Temperatur, wenn auch nur mäßig zunehmenden Zersetzungsgaden. Kurz, wir maßen Geschwindigkeiten und Gleichgewichte und lernten damit Dinge kennen, von denen weder der Lehrer noch der Schüler vorher eine Ahnung gehabt hatte. Freilich fanden wir bei der Arbeit, daß andere davon wußten; wir studierten den „großen Ostwald“, van't Hoffs kleines und dabei so wundervoll inhaltsreiches Büchlein „Études de dynamique chimique“, die beide schon vorlagen, Nernsts Lehrbuch, das damals gerade, sozusagen in nullter Auflage, herauskam als physikalisch-chemische Einleitung von Dammers Handbuch der anorganischen Chemie, und wir wurden vertraut mit einigen Grundbegriffen der physikalischen Chemie, die damals immerhin schon einige eigene Pflegestätten besaß — Ostwalds Leipziger Institut wurde 1887 eröffnet, das neue von van't Hoff in Amsterdam im gleichen Jahr —, die aber dem normalen Chemiker damals völlig fremd war — und die ihm noch lange danach immer etwas unheimlich blieb.

Das mag heute kaum glaublich erscheinen; aber ich brauche, um einen Beleg dafür zu bringen, nur die Frage zu wiederholen, die meiner Dissertation zu Grunde lag: bei welcher Temperatur beginnt Jodwasserstoff sich zu zersetzen? Sie ist vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus gegenstandslos, ihre ohne jeden Versuch zu gebende Antwort ist: bei jeder. Und wenn man ihr einen Sinn geben will durch den Zusatz „mit unter den Bedingungen des Versuchs meßbarer Geschwindigkeit“, so scheidet die Einordnung der Frage in das System der physikalischen Chemie daran, daß damals kein Unterschied gemacht wurde zwischen der Zersetzung des Stickoxyds und etwa der des Chlorwasserstoffs. Beide werden beim Durchströmen eines auf 1200° erhitzten Porzellanrohres erkennbar und wurden daher vom Beobachter, eben von V. Meyer, völlig gleichgestellt, obschon der erste die eben meßbar werdende Geschwindigkeit einer zu völligem Zerfall führenden Umsetzung, der letztere das eben in erkennbarer Weise von völliger Be-

ständigkeit sich entfernende, mit äußerst großer Geschwindigkeit sich einstellende Gleichgewicht darstellt.

Die Beobachtungen am zerfallenden Jodwasserstoff, wie die an der Vereinigung von Jod und Wasserstoff, die ich anschloß, führten zu recht übersichtlichen Ergebnissen — und zum Dr. phil. nat. —, aber sie stimmten nicht ganz zu dem, was die Gesetze der physikalischen Chemie verlangten. Nach einem kurzen Ausflug in die organische Chemie, bei der ich unter Leitung von Carl Liebermann doch noch wenigstens einen neuen Körper darstellen konnte, nach einem Dienstjahr und einem durch allerlei Umstände sehr verkürzten Semester bei Nernst kehrte ich nach Heidelberg und zum Jodwasserstoff zurück. Ich fand, daß die Abweichungen zurückzuführen waren auf unsere Analysenmethode: wir hatten den freigewordenen oder übrig gebliebenen Wasserstoff bestimmt und seine Menge auf die des eingefüllten Jodwasserstoffs oder Wasserstoffs bezogen. Aber ein recht erheblicher Teil des Jodwasserstoffs wurde vom Glas der Gefäße verschluckt, und nur der, der zum Schluß vorhanden war, hätte natürlich in die Gleichgewichtsrechnung eingesetzt werden dürfen. Wurde dem durch eine geeignete Analysenmethode — und durch geeignetes Glasmaterial — Rechnung getragen, so war alles in Ordnung, und die Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff ist damit ein Schulbeispiel, eins der ganz wenigen Schulbeispiele, für Geschwindigkeit und Gleichgewicht einer einfachen Gasreaktion geworden.

Ich fand dann in der Bildung des Schwefelwasserstoffs, des Selenwasserstoffs und des Wassers aus den Elementen drei weitere regelmäßig verlaufende Gasreaktionen, von denen die erste im homogenen Gasraum sich abspielte, die andern beiden dagegen an der Oberfläche des flüssigen Selen bzw. der festen Porzellanwand der Gefäße. Das führte zum Studium der Katalyse an Grenzflächen, für deren Teilvorgänge ich aus Geschwindigkeitsmessungen Aufklärung zu gewinnen versuchte. Noch in Heidelberg machte ich Messungen über die Katalyse des Knallgases an blankem Platin, die dann nach der Übersiedlung in Ostwalds Institut nach Leipzig fortgesetzt wurden; es folgten solche über die Bildung von Schwefeltrioxyd an Platin (Mitarbeiter Colin G. Fink, jetzt Professor an der Columbia-University, New York), von Kohlendioxyd an Porzellan (Mitarbeiter Hans Kühl, jetzt Honorarprofessor der Technischen Hochschule Berlin und erster Fachmann auf dem Gebiet des Zements), ebenso an Quarzglas, endlich solche über den Zerfall von Ammoniak und Schwefeltrioxyd an Quarzglas, und die Diskussion der großenteils sehr gut reproduzierbaren Messungen im Verein mit den Beobachtungen, die von unserem Hrn. Präsidenten am Zerfall des Antimonwasserstoffs, von Bodländer an der Bildung des Schwefeltrioxyds an Kontakten von Arsensäure und Vanadinsäure gemacht waren, zeigten, daß sich diese heterogenen Katalysen scheiden lassen in zwei Klassen, denen uaturgemäß gemeinsam ist, daß die reagierenden Stoffe zunächst zum Ort der Reaktion, der festen Oberfläche, gelangen müssen, und daß sie in einem zweiten Akt dort sich umsetzen, bei denen dann der Unterschied in der relativen Geschwindigkeit dieser beiden Vorgänge besteht. Bei der einen ist der langsame Vorgang dieses Gelangen an den Reaktionsort, eine Diffusion etwa des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch die Haut flüssigen oder adsorbierten Wassers, die die Platinoberfläche überzieht, oder die analoge Wanderung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch adsorbiertes Schwefeltrioxyd an

das Platin, an das Arsenpentoxyd und an das Vanadinpentoxyd. Dieser langsamen Diffusion folgt dann am Katalysator die Umsetzung mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit; was daher die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmt, ist die Diffusion, und da diese für zwei reagierende Stoffe natürlich an sich nicht gleich ist, desjenigen von ihnen, der am langsamsten wandert und daher den Partner am Reaktionsort im Überschuß vorfindet. Das konnte insbesondere an der Schwefeltrioxydbildung in sehr überzeugender Weise dadurch gezeigt werden, daß stets für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses das vorhandene Trioxyd gemäß einer seiner adsorbierten Menge entsprechenden Funktion ein Hemmnis darstellte, und daß andererseits im allgemeinen die Konzentration des langsamer diffundierenden Schwefeldioxyds die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmte, daß dies aber diese Rolle plötzlich und ohne jeden Übergang abtrat an den Sauerstoff in dem Augenblick, wo bei überschüssigem Schwefeldioxyd dessen Diffusionsgeschwindigkeit größer wurde als die des Sauerstoffs.

Dies das Verhalten der einen Gruppe. Die andere wird durch den Zerfall des Antimonwasserstoffs repräsentiert. Hier ist die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges gegeben durch die Menge des an den bereits abgeschiedenen Antimonkryställchen adsorbierten Gases. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich also schnell ein, der chemische Vorgang, der den adsorbierten Antimonwasserstoff spaltet, ist der, dessen Geschwindigkeit man mißt.

Diese Untersuchungen sind wohl die ersten Versuche gewesen, um aus Messungen der Geschwindigkeit solcher heterogenen Katalysen Aufschluß zu erhalten über die einzelnen Teilvorgänge, welche den Gesamtprozeß zusammensetzen. Sie hätten auch Aufschluß geben sollen über die Gründe, welche etwa den Wasserstoff am Platin reaktionsfähiger machen als im Gasraum, über die Kräfte, die diese heterogenen Katalysen hervorrufen. Dazu haben sie nur eine erste und, wie wir heute sagen können, bescheidene Vorarbeit geleistet. Vieles haben dazu später die Kenntnisse beigebracht, die wir über das Wesen der Adsorption Langmuir einerseits und andererseits Volmer verdanken, von denen der erstere zeigte, daß die an der Oberfläche verfügbaren Plätze jeweils nur von einzelnen Molekeln der Adsorbate besetzt sein können, die sich gegenseitig von ihrem Platze verdrängen, und von denen der zweite nachwies, daß dieser Platzwechsel nicht nur von der Oberfläche des Festen in den Gasraum hinein statt hat, sondern auch, und meist viel lebhafter, längs der Oberfläche, auf der die adsorbierten Molekeln in einer wimmelnden Bewegung sich befinden, die genau die eines zweidimensionalen Gases ist. Diese Erkenntnisse waren nötig, um unsere Vorstellungen über das Wesen der heterogenen Katalyse zu vertiefen, weitere mußten herangezogen werden, wie die von der Anordnung der Molekeln in einer vollkommen geordneten festen Oberfläche und in einer, die in diesen Zustand noch nicht gelangt ist, wie die vom Bau der Molekeln der katalysierten Stoffe im Vergleich mit der der katalysierenden Unterlage und schließlich die noch im Werden begriffenen wellenmechanischen Berechnungsmöglichkeiten für die Kräfte, welche die Bausteine der Molekeln zusammenhalten und die, welche die Molekeln auf einander ausüben.

So hat sich das Studium der Oberflächenkatalyse zu einem gewaltigen Wissensgebiet entwickelt, das dauernd in starkem Ausbau begriffen ist. Ich bin leider daran nicht mehr beteiligt, aber ich darf mit Genugtuung sagen, daß einer der ersten Forscher des Gebietes, Hr. Hugh Taylor in Princeton,

in meinem Institut in Hannover in die chemische Kinetik der Gase eingeführt wurde, und daß Hr. Mittasch, der die heterogene Katalyse zu den größten technischen Erfolgen hat führen helfen, der die Wirksamkeit der Mischkatalysatoren entdeckte und der auch zahlreiche ausgezeichnete wissenschaftliche Arbeiten des Oppauer Laboratoriums auf diesem Gebiet angeregt hat, mein erster Doktorand und mein erster „Privatassistent“ gewesen ist.

Von zwei praktisch bedeutsamen Gasreaktionen im heterogenen System möchte ich noch ein paar Worte sagen, die wir aufzuklären versucht haben. Das eine ist der Prozeß der hüttenmännischen Zinkgewinnung, das andere die katalytische Ammoniakverbrennung, die zu Stickoxyd und von da zu Salpetersäure führt.

Im erstgenannten werden aus Zinkoxyd und Kohle in der erhitzten Muffel Zinkdampf und Kohlenoxyd erzeugt. Wir konnten zeigen, daß die naheliegende Vorstellung, daß es sich hier um Gleichgewichte handele, die sich bei den hohen Reaktionstemperaturen schnell einstellen, nicht zutrifft. Der Versuch, die bei verschiedenen Drucken für das Eintreten der Reaktion nötigen Temperaturen miteinander und mit diesen Drucken in thermodynamische Beziehung zu setzen, ergab hoffnungslose Unmöglichkeit. Was also für das Einsetzen der Reaktion in der Zinkmuffel maßgebend ist, ist die für den praktischen Betrieb hinreichend groß werdende Geschwindigkeit der Umsetzung, die erst bei Temperaturen erreicht wird, die wesentlich höher liegen, als dem Gleichgewicht beim herrschenden Druck entspricht. Wir konnten dann weiter zeigen, daß die Umsetzung tatsächlich nicht, wie das die Bruttogleichung angibt, zwischen fester Kohle und festem Erz statthat, sondern daß das letztere sich zunächst mit Kohlenoxyd zu Zinkdampf und Kohlendioxyd umsetzt, und daß dieses dann durch die Kohle wieder zu Monoxyd reduziert wird. Die bei verschiedenen Kohlesorten verschiedene Geschwindigkeit dieses letzten Vorgangs bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses.

Die zweite technisch wichtige Reaktion ist wieder eine heterogene Katalyse, die Verbrennung des Ammoniaks zu Stickoxyd.

Die Reaktion, die, vor vielen Jahrzehnten einmal beobachtet, um 1904 von Wilhelm Ostwald aus ihrem Dornröschenschlaf erweckt, in ihrer technischen Bedeutung erkannt und in die Technik verpflanzt wurde, ist insofern sehr eigenartig, als nicht, wie bei praktisch allen anderen Prozessen, die Ausgangsstoffe allmählich in die Endstoffe übergehen, so daß nach kurzer Zeit ein kleiner, nach längerer ein größerer Bruchteil umgesetzt ist. Es ist bei ihr vielmehr unter den Bedingungen, die für ihre Anwendung überhaupt in Frage kommen, stets das ganze Ammoniak verschwunden, und die Änderungen von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Gaszusammensetzung kommen nur insofern zur Geltung, als bald mehr, bald weniger des erwünschten Produkts, Stickoxyd, im Verhältnis zum unerwünschten, Stickstoff oder auch Stickoxydul, entsteht. Sie hat also sozusagen keine „Geschwindigkeit“, und kinetische Messungen konnten zu einer Deutung nur insofern herangezogen werden, als wir aus der Verschiebung, welche die Stickoxyd-Ausbeute mit dem Ammoniakgehalt der Ausgangsgase zeigte, den Schluß ableiten konnten, daß ein Zwischenprodukt sich verteilt, indem es mit weiterem Sauerstoff reagierend schließlich zu Stickoxyd wird, mit weiterem Ammoniak zu Stickstoff. Als dies Zwischenprodukt hatten mein Mitarbeiter Andrussow und ich das Nitroxyl,  $\text{HNO}$ , angenommen, von

anderer Seite war das Imid NH vorgeschlagen worden, das, wie ich fand, in der gleichen Weise reagieren kann; auch die Bildung von Stickoxydul ließ sich mit beiden Zwischenstoffen leicht verstehen, aber eine Entscheidung war so nicht möglich: die Kinetik versagte hier.

Wir haben — unter Mitarbeit der HHrn. Büttner und Krauss — dann die Frage in ganz anderer Weise gelöst: Bei sehr niedrigen Drucken ließen wir Gemische von Ammoniak und Sauerstoff gegen ein elektrisch geheiztes Platinblech strömen in einem mit flüssiger Luft gekühltem Gefäß. Es gelang so, die Primärprodukte des Prozesses unmittelbar nach ihrer Entstehung an der Gefäßwand auszufrieren. Es waren Hydroxylamin und salpetrige Säure, und aus diesen Beobachtungen — die in noch nicht veröffentlichten Arbeiten in der letzten Zeit sehr vertieft und erweitert wurden — läßt sich eine Reaktionsfolge ableiten, die nicht nur die einzelnen Phasen des Vorganges, sondern auch den Ort, an dem sie sich abspielen (Katalysator-Oberfläche oder Gasraum), mit Sicherheit anzugeben erlaubt.

Kehren wir nach dem Ausflug in das Gebiet der Umsetzungen in heterogenen Systemen zu reinen Gasreaktionen zurück. Es war sehr naheliegend, nachdem die Untersuchungen am Jodwasserstoff klare und einfache Ergebnisse geliefert hatten, das Gleiche am Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff zu versuchen. Der Bromwasserstoff wurde noch in Leipzig in Angriff genommen, und ich hatte mich dabei der Mitarbeit eines sehr tüchtigen und außerordentlich gewissenhaften jungen Mannes zu erfreuen, des Hrn. S. C. Lind, der jetzt Professor an der Universität von Minnesota in Minneapolis ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren sehr bestimmt, aber sie waren ganz und gar nicht wie die beim Jodwasserstoff. Dort bildete sich das Reaktionsprodukt in einer ganz einfachen bimolekularen Reaktion, jede der beiden Komponenten Jod und Wasserstoff ging mit seiner Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Hier tat das nur der Wasserstoff mit der ersten Potenz; Brom erschien nur mit der Quadratwurzel aus der seinen. Der gebildete Bromwasserstoff zeigte eine hemmende Wirkung, die Hemmung wurde schwächer, wenn viel Brom zugegen war. Alles in einer immer noch sehr einfachen Gleichung ausdrückbar, aber bis auf die  $\sqrt{[\text{Br}_2]}$ , die auf maßgebende Wirksamkeit der Bromatome deutete, unverständlich — wenigstens uns damals unverständlich. Ich will auf diese Arbeit, die, nachdem ihre Deutung später gelungen, eine erhebliche Bedeutung für unsere Erkenntnis gewonnen hat, nachher noch einmal zurückkommen.

Neben dem Bromwasserstoff wurde die Untersuchung der Bildung von Chlorwasserstoff aus seinen Elementen in Angriff genommen. Hier war zu erwarten, daß die Umsetzung im Licht wertvolle Ergebnisse liefern würde, wenn auch sicher war, daß die nicht leicht zu gewinnen sein würden. Denn das Thema war schon viel bearbeitet worden, und die Ergebnisse der Arbeiten waren sehr wenig klar. Klassisch waren schon damals die Untersuchungen von Bunsen und Roscoe aus den Jahren 1855—1857. Die Autoren hatten ein Instrument gesucht, mit dem die Intensität des Lichts leicht zu messen sei, ein „Aktinometer“. Sie glaubten, in der schon bei schwacher Belichtung stattfindenden Vereinigung von Chlor und Wasserstoff eine geeignete Unterlage zu einem solchen gefunden zu haben, und bauten einen eleganten kleinen Apparat, um sehr kleine Fortschritte dieser Reaktion zu messen. Den benutzten sie natürlich zunächst, um zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen er als Aktinometer verwendbar sei, d. h. sie untersuchten, ob bei

gegebener Lichtstärke die Reaktion in ihm sich reproduzierbar vollzog, ob dazu bestimmte Vorbehandlung der Gase, bestimmte Verhältnisse der beiden Komponenten der Mischung nötig war und dergl. mehr: sie führten eine Messung der Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter Variation aller möglichen Bedingungen aus.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren in vielem sehr eigenartig. Zunächst begann die Umsetzung mit der beginnenden Belichtung niemals unmittelbar, sondern sie blieb im Anfang vollkommen aus und lief dann erst allmählich an, um sich schließlich auf einer konstanten Höhe zu halten, die bei sorgfältigstem Arbeiten reproduzierbar war. Wurde der Apparat nach einer Dunkelpause von neuem belichtet, so trat wieder dieses „Induktionsstadium“ auf, kürzer als beim ersten Mal, aber niemals ganz wegbleibend. Wurden nichtäquivalente Mengen beider Gase verwandt, so sank in allen Fällen die Geschwindigkeit, gleichgültig ob Chlor oder Wasserstoff im Überschuß war; wurde die Tiefe der durchstrahlten Schicht geändert, so gab das auch nicht einfache Verhältnisse für die sich damit ändernde Geschwindigkeit; ein Zusatz von Sauerstoff setzte die Geschwindigkeit stark herab — kurz es gab eine Fülle von Beobachtungen, aber wenn man mit unseren Kenntnissen von 1900 sie zu deuten versuchte, so war das ganz vergeblich.

Spätere Arbeiten hatten die Verhältnisse nicht merklich klarer gestaltet. Eine mit unseren Arbeiten etwa parallel laufende Gruppe aus englischer Schule (Chapman) erwie in sehr klarer Weise das Induktionsstadium als Folge von Verunreinigungen, wodurch zwar die Beobachtungen darüber in übersichtlichen Zusammenhang mit einander gebracht wurden, sein Grund indessen ebensowenig klargelegt war, wie der der Sauerstoffhemmung.

Im Sinn der chemischen Kinetik, d. h. zur Prüfung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Partner war das Aktinometer von Bunsen und Roscoe wenig geeignet: das Gasgemisch änderte in ihm seine Zusammensetzung nicht, und eine neue Füllung mit neuen Verhältnissen der Komponenten war jedesmal eine sehr unständliche Operation. Wir haben daher dies Aktinometer ganz verlassen und haben zunächst wie für die Jodwasserstoff-Untersuchung kleine Glasröhrchen gleicher Form und Größe mit elektrolytischem Chlorknallgas gefüllt, dann verschieden lange belichtet und analysiert. Das Ergebnis war eine Reaktion der zweiten Ordnung in sehr wohl reproduzierbaren Versuchen. Das wurde 1904 in Leipzig gemacht. Nach meiner Übersiedlung nach Hannover habe ich dann die Arbeit wieder aufgenommen, zunächst mit Hrn. Dux und danach mit einer langen Reihe weiterer Mitarbeiter, und zwar mit einer neuen Meßmethode.

Chlor und Wasserstoff ändern ihr Volum nicht, wenn sie in Chlorwasserstoff übergehen. Die sonst bei Gasumsetzungen so bequeme Messung des Drucks sagt hier also nichts über den Umsatz. Wenn man aber durch Kühlung mit flüssiger Luft Chlor und Chlorwasserstoff ausfriert, so gibt der Druck des nunmehr allein übrig bleibenden Wasserstoffs ein sehr bequemes Maß für den Umsatz. Das benutzten wir, schalteten gleichzeitig durch Verwendung des kurz vorher — mit Hrn. M. Katayama, jetzt Professor in Tokio — konstruierten Quarzglasmanometers und durch Einführung besonders gebauter fettloser Plativentile (die später durch ähnliche Glasventile ersetzt wurden) die Verunreinigung der Gase durch das Fett der Glashähne aus und

gelangten so zu der Möglichkeit, mit angemessenem Arbeitsaufwand viele Messungen bei variiertter Konzentration der Gase, bei verschiedenen Temperaturen, mit Zusätzen fremder Gase und dergl. auszuführen. Von dieser Möglichkeit ist dann, auch noch im Berliner Institut, unendlich viel Gebrauch gemacht worden, die voraussichtlich letzte Chlorknallgasarbeit ist noch im Gang, eine Reihe weiterer ist experimentell abgeschlossen aber noch nicht veröffentlicht, aber mit ihnen, glaube ich, sind wir dann zu einem Abschluß gelangt — nach mehr als dreißig Jahren —, der alle heute klärbaren Fragen dieser Reaktion zu beantworten erlaubt.

Die im Jahre 1913 abgeschlossene Arbeit mit Dr. Dux und die an sie sich anschließende Diskussion des in der Literatur vorliegenden Materials über photochemische Reaktionen haben nun zu Ergebnissen geführt, die in mehrfacher Hinsicht von allgemeiner Bedeutung geworden sind. Das experimentelle Ergebnis der Messungen war eine innerhalb erheblicher Gebiete der Konzentrationen der Reaktionspartner gültige, sehr ungewöhnliche Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{k \cdot J_{\text{abs.}} \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2]}.$$

Die Umsetzung war proportional der Intensität des absorbierten Lichts und der Chlorkonzentration, umgekehrt proportional der des Sauerstoffs und unabhängig von der des Wasserstoffs. Da die Intensität des absorbierten Lichts der Chlorkonzentration proportional war, und da bei den alten Leipziger Versuchen ein äquivalentes Gemisch von Chlor und Wasserstoff mit einem konstanten kleinen Sauerstoffgehalt verwendet war, so stimmt deren Ergebnis einer Gleichung der zweiten Ordnung hiermit überein.

Eine weitere experimentelle Tatsache konnte noch, wenigstens größenordnungsmäßig, abgeschätzt werden: für ein absorbiertes Lichtquant wurden sehr viele Molekeln Chlorwasserstoff gebildet, ich schätzte damals eine Million, wie wir heute wissen vielleicht um das Hundertfache zu hoch, was aber nichts an der Tatsache einer sehr großen Zahl ändert.

Nun war kurz vorher von Einstein ein „photochemisches Äquivalentgesetz“ postuliert worden, wonach eine Molekel, die ein Lichtquant absorbiert, in zwei Molekeln zerfällt, wie umgekehrt die Energie, die bei der Wiedervereinigung dieser beiden frei wird, in Form eines Quants abgegeben wird:



Ich kannte die Abhandlung von Einstein nicht — ich habe immer zu wenig Literatur gelesen — sondern hatte aus Johannes Starcks „Atomdynamik“ die physikalischen Grundlagen zur Behandlung der Photochemie zu gewinnen versucht, wo in ähnlicher Weise gefordert wurde, daß ein oder ein paar Quanta Licht nötig seien, um ein Valenzelektron abzutrennen, d. h. eine Bindung zu lösen.

Eine Durchmusterung der einigermaßen hinreichend untersuchten photochemischen Reaktionen ergab nun, daß etwa in der Hälfte der Fälle eine derartige Beziehung galt — soweit das die meist nur schätzungsweise zu ermittelnde Beziehung zwischen absorbierter Energie und umgesetzter Stoffmenge zu beurteilen erlaubte —, hier war diese Beziehung etwa ein Quant auf eine Molekel. In manchen Fällen wurde weniger umgesetzt, in vielen mehr und sehr viel mehr, wie im Falle des Chlorknallgases. Dabei zeigte

sich, daß in allen Fällen der ersten Art die pro Quant umgesetzte Molekelzahl unabhängig war von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe, von der Temperatur, von etwaigen Verunreinigungen, daß dagegen in den Fällen der großen Umsätze immer Einflüsse dieser Parameter vorhanden waren.

Danach konnte ich die photochemischen Prozesse scheiden in zwei Gruppen, die ich primäre und sekundäre nannte — nicht sehr glücklich, die Namen sind längst wieder verschwunden. Beiden ist gemeinsam, daß die im Akt der Absorption unmittelbar gebildeten Stoffe — die „Primärprodukte“ der Reaktion, wie wir heute sagen — noch keine stabilen Endprodukte sind, und der Unterschied zwischen beiden Gruppen liegt in deren späteren Schicksalen. Bei meinen „primären photochemischen Prozessen“ setzen sie sich in einfachen Reaktionen zu den stabilen Endstoffen um, die wir messen, und diese Umsetzung ist immer die gleiche, daher die Quantenausbeute immer die gleiche, nicht notwendig eine Molekel auf ein Quant, aber eine oder ein kleines Vielfaches davon.

Von hier aus waren auch kleinere Ausbeuten verständlich: das Primärprodukt konnte sich, statt das Endprodukt zu liefern, auch in den Ausgangsstoff zurückverwandeln. In einem — von meinem Leipziger Kollegen Luther in Gemeinschaft mit Forbes — gut untersuchten Falle, der Oxydation des Chinins durch Chromsäure konnte ich, nach dem gleich zu besprechenden Rechenverfahren, diese Verteilung in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung auch berechnen.

Aber die großen und viel zu großen Ausbeuten! Hier ergab sich eine Deutung aus der Vorstellung, daß die erste Umsetzung des instabilen Primärproduktes nicht ausschließlich das stabile Endprodukt liefert, sondern daneben eine Molekel eines zweiten instabilen Stoffes. Die ist wieder sehr reaktionsfähig, ihre Umsetzung liefert wieder eine Molekel des Endproduktes und daneben nun eine des ursprünglichen instabilen Primärproduktes. Das beginnt dann diese Reaktionsfolge von neuem, und diese Folge kann sich immer und immer wiederholen bis schließlich einmal durch irgend einen Vorgang — der mit der eigentlichen Reaktion gar nichts zu tun hat — eine solche instabile Molekel verbraucht wird, ohne eine neue zu liefern.

Wir nennen diese Vorgänge heute nach einem Vorschlag von Christiansen Kettenreaktionen, mit einer mehr oder weniger großen Zahl von Kettengliedern, mit einem Beginn der Kette (hier durch den Akt der Lichtabsorption bedingt) und einem Kettenabbruch (durch diese Nebenreaktion des „Kettenträgers“).

Für die Art dieser Kettenträger, der instabilen Zwischenstoffe, hatte ich damals eine Vorstellung entwickelt, die sich sehr schnell als gänzlich verfehlt erwies. In dem Wunsche, die Ähnlichkeit aller photochemischen Vorgänge auf dieselbe Ursache zurückzuführen, habe ich als Primärvorgang bei der Lichtabsorption einen Zerfall der Molekel in positives Ion und Elektron angenommen, wobei dieses letztere als Kettenträger angesehen wurde, wie wir heute wissen und wie ich damals hätte wissen können, ein Vorgang, der nur bei sehr großen Energiequanten, im kurzwelligen Ultraviolett in Frage kommt. Ich erinnere mich noch, mit welcher Wucht ich von den physikalischen Kollegen erschlagen wurde, als ich diese Dinge 1913 auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Breslau vortrug. Diese Form der Zwischenstoffe war also unmöglich; aber das Wesen dieser Zwischenreaktionen und ihre Folge, die Vorstellung der Kettenreaktionen sind davon nicht betroffen

worden; ich konnte 1915 zeigen, daß man zu den gleichen Ergebnissen gelangt, wenn man als Zwischenstoff energiereiche Molekeln annimmt und damit eine Folge aufbaut, die wir heute vielfach als Energiekette bezeichnen; von anderer Seite — worauf ich gleich zurückkommen werde — sind später Atome und Radikale hierfür eingeführt worden, und die eine wie die andere Vorstellung, insbesondere die letztere, hat sich in unzähligen Fällen bewährt.

Wie aber führt nun diese Vorstellung der Kettenreaktionen zu den absonderlichen Geschwindigkeitsgleichungen, wie wir sie am Chlorknallgas beobachtet hatten und wie ich sie damals an einer Reihe anderer Lichtreaktionen feststellen konnte? Um die Frage zu beantworten, mußte zunächst ermittelt werden, wie man die Geschwindigkeit solcher zusammengesetzter Reaktionen berechnen kann. Das möchte ich an dem schon erwähnten einfachen Beispiel der Oxydation von Chinin durch Chromsäure kurz darlegen.

Dem gesamten Charakter der Umsetzung entsprechend ist hier die Folge der Einzelvorgänge diese:

- 1)  $\text{Ch} + h\nu = \text{Ch}^*$
- 2)  $\text{Ch}^* = \text{Ch} + h\nu'$
- 3)  $\text{Ch}^* + \text{CrO}_3 = \text{Produkt}$ .

Hier ist  $\text{Ch}^*$  eine energiereiche, „angeregte“ Chininmolekel,  $h\nu'$  ein ausgestrahltes Lichtquant, das wir bei Bestrahlung ohne Chromsäure als Fluoreszenzlicht sehen, vielleicht auch nur ein Energiequant, das als Wärme an das Lösungsmittel übergeht.

Wenn wir jetzt für diese drei Vorgänge nach den Gesetzen der chemischen Kinetik die Geschwindigkeitsgleichungen ansetzen, so erhalten wir:

$$\text{I) } \frac{d[\text{Ch}^*]}{dt} = J_{\text{abs.}} - k_2[\text{Ch}^*] - k_3[\text{Ch}^*] \cdot [\text{CrO}_3].$$

$$\text{II) } \frac{d[\text{Prod.}]}{dt} = k_3[\text{Ch}^*] \cdot [\text{CrO}_3].$$

Wir können also die beobachtbare Geschwindigkeit der Gesamtreaktionen nach II berechnen, wenn wir  $[\text{Ch}^*]$  kennen, und dies wieder können wir aus I ableiten, wenn wir diese Gleichung integrieren, so daß wir aus ihr  $[\text{Ch}^*]$  als Funktion der Zeit erhalten. Aber diese Integration ist schon in diesem sehr einfachen Falle schwierig, in komplizierteren wird sie meist unmöglich. Hier habe ich nun einen Weg gefunden, sie zu umgehen, indem ich ansetzte, daß die Konzentration des instabilen Zwischenstoffes, die ja seinem Wesen nach immer klein sein muß, sehr bald nach Beginn der Umsetzung einen stationären Wert erreicht, in dem Sinne, daß pro Zeiteinheit ebensoviel von ihm entsteht, wie verschwindet, wenigstens für solche Zeitintervalle, die klein sind gegenüber der ganzen Dauer der Umsetzung. Das heißt dann, daß für diese Intervalle  $d[\text{Ch}^*]/dt = 0$  gesetzt werden kann. Daraus folgt nach Gleichung I:

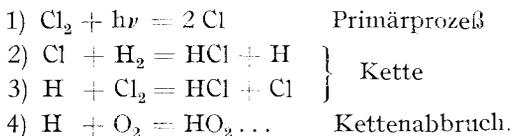
$$[\text{Ch}^*] = \frac{J_{\text{abs.}}}{k_2 + k_3[\text{CrO}_3]}, \text{ und damit wird}$$

$$\text{II) } \frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = \frac{J_{\text{abs.}} \cdot [\text{Ch}] \cdot [\text{CrO}_3]}{[\text{CrO}_3] + k_2/k_3}.$$

Das ist eine Gleichung, die neben dem durch Probieren zu findenden Wert für  $k_2/k_3$  nur noch meßbare Größen enthält, und mit ihr ließen sich die Versuchsergebnisse vorzüglich darstellen.

Ich will noch die gleiche Rechnung für die Chlorknallgasreaktion, als das typische Beispiel einer Kettenreaktion, durchführen, indem ich als Zwischenstoffe die Atome von Chlor und Wasserstoff ansetze, wie das Nernst vorgeschlagen hat, und wie das nach all den stark vermehrten Kenntnissen, die wir heute darüber besitzen, als den Tatsachen entsprechend angesehen werden darf.

Dann haben wir :



Diese Folge ist stark schematisiert, wir wissen heute, daß noch allerlei mehr zu berücksichtigen ist, z. B. die weiteren Umsetzungen des  $\text{HO}_2$ , das ja auch kein stabiler Stoff ist, doch darf das alles hier beiseite gelassen werden, wo es sich nur um ein Beispiel für diese Rechnungsart handelt.

Wir haben dann wieder für die einzelnen Zwischenstoffe:

$$\begin{array}{l}
 \text{I) } d[\text{Cl}]/dt = 2 J_{\text{abs.}} - k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0. \\
 \text{II) } d[\text{H}]/dt = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] - k_4[\text{H}][\text{O}_2] = 0.
 \end{array}$$

Das sind zwei Gleichungen, die neben den zwei Unbekannten  $[\text{H}]$  und  $[\text{Cl}]$  an Variablen nur die Konzentrationen der in meßbaren Konzentrationen vorhandenen Molekelarten und die ebenfalls meßbare absorbierte Lichtintensität enthalten. Wir können sie nach  $[\text{Cl}]$  und  $[\text{H}]$  auflösen und die so erhaltenen Werte in die Gleichung für die Bildung von  $\text{HCl}$  einsetzen und erhalten als Ergebnis:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] = \frac{2 J_{\text{abs.}} \cdot 2 k_3 [\text{Cl}_2]}{k_4 [\text{O}_2]}.$$

Das ist identisch mit dem Resultat der Messungen, wobei die Quantenausbeute  $d[\text{HCl}]/dt \cdot J_{\text{abs.}}$  sich als das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit ergibt, mit denen die H-Atome einerseits mit  $\text{Cl}_2$  und andererseits mit  $\text{O}_2$  reagieren.

Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs wird so verständlich: er bricht die Ketten ab. Im gleichen Sinne wirken die Verunreinigungen, die zunächst als zufällige aus dem Fett der Hähne, dem Ammoniakgehalt des Sperrwassers im Aktinometer, den Berührungsstellen der Finger und dergl. stammten, und die später in definierten Mengen absichtlich zugesetzt wurden. Sie wirken, die Chloratome oder auch die des Wasserstoffs wegfangend, meist viel stärker als der Sauerstoff, was zur Folge hat, daß sie u. U. die Ketten so stark kürzen, daß die Umsetzung vollkommen unterdrückt erscheint, daß sie aber dabei merklich verbraucht werden und daß sie durch diese beiden Wirkungen das Induktionsstadium liefern. All das und viele Einzelheiten mehr sind im Laufe der Jahre experimentell sicher gestellt worden und haben über den Charakter der Chlor-Wasserstoff-Vereinigung als Kettenreaktion jeden Zweifel ausgeschlossen.

So hat diese Untersuchung über die photochemische Kinetik des Chlorknallgases drei Ergebnisse gezeitigt: sie hat zu einer Systematik der photochemischen Vorgänge geführt, sie hat gelehrt, wie die aus

Teilvorgängen zusammengesetzten Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit zu berechnen sind, und sie hat die Vorstellung der Kettenreaktionen gebracht. Alle drei, insbesondere die beiden letzten haben sich im Gesamtgebiet der chemischen Vorgänge als außerordentlich bedeutsam erwiesen.

Was zunächst die Systematik der photochemischen Reaktionen anlangt, so ist dazu nicht allzuviel zu sagen. Vor 1913 war nichts vorhanden, was auch nur als ernster Versuch dazu hätte angesehen werden können. Die Quantenbeziehung von Einstein und von Stark mußte naturgemäß früher oder später zu einer solchen Systematik führen, doch mußte dazu die Voraussetzung erfüllt werden, daß für die Abweichungen vom „Äquivalentgesetz“ eine Deutung gefunden wurde. So lange diese fehlte, konnte ein Versuch nur zur Ablehnung des Äquivalentgesetzes führen, wie das in einer kurz vor der meinigen erschienenen Arbeit meines Kollegen Chr. Winter-Kopenhagen geschehen ist. Dieser begnügte sich, darauf hinzuweisen, daß manche photochemischen Reaktionen Umsätze geben, die ungefähr dieser Quantenbeziehung entsprechen, manche viel größere — ohne einen Versuch, auch diese dem Äquivalentgesetz unterzuordnen.

Erst die Vorstellung der Kettenreaktionen hat die Einordnung auch der zu großen Ausbeuten in das Äquivalentgesetz und damit eine Systematik der photochemischen Reaktionen möglich gemacht.

Etwas mehr ist zu sagen über die Berechnungsmethode. Zunächst über ihren Erfolg: Heute rechnet jeder Kollege nach ihr, der die Geschwindigkeit zusammengesetzter Reaktionen behandelt — natürlich mit der Einschränkung, daß die Bedingungen der Methode erfüllt sind, Explosionen und ähnliche turbulente Prozesse sind anders zu behandeln. Aber ich bin wegen mathematischer Inkorrektheit bei der Einführung der Methode auch sehr lebhaft angegriffen worden von zwei österreichischen Kollegen. Ich habe damals die Methode intuitiv, nicht durch ausgiebige Ableitungen gewonnen, und ich habe nicht versucht, ihre Berechtigung streng zu beweisen. Ich habe mich an ihrer Brauchbarkeit gefreut und fand das hinreichend. Und wenn ich heute das Fazit ziehe aus den Angriffen und der Abwehr, so ist es dieses:

Wenn die Konzentration der Zwischenstoffe sich nicht ändern soll, d. h. die Geschwindigkeiten ihrer Bildung und ihres Verbrauchs einander gleich sein sollen, so kann das natürlich nicht exakt gelten — wenn die Chloromolekeln verbraucht sind, so können durch Belichten auch keine Chloratome mehr gebildet werden, und die noch vorhanden waren, werden durch die Wasserstoffmolekeln aufgebraucht. Aber ich habe von Anfang an betont, daß diese Unveränderlichkeit der Konzentrationen der Zwischenstoffe gelten soll für Intervalle, die kurz sind gegenüber der Dauer der gesamten Umsetzung, in denen daher die Konzentration der in meßbarer Konzentration vorhandenen Stoffe sich nicht erheblich ändert. Man kann diese Bedingung anders formulieren, etwa, daß die Konzentration der Instabilen klein sein muß gegenüber der der Stablen, so daß die Änderungen der ersteren gegenüber denen der letzteren vernachlässigt werden können, ich habe kürzlich die Berechtigung, die Konzentration der Instabilen konstant zu setzen, in Parallele gestellt zu der, über mäßige Intervalle mit der Differentialgleichung zu rechnen statt mit der integrierten — im Grunde kommt alles dies auf dasselbe heraus: die Methode ist korrekt und brauchbar so lange und in dem Maße, wie solche Vernachlässigungen erlaubt sind, und das ist, von einigen, aus

der Art der betreffenden Reaktionen verständlichen Ausnahmen abgesehen, bei sachgemäßer Verwendung immer der Fall.

Man kann durch Änderung der Versuchsanordnung die Exaktheit vollkommen machen, indem man nämlich mit strömenden Gasen arbeitet. Für diese habe ich lange vor der Auffindung dieser Rechenmethode, 1908, gemeinsam mit Wolgast gezeigt, daß in den Gefäßen der Form und Größe, die wir im Laboratorium zu gebrauchen pflegen, die Konvektion die Gase so weitgehend mischt, daß die Konzentrationen sich nicht von der Eintrittsstelle der frischen Gase bis zur Austrittsstelle allmählich ändern, sondern daß die hier gemessenen Konzentrationen der austretenden Gase im ganzen Gefäß herrschen. Dann haben wir also für die gesamte Dauer der Messung, bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit natürlich, dauernd die gleichen Konzentrationen der Stablen und demgemäß auch die gleichen Konzentrationen der Instabilen, hier sind also die Bedingungen meiner Rechenmethode ständig exakt erfüllt, und die Tatsache, daß wir mehrfach nach dieser und nach der üblichen Methode — mit ruhenden Gasen und wechselnden Versuchszeiten — die gleichen Ergebnisse erhielten, beweist schlagender als eine mathematische Analyse, daß die Methode ihre Berechtigung besitzt.

Was dann die Auffindung der Kettenreaktionen anlangt, so hat sich in der Folge herausgestellt, daß ganz außerordentlich viele Umsetzungen sich in Form von Kettenreaktionen abspielen, so viele, daß mindestens im Gebiet der Gasreaktionen die einfachen Vorgänge, die durch Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffs repräsentiert werden, die Ausnahmen sind. Nur selten haben wir hier einfache Geschwindigkeitsgleichungen, fast immer Beeinflussungen durch Fremdstoffe, durch Gefäßwände, durch Staub und ähnliche Dinge, oft abnorme Veränderungen mit der Temperatur, kurz Erscheinungen, die ohne die Vorstellung der Kettenreaktionen nicht, mit ihr leicht verständlich sind. Die Kettenreaktionen sind also durchaus nicht auf die Photochemie beschränkt, ist ja doch auch hier nur der Primärakt durch das Licht bedingt; was sich an ihn anschließt, sind rein chemische Umsetzungen, die mit dem Licht nichts mehr zu tun haben.

Die erste reine Dunkelreaktion, die als Kettenreaktion erkannt wurde, war die Bildung des Bromwasserstoffs. Ich zeigte oben, daß sie nach den Messungen von Hrn. Lind eine ungewöhnliche Form der Geschwindigkeitsgleichung geliefert hatte:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + n \cdot \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Hier haben gleichzeitig drei damals junge Forscher eine Reaktionsfolge angegeben, die zu dieser Gleichung führt, die HHrn. Christiansen, Polanyi und Herzfeld. Es ist diese: das Brom ist zu einem, freilich sehr kleinen Bruchteil in seine Atome gespalten, in einem Gleichgewicht, das sich sehr schnell einstellt. Das Bromatom reagiert mit der Wasserstoffmolekel zu Bromwasserstoff + Wasserstoffatom. Die Wasserstoffatome reagieren in den meisten Fällen mit der Brommolekel zu Bromwasserstoff + Bromatom, so daß eine der Chlorwasserstoffbildung völlig analoge Kette herauskommt. Aber die Bromatome können auch mit Bromwasserstoff sich umsetzen zu Wasserstoffmolekeln + Bromatom, damit die erste Reaktion rückgängig machend und den gebildeten Bromwasserstoff wieder zerstörend.

Das ist die selbsthemmende Wirkung des Bromwasserstoffs, und die Durchrechnung des Ganzen ergibt genau die Gleichung, welche die Beobachtungen geliefert hatten.

Diese Reaktion ist, wie gesagt, die erste Dunkelreaktion, die als Kettenreaktion erkannt wurde. Sie hat aber darüber hinaus noch für eine andere Erscheinung ein erstes experimentelles Beispiel gebildet. Wir haben in der Folge sie auch unter Belichtung untersucht. Dann entstehen im Primärakt Bromatome, und die werden nicht so schnell zur Molekel rekombiniert, daß das thermische Gleichgewicht eingestellt bleibt; ihre Konzentration wird größer als im Dunkeln, die Geschwindigkeit der Bromwasserstoffbildung steigt.

Nun können wir aus der Intensität des absorbierten Lichts ermitteln, wieviel Bromatome je Sekunde sich bilden, eine Zahl, die naturgemäß identisch ist mit der, die je Sekunde durch Rekombination verschwinden. Die Konzentration der Bromatome kennen wir für die Dunkelreaktion aus den Gleichgewichtsmessungen, und aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit im Dunkeln zu der im Licht dann auch für die Lichtreaktion. Und nun können wir ausrechnen, wie viele Stöße diese Bromatome mit einander ausführen, und daher, wie viele von diesen Stößen zur Rekombination führen. Das ist ein Bruchteil, der bei unseren Versuchen bei etwa  $1/1000$  lag, und der, wie sich aus besonderen Messungen ergab, mit der Konzentration der Gesamtgase und mit Zusätzen von Fremdgasen zunimmt.

Durch diese Beobachtungen bildet diese Bromwasserstoff-Untersuchung das erste Beispiel eines experimentellen Belegs für eine aus der Theorie von den Physikern gezogene Folgerung, daß Zerfall und Bildung so einfacher Molekeln, wie der des Broms, nicht möglich ist ohne Mitwirkung irgendeiner Fremdmolekel. Diese muß die Energie liefern, welche die Brommolekel braucht, um zu zerfallen, sie muß andererseits die Energie aufnehmen, welche beim Zusammentreten der beiden Atome frei wird, und die ohne diese Übertragung auf die Fremdmolekel die Vereinigung der Atome sogleich wieder rückgängig machen würde. Versuche, die Verhältnisse quantitativ aufzuklären, an denen neben anderen die HHrn. Jung (jetzt Greifswald) und Jöst (jetzt Hannover) beteiligt waren, haben nicht zu ganz bestimmten Ergebnissen geführt, weil sich neben dieser Dreierstoß-Rekombination im Gasraum eine Rekombination an der Gefäßwand bemerkbar machte, die nur unter Bedingungen unterdrückt werden konnte, die für die eigentlichen Messungen nicht sehr günstig waren. Immerhin haben sich alle wesentlichen Züge der Erscheinung so, wie sie die Theorie voraussah, im Versuch mindestens in halbquantitativer Weise wiederfinden lassen.

Das Studium der Kettenreaktionen füllt heute zahlreiche Laboratorien in der ganzen Welt, und der Grundgedanke ist dabei natürlich in mancher Richtung erheblich weiter entwickelt worden. Ich möchte hier vor allem die Vorstellung der Kettenverzweigung nennen, die insbesondere die HHrn. Hinshelwood-Oxford und Semenov-Leningrad zu einer weitgehenden — wenn auch noch längst nicht vollkommenen — Analyse der Erscheinungen der Explosionen und Flammen geführt hat und durch diese begonnen hat, für die Technik der Explosionsmotoren, für Verhinderung von Bergwerks-Explosionen und manche andere wirtschaftlich wertvolle Vorgänge große Bedeutung zu gewinnen.

Wir haben die Ergebnisse der Duxschen Chlorknallgasarbeit weiter ausgebaut am Chlorknallgas selbst, und an zahlreichen anderen Reaktionen, fast ausschließlich in gasförmigen Systemen. Ihr Zweck war im allgemeinen, den „Mechanismus“ der Vorgänge aufzuklären, den Weg, wie aus den Ausgangsstoffen, die wir in die Reaktion einführen, die Endstoffe werden, gelegentlich natürlich auch einmal ein anderer. Ich will von diesen Arbeiten nur einige wenige nennen, die meisten, weil sie für mich wertvoll geworden sind durch den, der sie ausführte.

Zunächst eine mit einer etwas anderen Aufgabe — und die betrifft wieder den Jodwasserstoff. An dem habe ich schon als Student auf dem Dach des Heidelberger Instituts, dann auf dem des Laboratoriums der Charlottenburger Hochschule Versuche gemacht, seinen Zerfall im Sonnenlicht zu verfolgen. Die hatten schließlich 1897 zu dem Ergebnis geführt, daß der Zerfall sich im Licht ganz anders vollzieht, als in der Wärme. Hier eine Umsetzung zwischen zwei Molekeln, eine bimolekulare Reaktion, im Licht eine Reaktion der ersten Ordnung, und ich hatte daraus damals den Schluß gezogen, „daß die Wirkung des Lichts derart ist, daß nicht die gesamte belichtete Gasmasse in einen reaktionsfähigen Zustand versetzt wird, sondern daß jedes von geeigneten Lichtstrahlen mit der nötigen Intensität getroffene Jodwasserstoffteilchen in seine Elemente zerlegt wird“. Wir brauchen wirklich nur zu schreiben „jedes Jodwasserstoffteilchen, das ein Lichtquant absorbiert hat“, um die Verhältnisse so darzustellen, wie wir sie heute kennen.

Ich hatte nach der Chlorknallgas-Arbeit den Wunsch, das messend zu verfolgen, damals kühn für einen mit Erzeugung und Messung monochromatischen Lichts wenig vertrauten Chemiker. Hr. Emil Warburg, Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt, hat mich der Mühe enthoben und in einer ausgezeichneten Untersuchung gezeigt, daß der Jodwasserstoff als Gas bei Zimmertemperatur im photochemischen Zerfall alle Charakteristika zeigt, die die Theorie fordert. Wir haben dann noch in einigen Versuchen, die Hr. Liengeweg ausführte, nachgetragen, daß die Ausbeute, bei Zusatz von Fremdgasen, bei Übergang zu höheren Temperaturen wie zum flüssigen Zustand sich nicht ändert, wie es für eine einfache dem Äquivalentgesetz folgende Reaktion sein muß.

Chlorknallgas haben wir dann auch durch  $\alpha$ -Strahlen vereinigt, mit weitgehender Analogie der Ergebnisse mit denen bei der Belichtung. Diese Untersuchung hat mein Freund Hugh S. Taylor 1913/14 durchgeführt. Am 29. Juli 1914 feierten wir Abschied, er mußte früher als eigentlich nötig nach England zurückkehren zu einer Familienfeier. Zu seinem Glück, sonst hätte er wohl vier Jahre in Deutschland zubringen dürfen. Wir haben unsere Freundschaft sehr bald nach dem Kriege erneuert, und ich habe in seinem Heim in Princeton N. J. schöne Stunden erleben dürfen.

Dies Thema, chemische Wirkung der ionisierenden Strahlen, ist später in meinem Institut von Hrn. Günther, dem derzeitigen Leiter desselben, wieder aufgenommen worden, mit Röntgenstrahlen und mit durch Spitzenentladung erzeugten Ionen. Die Arbeiten sind auf dem besten Wege, diesen nicht ganz einfachen Gegenstand völlig zu klären.

Von rein photochemischen Arbeiten möchte ich noch zwei nennen: Den Zerfall des Chlormonoxys und die Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor und die dabei durch Sauerstoff eintretende Bildung von Kohlendioxyd. Beide Reaktionen sind viel bei uns bearbeitet worden, über die

Ergebnisse der Untersuchungen will ich nicht berichten, sondern nur einige von den Bearbeitern nennen: die HHrn. Kistiakowski, jetzt Professor an der Harvard-Universität, Cambridge, Mass., Bütefisch, jetzt Direktor in Leuna, Schumacher, jetzt Professor an der Frankfurter Universität, Carl Wagner, jetzt Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt, Harteck, jetzt Professor an der Hamburger Universität und Georg Schultze, der nach ausgiebigen Wanderjahren jetzt wieder an meinem alten Institut tätig ist..

Diese Arbeiten rein photochemische zu nennen ist nicht ganz berechtigt. Immer war unser Ziel, die Schicksale der im Akt der Lichtabsorption gebildeten Primärprodukte zu erforschen und den „Mechanismus des Vorgangs“ aufzuklären. In diesem Sinne wurde neben der photochemischen Reaktion vielfach — und zwar gerade bei den beiden eben genannten Beispielen — auch die thermische Dunkelreaktion studiert, beim Phosgen können wir heute die Geschwindigkeit jeder einzelnen Phase des nicht ganz einfachen Prozesses zahlenmäßig angeben, was sonst freilich längst nicht in allen Fällen erreicht wurde.

Im gleichen Sinn haben wir auch viele rein thermische Vorgänge untersucht. Es würde ermüdend sein, sie aufzuzählen; nur drei Gruppen möchte ich hier noch nennen.

Zunächst die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd, die ja heute für die katalytische Herstellung der Salpetersäure aus Ammoniak grundlegende technische Bedeutung besitzt, und die eine sehr ungewöhnliche und gerade für die Technik sehr unerfreuliche Eigenschaft besitzt, daß sie bei höherer Temperatur langsamer geht als bei tiefer. Diese schwer verständliche Eigenschaft hatten wir schon vor dem Kriege beobachtet, später haben wir dann die Geschwindigkeit mit großer Genauigkeit gemessen, von  $-135^{\circ}$  bis  $+300^{\circ}$ , und versucht, die Gründe dieser Eigentümlichkeit aufzufinden. Das ist schließlich gelungen, als noch die Umsetzungen des Stickoxyds mit Chlor und mit Brom herangezogen wurden, und als genaue Untersuchungen von anderer Seite recht merkbare Abweichungen des Stickoxyds von den Gasgesetzen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ergeben hatten.

Wir sind heute überzeugt, daß die der mathematischen Form nach sauber trimolekulare Reaktionen tatsächlich in der bimolekularen Umsetzung eines dimeren  $N_2O_2$  mit dem Partner bestehen, die sich mit geringer in der Richtung Sauerstoff  $\rightarrow$  Brom  $\rightarrow$  Chlor zunehmender Aktivierungswärme vollziehen. Das dimere  $N_2O_2$  steht mit dem monomeren NO im Gleichgewicht, das sich mit steigender Temperatur merklich zu Ungunsten des dimeren verschiebt und so die beim Sauerstoff schwache Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur überkompensiert, so daß als Ergebnis hier die Annahme der Geschwindigkeit mit steigender Temperatur herauskommt. Beim Brom kompensieren sich beide Einflüsse sehr genau, beim Chlor überwiegt der der Aktivierungswärme um ein geringes, so daß Unabhängigkeit von der Temperatur bzw. schwache Zunahme mit ihr das Ergebnis ist.

Die zweite Gruppe bilden Untersuchungen über die Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd, die schon in Hannover einen der eben aus dem Kriege heimgekehrten Mitarbeiter beschäftigt haben, und die dann mit erheblichen Unterbrechungen fortgeführt wurden. Ihre Aufgabe war, den Mechanismus dieses Vorgangs aufzufinden, der als einfaches Beispiel der zahlreichen

über intermediäre Bildung von Peroxyden verlaufenden Oxydationsvorgänge Interesse bot. Sein Studium erwies sich ähnlich wie das des Chlorknallgases als unerwartet schwierig: wie dort gab es verschiedene Formen der Kettenabbrüche, aber überdies auch verschiedene Endprodukte, und eine nachträgliche Umwandlung eines zunächst gebildeten verhältnismäßig stabilen Produktes, also eine Fülle von Komplikationen. Immerhin glauben wir, die verschiedenen Reaktionswege jetzt gefunden zu haben — die letzten Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht — und auch in dieser Reaktion ein Beispiel der vielgestaltigen — und boshaften — Kettenreaktionen weitgehend geklärt zu haben.

Und zum Schluß noch einige Untersuchungen über einen rätselhaften Einfluß von mehr oder weniger geringen Mengen Wasserdampfs auf die Geschwindigkeit gewisser Umsetzungen. Zunächst von einer, bei der erhebliche Wasserdampfkonzentrationen nötig waren, um sich bemerkbar zu machen. In einer sehr alten Arbeit von v. Than war gefunden worden, daß Wasserdampf den Zerfall von Ammoniak bei schwacher Rotglut hemmt. Hier fand mein Mitarbeiter Albert Schmidt, daß diese hemmende Wirkung nichts anderes ist, als die Zerstörung eines positiven Katalysators. Eisen, besonders fein verteiltes Eisen beschleunigt den Zerfall. In der Oberfläche des keramischen Materials der Gefäße werden durch Ammoniak bzw. dessen Wasserstoff die immer vorhandenen kleinen Mengen von Eisenoxyden reduziert und befördern nun als metallisches Eisen den Zerfall. Wasserdampf oxydiert das Eisen bzw. verhindert seine Bildung, sofern er in genügender Konzentration gegenüber dem Wasserstoff vorhanden ist — eine sehr einfache Deutung dieser zunächst sehr unverständlichen Erscheinung, die sich dann auch auf die Wirkung von Chlorwasserstoff auf die Konservierung des beim Verkoken der Kohle entstehenden Ammoniaks ausdehnen ließ, wo durch Chlorwasserstoff das katalytische Eisen als Chlorid verflüchtigt wird.

Viel geheimnisvoller noch waren die Beobachtungen über die Eigenschaft ganz außerordentlich winziger Wasserdampfspuren, für das Zustandekommen mannigfacher Reaktionen nötig zu sein. Darüber gibt es eine große Literatur und das Geheimnisvolle und Unverständliche der von vielen Seiten mitgeteilten Beobachtungen ist das, daß die Menge der Wassermolekeln viel zu klein ist, um, in irgend einen Reaktionsweg eingeschaltet, so viel Stöße mit den Reaktionspartnern haben zu können, wie für die beobachteten Reaktionsakte nötig sind.

Die Chlorknallgasreaktion gehört zu diesen Fällen der Notwendigkeit von Wasserspuren. Eine sorgfältige Untersuchung zeigte uns, daß das, was als gründliche Trocknung angesprochen wurde, stets verbunden war mit Einbringung gewisser Verunreinigungen, in sicherlich kleinen Mengen, aber doch in Mengen, die ausreichten, um durch vorzeitigen Kettenabbruch die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion so weit herabzusetzen, daß sie als garnicht stattfindend angesehen werden konnte — genau so wie im „Induktionsstadium“ die Umsetzung zunächst vollkommen unterdrückt erschien.

Eine Durchmusterung der Umsetzungen, in denen diese geheimnisvolle Wirkung der Wasserspuren beobachtet war, ergab dann, daß so gut wie alle Kettenreaktionen waren. Mit wenigen Ausnahmen, bei denen eine andere Deutung nahe lag — bei denen dann aber auch meist der Wasserdampf nicht in Spuren, sondern erst in meßbaren Mengen seine Wirkung entfaltet — er-

schien es auch hier möglich, den hemmenden Effekt der Trocknung auf eine hemmende Wirkung der beim Trocknen hereingebrachten Verunreinigungen zurückzuführen. Es wäre wünschenswert, das noch mehr in allen Einzelheiten durcharbeiten, aber es scheint auch ohne dies durchaus möglich, auf diesem Wege die bis dahin völlig unverständliche Wirkung der „Wasserdampfspuren“ verständlich zu machen. —

Das ist, meine Damen und Herren, was ich Ihnen als Bericht über meine Arbeiten im Gebiet der Kinetik der Gasreaktionen vorlegen wollte. Manches ist unvollendet geblieben, manche Pläne haben sich als verfehlt erwiesen, und wenn ich Ihnen über einiges Gelungene berichten konnte: ich habe — außer in drei recht kritischen Jahren, wo eine Gehirnerschütterung die geistigen Fähigkeiten bedenklich herabgesetzt hatte — stets das Glück gehabt, mich frei und ohne allzu erhebliche Störung durch anderweitige Beanspruchung dieser schönsten Aufgabe, der wissenschaftlichen Forschung, widmen zu können, und ich habe weiter dabei stets das Glück gehabt, tüchtige und begeisterte Mitarbeiter zu finden, Studenten, denen die Doktorarbeit die anregende Vollendung der Ausbildung war, junge Doktoren oder junge Kollegen, die zu ihrer Fortbildung oder um unsere Arbeit kennen zu lernen, als hocherwünschte Gäste sich an ihr beteiligten. Sie sind es, die unsere Forschertätigkeit erst möglich machen, und sie sind es, die darüber hinaus durch den ständigen Verkehr mit der Jugend uns frisch erhalten. Einige von ihnen habe ich nennen können, bei den meisten war das nicht möglich. Mit vielen verbindet mich dauernde Freundschaft — manche sind aus meinem Gesichtskreis geschwunden. Aber allen fühle ich mich tief verpflichtet, allen gilt mein aufrichtiger und herzlicher Dank.

Mit diesem Dank möchte ich schließen und nur noch um die Erlaubnis bitten, diesem Dank nochmals den Dank anschließen zu dürfen für die Erlaubnis, heute an dieser Stelle zu sprechen, und den Dank für Ihr zahlreiches Erscheinen und die freundliche Aufmerksamkeit, mit der Sie mich angehört haben.