

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. Westf.

Zur Vorstellung vom chemischen Reaktionsereignis; einiges über Ursprung, Leistung und Grenzen davon

Von **Max Trautz**

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

Mit der Mitteilung dieser Skizze folge ich einer seit langem oft und von verschiedenen Seiten an mich ergangenen Anregung.

Der Gegenstand steht in dreifacher Bedeutung im Mittelpunkt der Grundlagenforschung:

1. Die Valenz bedingt die Möglichkeit der Reaktion zum beobachteten Produkt; die Theorie der Valenz, fußend auf Pauli-Prinzip, Nullpunktsenergie und Quantenmechanik, ist im Bau. Vielleicht werden die genannten Unterlagen schon zu seiner Errichtung hinreichen; es hängt von den Ansprüchen an ihn, also vom Begriffsinhalt ab, den man dem Wort Valenz erteilt.

2. Die kondensierten Aggregatzustände, im besonderen die „amorphen“ besser „quasi-isotropen“, vorab die durch ihre Beweglichkeit ausgezeichneten: Flüssigkeit oder hochgedrücktes Gas, sind das bevorzugte Mittel, worin der Chemiker seine Reaktionen vollzieht. Von einer Theorie der Flüssigkeiten, seit zwei Jahrzehnten in wachsendem Tempo gesucht, sind einzelne Züge sichtbar geworden, die ihr wohl eigen bleiben werden. So, daß man dem „Flüssigkeitsgrad“ eine Hauptrolle darin zuteilt, einer kinetischen, die Zeit enthaltenden Eigenschaftsgröße. Man kann sie als primitivstes Prototyp von Reaktionsgeschwindigkeit betrachten.

3. Die nichtstationären Systeme endlich, die in einseitiger, vollends in sehr rascher Umwandlung begriffenen Gleichgewichtsfernen stellen das letzte und größte Problem.

Von seiner Lösung scheint man erst ganz wenige Teile zu kennen; über den anderen liegt noch tiefes Dunkel.

So ist es für die weitere Forschung notwendig, auch für Unterrichtszwecke angebracht, Überblicke zu gewinnen über das, was man an zuverlässiger Vorstellung vom Chemischen Reaktionsereignis (künftig abgekürzt Ch.R.E.) zu besitzen glaubt, eingewurzelte Irrtümer in Sache und Geschichte zu beseitigen, Begriffe schärfer zu scheiden, so daß die Grenzen ihrer Definiertheit und Brauchbarkeit, vielleicht auch neue — wenn auch fremdartig erscheinende — Deutungswege sichtbar werden.

Bei dem engen Zusammenhang der angeführten drei grundlegenden Aufgaben mit der makromolekularen Chemie ist die ihr vorab gewidmete Zeitschrift für einen solchen Überblick sachgemäß.

Und wer den Lebensweg Hans von Eulers — dem dieses Heft gewidmet ist — von der schauenden Kunst über des großen Svante Arrhenius kinetisch gerichtete Wissenschaft zu seinem eigenen Reich der Enzymforschung und bis in die Wunderwelt der Chromosomen im Lebendigen ins Auge faßt, wird auch den Zeitpunkt verstehen, zu dem eine Überschau über unsere Vorstellung vom Ch.R.E. im allgemeinsten Sinn, von den Geschehnissen im Atom bis zu denen im Organismus, zu geben versucht wird.

Das Chemische Reaktions-Ereignis

Gewinne der Chemiker seine gewöhnliche Vorstellung vom Ch.R.E. aus anthropomorphen Analogien vom Lebendigen her, doch wenigstens aus Analogien zu Planetensystemen molekular-theoretisch, so wäre die heutige Auffassung vom Ch.R.E. der Chemiker-Welt vertrauter. Aber der Chemiker gelangt auch beim heutigen Unterricht von einer ganz anderen nur historisch begreifbaren Seite zu seiner Idee vom Ch.R.E., von der chemischen Gleichung. Im Anfang der Mathematik und Physik, der Chemie und der Vererbungslehre steht die Gleichung. Wir haben es jetzt und hier nur mit der chemischen Gleichung zu tun. Ihre Schreibweise, die ihr zugrundeliegende Wahl und Bezeichnung der Denk-Maschinenglieder, ihre Notation bietet

einen Algorithmus, in manchem vergleichbar dem wunderbar vollendeten der Mathematik oder dem des von der Logistik betriebenen Ausbaus von Leibnizens *Characteristica universalis*.

Von der chemischen Gleichung und der gewöhnlichen Vorstellung vom Ch.R.E. gehen wir zu einer Skizze von der heutigen Entwicklung über, vor allem für das letzte halbe Jahrhundert. Es folgt ein Blick auf Leistungen und Grenzen der Vorstellung und auf offen gebliebene Fragen.

I. Chemische Gleichung und Ch.R.E.

Die chemische Reaktion stellt man am einfachsten mit einem „Pfeilschema“ dar; jedes qualitative Geschehnis chemischer Art ist so beschreibbar:

(1. a), b) Ch. R. $A_1, A_2, \dots \rightarrow E_1, E_2, \dots$ (Wärme, Arbeit).

Darin bedeuten:

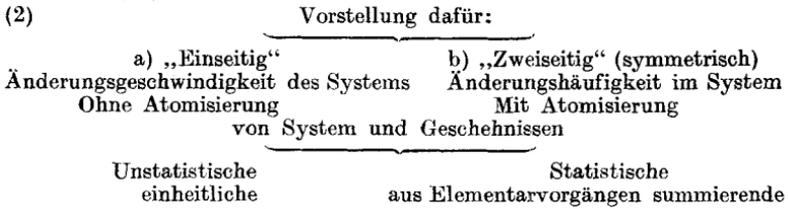
Massen und Energien	{	<ol style="list-style-type: none"> 1. Stoffe der Symbole $A_1, A_2, \dots, E_1, E_2, \dots$; und zwar 2. Ausgangsstoffe A_1, A_2, \dots; Endstoffe E_1, E_2, \dots; dazu kommen Energien: Wärme, Arbeit; 3. Umsetzung bedeutet der Pfeil, der auch die Richtung und somit ein Geschehnis angibt.
---------------------------	---	--

Dies Pfeilschema, anwendbar auf alle Stoffe, reine und gemischte, ohne oder mit Formel, ist der kürzeste und beste Ausdruck für die ganze große Mannigfaltigkeit an Vorgängen, die der Chemiker im Gedächtnis des Wortes und der Sinne zu bewahren hat. Die darstellende Chemie, qualitativ in ihrem innersten Wesen, ist eine beschreibende Wissenschaft; die Pfeilschemata sind die Kennkarten für ihr Tatsachenskelett. Zu jeder gehören die stillschweigend gemachten Zusatzvoraussetzungen, deren Erinnerung ihr Anblick weckt: Die Eigenschaftenbündel, als welche sich die benannten Stoffe unseren Sinnen erweisen; allenfalls auch ihre chemischen Formeln; die genauen oder Ungefähr-Bedingungen von Ausgangsmischung, Temperatur, Druck usw., woran das Geschehnis, die Pfeilrichtung gebunden war.

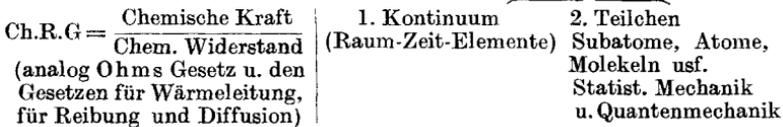
Die nächste Grunderfahrung des Chemikers, wenn er eine qualitative Reaktion festgestellt hat, ist ihr „Tempo“, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit (abgekürzt Ch.R.G.), definiert durch den in der Zeiteinheit umgesetzten Bruchteil an

Ausgangsstoff. Schon der Größenordnung nach eine ungeheuer variable Größe, deren Größenordnung als „träge“, „lebhaft“ oder „stürmisch“ angegeben wird, längst ehe man sich für die, später meist bevorzugten quantitativen Verhältnisse interessiert. Bilden wir die Größe der Ch.R.G. durch die Pfeillänge ab, so können wir analog wie oben ein Schema entwerfen für das Elementarste, was man am Reaktionstempo beobachtet, und für die Einteilung der verschiedenen Vorstellungsweisen, die man dafür entwickelt hat:

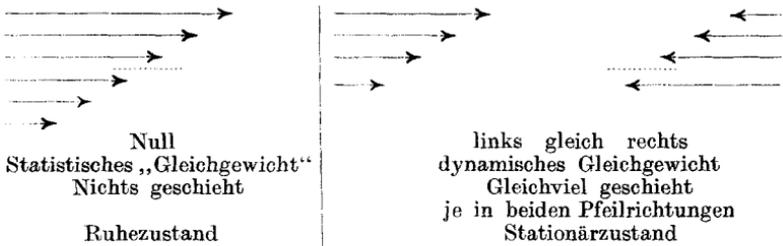
Ch.R.G. Größe des Pfeils erfahrungsgemäß verschieden von Fall zu Fall.



Betrachtung



Zeitliche Pfeiländerung dabei:



Bekanntlich hat nur die Betrachtung b) 2 bisher erhebliche Erfolge gehabt.

Die übliche wirkliche chemische Gleichung endlich behält implizit den Pfeil bei, von links nach rechts, im Lesesinn, stellt

also in diesem qualitativen Hauptsinn keine Gleichung dar, sondern ein Pfeilschema, ein Geschehnis. Daß ihr quantitativer Sinn die Erhaltung der Masse, sowie der Atomsorten (bei thermochemischer Gleichung auch der Energie), dazu die stöchiometrischen Gewichtsgesetze und bei Geltung der Gasgesetze auch die Volumenbeziehungen enthält, bedarf keiner Besprechung. Ebenso wenig die Forderung numerischer Richtigkeit bezogen auf die Atomzahlen rechts und links, und die in den Gleichungen, vollends den thermochemischen vollzogene, scheinbar dimensionsunrichtige Addierung dimensional verschiedener Dinge.

Die soeben gestreiften allbekanntesten quantitativen Züge der chemischen Gleichung pflegen den chemisch-qualitativen, aufs Ch.R.E., bezüglichen Sinn der Chemischen Gleichung so stark zuzudecken, daß die durchgeführte Besprechung des Pfeilschemas, wie die folgenden kurzen Ausführungen vielleicht zweckmäßig sind: „Kinetisch“ bedeutet



für die Gasreaktion bei phänomenologischer Einstellung den nach diesem Schema laufenden Gesamtumsatz, dessen gemessene Gesamtgeschwindigkeit man mit dem danach angeschriebenen kinetischen Massenwirkungsgesetz formuliert decken kann.

Molekulartheoretisch nicht nur, sondern viel spezieller „elementarprozeßmäßig“ versteht man unter Gleichung (3) einzig den Teil der gemessenen Reaktion, der aus Dreierstößen $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ hervorgeht. In diesem letzteren Fall setzt man das Gasgesetz auch dem Inhalt nach voraus, den ihm die Molekulartheorie gibt; im ersteren aber nur der $p v = n R T$ -Form nach. Jetzt ist folgendes bekanntlich wichtig:

Schon unter Berücksichtigung der spektroskopisch feststellbaren Energiestufen der Molekeln vor dem Stoß erscheint der kinetische Elementarprozeß, also die Gesamtheit der soeben elementarprozeßmäßig betrachteten Elementarprozesse $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ als ein nach mehreren Dimensionen gemittelter Wert aus den einzelnen „wirklichen“, d. h. als wirklich gedachten Einzelelementarprozessen. Mit den letzteren führt der Physiker, im besonderen der Spektroskopiker, seine Gedankenprozesse an Modellen durch. Mit dem kinetischen

Elementarprozeß, also dem „mehrdimensionalen Mittelwert“ der vorigen arbeitet die Reaktionskinetik. Um beide kümmert sich nicht der Thermodynamiker und vollends der analytisch beschäftigte oder reine Chemiker. Alle aber sprechen von der „chemischen Reaktion“ und meinen somit erheblich Verschiedenes damit.

Die gemessenen Wärmetönungen, wie sie im Kalorimeter erscheinen, sind mehrdimensional gemittelte Werte aus solchen von Elementarprozessen, deren jeder einzelne seine individuelle besitzt, verschieden je nach den im strengsten spektroskopischen Sinn definierten Zuständen der am Elementarprozeß beteiligten Elementarbausteine, vor und nach (nicht bei) dem Prozeß. Ganz im selben Sinn also ist demgemäß auch die aus dem Temperaturkoeffizienten der kinetisch gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmte Aktivierungsenergie des kinetischen Elementarprozesses ein mehrdimensional gebildetes Mittel aus den Aktivierungsenergien der im Sinn der Spektroskopie, ja schon im Sinn der Gastheorie allein betrachteten einzelnen Elementarprozesse, aus denen sich der betreffende Umsatz summiert.

Deshalb ist es nicht wahr, daß die Aktivierungsenergie eine Wärmetönung sei, und nicht wahr, daß sie eine Anregungsenergie sei, und ebenso nicht wahr, daß sie eine Summe oder Differenz dieser beiden Größenarten sei, sondern sie ist, wenn auch abhängig in gewissem Sinn von beiderlei Größen, doch aus keiner von beiden berechenbar, beide aber aus ihr. Denn zu jeder Wärmetönung gehören mindestens zwei Aktivierungswärmen und allgemein $2w$, wo w die Anzahl möglicher Reaktionswege. Bei thermochemischer Berechenbarkeit der Anregungsenergien — soweit sie besteht — ist das ebenso.

Man kann nicht sagen, daß die in den letzten Sätzen ausgedrückten Tatsachen überall dort, wo mit der Bestimmung von Wärmetönungen oder Benutzung von Aktivierungsenergien gearbeitet wird, hinreichend bekannt sei. Und es ist in physikalischen Kreisen die Gleichsetzung von Aktivierungsenergie mit Anregungsenergie auch heute noch weitgehend üblich. Wäre beides anders, so wäre der soeben beendete Abschnitt überhaupt überflüssig gewesen — was er für viele Leser wohl war. Wir gehen im folgenden auf die Aktivierung noch näher ein.

II. Zum Ursprung unserer heutigen Vorstellung vom Ch. R. E.

Wenn man heute eines unserer zahlreichen und inhaltlich ausgezeichneten kinetischen Lehr- oder Handbücher aufschlägt, so sieht man sich meist in einer Welt, die sich dem Beschauer, wenn er an der Begründung der heutigen Vorstellungen über den chemischen Elementarprozeß nach Wilhelm Ostwalds und Walter Nernsts immerhin zu ihren Lebzeiten einst anerkannten Meinung merklich beteiligt war, etwas anders zeigt, als eine heute vielgepflegte *fable convenue* sie kodifiziert.

Die Geschichte der frühen Chemischen Kinetik, von ihren Anfängen bis in die Mitte der achtziger Jahre des 19. Jahrh. verdankt man Wilhelm Ostwalds Meisterhand¹⁾. Sie schließt mit J. H. van't Hoff's berühmten Studien²⁾ zur Chemischen Dynamik (1884, deutsch 1896), die als ersten Teil die damalige Chemische Kinetik skizzieren. L. Boltzmanns Gastheorie³⁾ findet darin aber keinen Platz, anders als heute, wo wir gerade ihren Inhalt hier voraussetzen können: Die Vorstellung von den Molekülen, ihrem statistischen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, die Berechnung der Stoßzahl (= Zahl der Zusammenstöße zweier Molekülsorten pro Volumen- und Zeiteinheit), die Ableitung eines „Molekülquerschnitts“ aus Gasreibungsmessungen nach Loschmidt. Die Brücke aber von dieser physikalischen Molekülkinetik zu einer chemischen fehlte noch. Denn der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist von van't Hoff nur mit der bekannten Zerlegung

$$(4) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k'}{dT} - \frac{d \ln k}{dT}$$

ohne Zufügung weiterer Voraussetzungen oder Vermutungen behandelt worden. Immerhin weist van't Hoff (anlässlich Kristallwachstum) auf den molekularen Dualismus: Orientierung und Anlagerung, heute anders gesagt Zusammenstoß und Aktivierung hin.

Davon, daß der Stoß häufig, der Reaktionserfolg (die Aktivierung) aber selten sei, geht 1889 Svante Arrhenius⁴⁾ in

¹⁾ W. Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chemie. 2. Aufl. II. 2. W. Engelmann 1896—1902.

²⁾ J. H. van't Hoff, Studien z. Chem. Dynamik. 1896.

³⁾ L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie. 2 Bde. J. A. Barth 1896—1898.

⁴⁾ Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 4, 231 ff. (1889).

seiner viel zitierten, aber meist nicht genau bekannten Arbeit aus, und betont den enormen T -Koeffizienten der Reaktion, den sehr kleinen der Stoßzahl. Weder letztere, noch die thermodynamische Rahmenbedingung van't Hoff's genüge hier: „Man kann daher nicht weiterkommen, ohne eine neue Hypothese einzuführen, welche gewissermaßen eine Umschreibung der gefundenen Tatsachen ist. Um zu einer solchen Hypothese, welche im folgenden überall benützt werden soll, zu kommen, machen wir folgende Überlegungen.“

Experimente an der Rohrzuckerinversion waren der Anlaß zu diesen Arrhenius'schen Gedanken. So fährt er fort (a.a.O.232): „Könnte man nicht annehmen, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit (z. B. bei Inversion von Rohrzucker) davon herrührte, daß die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen?“ „Wir müssen . . . , wenn wir konsequent weitergehen, annehmen, daß der . . . wirklich reagierende Körper nicht Rohrzucker ist, da ja die Rohrzuckermenge nicht durch die Temperatur verändert wird, sondern ein anderer hypothetischer Körper ist, welcher aus Rohrzucker wieder entsteht, sobald er durch die Inversion beseitigt wird. Dieser hypothetische Körper, nennen wir ihn „aktiven Rohrzucker“, muß mit zunehmender Temperatur sehr schnell zunehmen, auf Kosten des gewöhnlichen „inaktiven Rohrzuckers“. Er muß also unter Wärmeverbrauch (von q -Kalorien)¹⁾ aus Rohrzucker sich bilden. Weiter wissen wir, daß Rohrzucker in Lösung bei höherer Temperatur nicht wesentlich andere Eigenschaften bekommt als bei niederer, was wahrscheinlich der Fall sein würde, wenn die absolute Menge des hypothetischen aktiven Rohrzuckers sich beträchtlich vermehren würde, also nehmen wir an, daß die absolute Menge (obgleich sie um etwa 12 Prozent pro Grad zunimmt) doch immer (bei den höchsten benützten Temperaturen) verschwindend klein ist gegen die Menge des „inaktiven“ Rohrzuckers. Die letzte kann daher als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Weiter ist bei konstanter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der Rohrzuckermenge proportional. Es muß also unter diesen Umständen (konstante Temperatur) die Menge des „aktiven Rohrzuckers“ M_a der Menge des inaktiven Rohrzuckers M_i

¹⁾ Schon da sieht man, daß Arrhenius ein Gleichgewicht einschleibt.

proportional sein (annähernd). Es ist also die Gleichgewichtsgleichung:

$$(5) \quad M_a = k \cdot M_i$$

Die Form dieser Gleichung zeigt uns, daß aus einer Molekel inaktiven Rohrzuckers eine Molekel „aktiven Rohrzuckers“ entsteht, entweder durch Umlagerung der Atome oder durch Eintritt von Wasser.“

Arrhenius meinte also, eine „aktive“ Molekelart entstehe als ein Isomeres der inaktiven Form oder als ein Hydrat, kurz als eine bloß andere Molekelart. Er nahm also für ihre Entstehung die gewohnten chemischen Prozesse, nicht der Aktivierung als solcher eigene Prozesse sui generis an, wie man das heute doch tut. Dennoch lag in seinem Vorgehen bereits ein ungeheurer Fortschritt; wenn dieser auch, soweit mir das Schrifttum zur Zeit bekannt ist, dem damaligen Stand entsprechend, nirgends in seinen einfachen kinetischen Voraussetzungen scharf herausgehoben worden ist. Man hätte sie u. a. etwa so angeben können: Es ist nicht erforderlich, daß der inaktive Stoff die betreffende Reaktion bei den gegebenen Zustandsbedingungen nicht vollziehen könnte, während der aktive dazu imstande wäre. Sondern es braucht nur die Reaktionsgeschwindigkeit des aktiven eine solche Größenordnung größer zu sein als die des inaktiven, daß letzterer nicht zur merklichen Beteiligung an der Reaktion kommt. Und zweitens muß die Geschwindigkeit der Neubildung des aktiven aus dem inaktiven Stoffe groß sein gegenüber der Geschwindigkeit, womit der aktive seine Verbrauchsreaktion vollzieht.

Indem nun Arrhenius (a. a. O. S. 234) die bekannte „Arrheniussche Gleichung“

$$(6) \quad d \ln k/dT = q/RT^2 \text{ mit } k = M_a/M_i$$

(also Gleichgewicht zwischen aktivem und inaktivem Stoff) angibt, erklärt er bereits Abweichungen von ihr dadurch, daß die „Umsetzungswärme von der aktiven Modifikation in die inaktive im allgemeinen als eine Funktion von der Temperatur anzusehen ist, welche nur in erster Annäherung als konstant . . . zu setzen ist.“

Bei Ionen nimmt Arrhenius Aktivierung nicht als nötig an, die der Nichtleiter läßt er zu einem Gleichgewicht führen; dies hebt von neuem hervor, daß Arrhenius in der Aktivierung damals eine gewöhnliche chemische Reaktion wie jede andere sah. Praktisch konnte die Zuckerinversion und konnten viele andere Reaktionen plausibel durch solche vorgeschaltete Gleichgewichte berechnet werden. Das ist ganz gewiß, und bedeutet mithin: Die Kleinheit der Geschwindigkeitskonstante vieler meßbarer Reaktionen rührt daher, daß in dieser Geschwindigkeitskonstante dann noch eine (Isomerisations- oder sonstige) Gleichgewichtskonstante enthalten ist, und daß in Wirklichkeit die Kleinheit der Konzentration eines der wirklichen Reaktionsteilnehmer die meßbare Langsamkeit der Reaktion bedingt und nicht eine entsprechende Kleinheit einer reinen Geschwindigkeitskonstante. Vielmehr wären dann, soweit die genannte Arrhenius-Deutung zutrifft, alle beteiligten Geschwindigkeitskonstanten „sehr groß“, soweit sie die einseitige Stoffveränderung angehen. Aber nur soweit! Denn im Aktivierungsgleichgewicht, welches doch fast ganz auf der inaktiven Seite liegt, muß mithin die Geschwindigkeit der Aktivierung (obschon an sich groß) sehr klein sein im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Inaktivierung, und zwar, obschon die Konzentration des inaktiven Stoffes sehr groß, die des aktiven, der der Inaktivierung verfällt, aber winzig ist.

Also bedeutet — und dieses Bedenken bildete die eine Grundlage für meine eigene Jahrzehnte später erarbeitete Entwicklung des heutigen Aktivierungsbegriffs —, die Erklärung des Temperaturkoeffizienten einer Geschwindigkeitskonstante durch eingeschobene Gleichgewichte kinetisch stets nur eine Zurückschiebung der Frage auf die nach der Erklärung jener beiden Geschwindigkeitskonstanten, aus denen sich die Gleichgewichtskonstante des angenommenen Aktivierungsgleichgewichts zusammensetzt.

Um kinetische Größen, woraus sich die Gleichgewichtsgrößen zusammensetzen (nicht umgekehrt!) zu deuten, war und ist es also nötig, diese kinetischen Größen in Faktoren *sui generis* zu zerlegen, die nicht auf Gleichgewichte zurückgreifen.

Vor diesem letzten Schritt hat Arrhenius aber Halt gemacht. Das drückte J. H. van't Hoff in den Worten aus¹⁾: „Eine Wahl zwischen den vorgeschlagenen Gleichungen“ (es sind unter verschiedenen Voraussetzungen über die T -Funktion der q integrierte Formen der Arrheniusschen Gleichung) „zu treffen, ist bis dahin unmöglich. Arrhenius bringt in die seinige den Grundgedanken hinein, daß die zunehmende Geschwindigkeit von einer zunehmenden Dissoziation im Molekül“ (diese Wendung konnte ich bei Arrhenius noch nicht finden) „herrührt und dieselbe dem Dissoziationsgesetz“ (d. h. dem Gleichgewichtsgesetz, s. o.) in ursprünglicher Form gehorcht. In diesem Fall ist zu erwarten, daß, falls monomolekulare Reaktionen durchschnittlich eine Verdoppelung der Geschwindigkeit pro 10 aufweisen, bei z. B. bimolekularen Vorgängen eine ungefähre Vervierfachung derselben eintreten würde usw.“ . . . Diese Erwartung bewährt sich nun bekanntlich nicht auch an der Erfahrung. An einer anderen Stelle sieht man auch, daß van't Hoffs Gedankenrichtung anders war (S. 187): „Dies Verhalten“ (schreibt er zur Deutung des Umstandes, daß nicht alle Moleküle zugleich oder alle gar nicht reagieren) „erinnert . . . an Maxwells Auffassung, daß in einem derartigen Gase sämtliche Temperaturen um den Mittelwert herum vertreten sind.“

Es sind also klar zwei Fragerichtungen zu unterscheiden: Die eine fragt danach, ob in einem gegebenen Fall meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit sich Anzeichen dafür finden, daß das gemessene Tempo der Reaktion durch eine von Gleichgewichten oder einem Gleichgewicht gesteuerte Konzentration (die also im allgemeinen klein ist, damit sich Meßbarkeit ergibt) bedingt ist, und um welches Gleichgewicht es sich dabei handelt.

In den Bereich der Antworten auf diese Frage gehört die Eulersche Theorie²⁾ zahlreicher Katalysen, wonach des Katalysators Einfluß in der durch ihn bewirkten Verschiebung eines Spurengleichgewichts und zwar im besonderen eines elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts zu suchen ist. Diese Vorstellung ist gewiß von ganz großer Bedeutung für zahllose nur sehr schwach dissoziierte, z. B. physiologisch wichtige organische Stoffe.

¹⁾ Vorlesungen über theor. und physikal. Chemie 1901, S. 230.

²⁾ Öfversigt af Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1899, Nr. 4; Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3202 (1900); Z. physik. Chem. **36**, 641 (1901); **40**, 498 (1902).

Ein anderes Ziel verfolgt die andere Fragestellung: Was steckt in jeder einfachen Geschwindigkeitskonstante, woraus bereits alle überlagerten Gleichgewichte beseitigt sind?

Wir wollen dem zuerst geschichtlich nachgehen mit einer Skizze, und dann die Frage begrifflich genauer behandeln.

M. Plancks Thermodynamik, die ganze Generationen ausbildete, und seine Begründung der Quantentheorie einerseits, die Schaffung des ersten Atommodells durch Ph. Lenard andererseits, beides um die Jahrhundertwende, gaben auch der neueren Entwicklung der chemischen Kinetik den entscheidenden Stoß. Sie wuchs aus den Gedanken von Boltzmann und Arrhenius.

Einem mißglückten Ansatz von Goldschmidt folgte der erste richtige für Zweierreaktionen, den man Fr. Krüger verdankt (1908). Er verfolgt die Geschehnisse bei einer Addition von 2 Gasatomen, bleibt aber bei den Stoßzahlfragen und behandelt die Rolle der Wärmetönung ohne Einführung eines neuen, und ohne Benutzung des Arrheniusschen schon bekannten Gedankens.

In dasselbe Jahrzehnt fällt eine interessante Arbeit Lenards¹⁾, worin eine Vorwegnahme gewisser Vorstellungen der Bohrschen Atomtheorie liegt; sie hat aber wenig Beachtung gefunden, so wenig wie ihr weiterer Ausbau durch Lenard 1910²⁾. Auch mir sind diese Stellen erst viel später bekannt geworden.

So war mir auch bei meinen ersten erfolgreichen Arbeiten über die Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungswärme die Arrheniussche Arbeit über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren³⁾ zwar nicht bekannt; es ist aber eine geistige Unabhängigkeit von einer Dezennien zurückliegenden Arbeit, vollends einer von so hervorragender Seite, die also in den geistigen Besitz der Gesamtheit diffundiert ist, unmöglich. Meine Arbeiten sind allgemeiner als die Arrheniussche, und schon insofern mit ihr nicht identisch, wohl aber eine Fortentwicklung seiner Gedanken, und nicht derjenigen von van't Hoff. Aber sie

¹⁾ Ann. Physik 9, 649 (1902).

²⁾ Ann. Physik (4) 31, 671, 674, 675 und vor allem 676 (1910).

³⁾ Z. physik. Chem., 4, 226ff. (1889).

wurzeln in noch höherem Maß in einer bis in meine Studienzeit reichenden Begegnung mit der Balmerschen Formel, und in Erfahrungen an Chemilumineszenzerscheinungen, welche die Idee von „Zuordnung von Spektren an den sie hervorbringenden Reaktionen“¹⁾ weckten. Die erste von diesen Arbeiten, worin ich den wesentlich neuen, von der Meinung von Arrhenius wie van't Hoff ganz abweichenden Gedanken aussprach, hat W. Ostwald²⁾ (ausdrücklich außer der Reihe) zu Druck gebracht, und ich habe sie zugleich auf dem Bunsen-Kongreß in Aachen vorgetragen, wo sie eine Diskussionsbemerkung von Walter Nernst hervorrief, die Z. Elektrochem. 1909, S. 695 bis 696 nachzulesen ist; woraus hervorgeht, daß auch diese Forscher, denen man gewiß keine Unkenntnis des damaligen Schrifttums vorwerfen konnte, die darin entwickelte Aktivierungsvorstellung als neu empfanden³⁾.

In der Tat war seither jeder chemische Vorgang im Sinn dieses Vortrags behandelt als etwas, das grundsätzlich und immer der Aktivierung bedarf, um stattzufinden, und Aktivierungsgleichgewicht als vorkommender Sonderfall zwar eingeschlossen, aber keineswegs als allgemein gefordert. Hier greifen wir historisch zurück und verfolgen einmal, was man in der Wissenschaft bis dahin unter Aktivierung und aktivem Stoff verstanden hat und auch was man bis heute mit mehr oder minder Recht darunter versteht:

Der Name Aktivierung scheint bei den Chemikern in allgemeineren Gebrauch gekommen zu sein, seit man vor 100 Jahren zu Chr. Fr. Schönbeins Zeiten lernte, daß Sauerstoff (als „Aktor“) auf gewisse Stoffe, die ihn aufnehmen können („Akzeptoren“), rascher einwirken kann, wenn man die Reaktion durch dritte Stoffe („Induktoren“) aktiviert. Diese Sauerstoffaktivierung, durch M. Traube, C. Engler und Bach, W. Manchot u. a. chemisch, durch R. Luther und seine Schüler thermodynamisch untersucht, ist bekanntlich ein Kapitel der gekoppelten Reaktionen. Die kinetische Seite hatte bereits W. Ostwald in seiner Stufenregel zum Ausdruck gebracht, während schon A. F. Horstmann die mit zahlreichen Aus-

¹⁾ Vgl. Z. physik. Chem., **76**, 131, 132ff. u. 137 (1911).

²⁾ Z. physik. Chem., **66**, 496ff. (1909).

³⁾ Diese Einsicht ist seither meist vergessen. Vgl. vorlieg. Skizze S. 127. II.

nahmen behaftete Regel kannte: Stark exotherme Reaktionen laufen meist langsamer ab, indem instabile Produkte Zeit finden, sich als Zwischenprodukte zu bilden. Chemisch stellte sich bei diesen Arbeiten heraus, daß Autoxydationen als instabile „Vorstoffe“ Primäroxyde bilden; es gelang auch W. Manchet, ihre Bildung von ihrer sauerstoffliefernden Verwertung zu trennen. Er zeigte auch, daß eine Aktivierung solcher Art auch bei gebundenem Sauerstoff möglich ist. „Es kennzeichnet (vgl. Handwörterbuch der Naturwiss., 2. Aufl. 1931, S. 86, Bd. I) die damals schon erwachende Einsicht, daß die klassischen Begriffe der Chemie hier nicht zureichen, wenn schon bei den Autoxydationen eine Anlagerung von O_2 koordinationsmäßig, ohne Bindung an Valenzgesetze angenommen ward. Mehr noch aber, wenn man dort, wo Primäroxyde nicht annehmbar scheinen, O_2 aber dennoch H_2O_2 bildete, von „Oxydation des H_2 in statu nascenti“ sprach, ohne diesen alten Ausdruck neu zu präzisieren. Übrigens war (und ist häufig auch heute noch) der begriffliche Inhalt des Wortes „Katalytische Aktivierung“ kaum weniger verwaschen.

Betont, „in statu nascenti“ den Moment der Loslösung eines Molekelstücks vom Ganzen und die „Erinnerung“ das Ganze, die da im Losgelösten noch merklich lebt (wir würden heute sagen: Die Nachwirkung des Fremdfelds, das gewirkt hatte), so hebt, „katalytische Wirkung“ die Berührung mit dem Bindungen lösenden Katalysator und seine Gegenwärtigkeit hervor (wir würden sagen: Die Wirkung des Fremdfelds schlechthin).“

„Jede Fremdfeldaktivierung läßt sich molekular als eine Ersetzung der ursprünglichen Molekelart durch eine andere (die nun reagiert, und zwar rascher) beschreiben. Diese andere kann ein Anlagerungsprodukt, ein Spaltungsprodukt oder ein Umwandlungsprodukt der „nicht aktivierten Molekelart“ sein oder ein Produkt dieser Produkte . . .“

Alle diese Molekelarten gehören noch immer dem an, was man in der klassischen Chemie als Molekelarten definierte, und was die physikalische Chemie reine Phasen nannte: Prinzipiell rein darstellbare Stoffe bestimmter Konstitutionsformel und bestimmten Molekulargewichts.

Vom Standpunkt des heutigen Physikers statistische Gemische hinreichender Vorzugsstabilität, durch halbdurchlässige Wände grundsätzlich von allem trennbar, was nicht ihresgleichen.

Daß dies auch noch bei der viel zitierten, aber meist nicht genau bekannten Arbeit von Svante Arrhenius . . ., ebenso ist, geht aus ihrem Wortlaut hervor,“ den wir oben kennenlernten (Seite 128 ff.).

Man sieht: Der Chemiker verstand und versteht auch meist heute noch unter „Aktivierung“ alle die Veränderungen an einem Stoff, die ihn eine ins Auge gefaßte Bruttoreaktion rascher durchmachen lassen. Insbesondere dann, wenn sich der Stoff in der aktiven Beschaffenheit (Ozon, Stoffe in Atomform, oder Stoffe in statu nascendi, oder Katalysatoren mit Aktivatoren usw.) als solcher anreichern und als verändert erkennen läßt oder wenn doch Andeutungen einer „stofflichen Abgegrenztheit“ des aktivierten Stoffs vorliegen.

Hier würde man besser sagen: der betreffende Stoff ist der „aktive“ selbst (nicht der aktivierte, nicht der angeregte), jener aber ist der „Aktivator“, der zur Bildung des „aktiven“ beizufügen war.

Mancher Physiker, soweit er nicht einfach an die elektrische „Aktivierung“ denken und Aktivierung mit Ionisation gleichbedeutend ansehen wird (— was ein Sonderfall des vom Chemiker mit Aktivierung gemeinten wäre —) pflegt überzeugt zu sein, daß die Bohrschen Anregungsstufen vor der Aktivierungsvorstellung geschaffen worden seien (und nicht 4 Jahre nachher) und daß Aktivierung nur ein anderes Wort sei für den scharfen Begriff Anregung aus der Physik.

Damit greifen wir wieder auf die geschichtliche Entwicklung zurück und sehen zu, worin denn nun der Beitrag bestand, den ich im Jahr 1909 zur chemischen Kinetik zu liefern versuchte.

Blieben nämlich bis dahin die Auffassungen, soweit nicht der geheimnisvolle status nascendi gestreift wurde, bei der klassischen Auffassung des Stoff- und Molekelbegriffs der Chemie, so habe ich 1909 eben dem Begriff des status nascendi im eigentlichen Sinn einen bestimmt umgrenzten quantitativen Inhalt verliehen. Es wurde einem gewissen Punkt in diesem status eine ganz bestimmte Beschaffenheit des in Reaktionen befindlichen Atom- oder Molekelsystems zugeordnet, gekennzeichnet durch zwei Energiebeträge, deren Differenz die Wärmetönung ist. Diese Energien nannte ich die status nascens-Energien und

zeigte, wie man sie aus kinetischen Messungen zu berechnen in der Lage ist¹⁾.

Das Neue meiner Arbeit gegenüber den vorangehenden und lange Zeit auch gegenüber den nachfolgenden Arbeiten anderer Forscher lag daran, daß sie durchaus das chemische R.E. selbst betrifft und nicht vor allem das, was vor- und nachher geschieht oder zur Vollendung der Reaktion allenfalls geschehen muß.

Jeder chemische Elementarprozeß endet in einer gegenseitigen Lageänderung von Atomen, jeder subatomare Elementarprozeß in einer gegenseitigen Lageänderung von Atomteilen.

Meine neue Vorstellung betraf ihrem Wesen nach beide Gruppen. Sie versuchte und versucht ganz allgemein zu sein und lehnt daher eine Spezialisierung auf ein besonderes Modell zwar nicht ab, bezeichnet eine solche aber nur als ein ersetzbares Näherungshilfsmittel.

Der Grundgedanke ist dabei der: Es gibt einen Ausgangsstoff. Es gibt ein primäres Reaktionsprodukt. Es muß einen Zwischenzustand geben, der keines von beiden und beides zugleich ist.

Dieser Zwischenzustand ist meines Wissens vor meiner Theorie von keiner Seite betrachtet oder gar präzisiert worden. Auf ihm fußt auch heute noch, nach über 30 Jahren alles, was Theorie der Reaktionsaktivierung heißt. Es ist also der Indifferenzzustand zwischen Ausgangsstoff und Produkt zugleich der Entscheidungszustand. Wird er von einer von beiden Seiten her erreicht, so kommt es zur Überschreitung im begonnenen Sinn. Andernfalls „fällt das System in seinen Ausgangszustand zurück.“ Darin liegt drittens, daß am Indifferenzzustand die Energie des bis dahin aktivierten Ausgangsstoffs gleich sein muß der des von der anderen Seite her bis dahin aktivierten Reaktionsprodukts. Das heißt im Sinn

¹⁾ Man findet diese Berechnungsweise, wenn auch nicht durchweg die Vorstellungen, korrekt dargelegt in dem bekannten ausgezeichneten Werk von W. Hückel, Die Theorien der Organischen Chemie, Band II; desgl. in der Physikalischen Chemie der Gasreaktionen von K. Jellinek; in Ulichs Kurzem Lehrbuch der Physikalischen Chemie; nur an wenigen anderen Stellen im Schrifttum deutscher Sprache (vgl. Anm. 3, S. 133) ist erkennbar, woher sie stammt.

heutiger Sprechweise: Im Indifferenzzustand besteht Resonanz zwischen den „rechts“ und „links“ von ihm vorhandenen verschiedenen Stoffen. Das aber bedeutet eben, daß hier der Übergang die Wahrscheinlichkeit Eins bekommen kann.

Soviel über die Kennzeichnung des Aktivierungszustands, solange man eine wirklich einzelne Elementarreaktion betrachtet. Die betrachtet aber der messende Reaktionskinetiker nicht, sondern, wenn er, wie üblich, bei konstanter Temperatur messend die Zahl der Reaktionsereignisse abzählt, so weiß er, oder sollte wissen, daß jedes dieser Ereignisse wieder vom anderen verschieden sein wird, so daß es also bei dieser Temperatur eine ganze Reihe von Indifferenz- oder Entscheidungs- oder Resonanz- oder Aktivierungszuständen geben muß, die alle dieselbe Folge „Umklappen“ (könnte man sagen), des Systems in die neue Atemlage bedingen. Damit erscheint der meßbare Aktivierungszustand als ein mehrdimensional gemittelter. „Ein paar Größenordnungen mehr“ gemittelt als der immerhin durch Stationarität gekennzeichnete Ausgangs- und ebenso als der Endzustand. Damit wird klar, daß mit diesem neuen Zustand eine ganz neue Art von Zuständen erstmals betrachtet und definiert war. Man könnte sagen, ein pathologischer Zustand der betreffenden Atome oder Moleküle, verglichen mit den stationären, physiologischen Zuständen. Man vergesse nie, daß der so definierte Aktivierungszustand nicht mehr notwendig der vom theoretischen Physiker bis heute fast ausschließlich gepflegten Welt der irgendwie stationären Zustände auch nur teilweise angehört, sondern zunächst und vorab den nicht stationären Zustand schlechthin verkörpert. Wenn dies im Schrifttum ab und zu vergessen wird, so daß man die Welt des Stationären wieder hereinträgt in den Begriff, so habe ich dafür volles Verständnis. Denn einmal wird man so lange als möglich aus der stationären Welt hinausbauen ins Unbekannte der nichtstationären; vielleicht gelingt es zum Teil noch mit Nutzen; das muß die Zukunft lehren. Denn aber zweitens bin ich selbst mehrfach, während der Entwicklung dieser Theorie, auch nachträglich ab und zu, gedanklich wieder der Versuchung erlegen, das Stationäre als selbstverständlich in dies Nichtstationäre hineinzutragen. Ich bin sicher, daß diese Versuchung es war, die andere Forscher vor mir gehindert hat,

auf diese Theorie zu verfallen, und daß sie heute noch viele über den wahren Inhalt der Theorie und dessen, was ich daran machte, täuscht. Wir werden weiter unten nochmals darauf zu sprechen kommen müssen.

Man sieht, daß der Begriff des aktivierten Zwischenzustandes durchaus an kein atomtheoretisches Modell gebunden war. Deshalb lebt er heute noch und entwickelt sich kraftvoll in den Händen der jungen Forschergeneration.

Ebenfalls ohne solches Modell gelangt man jetzt zum zweiten Zug der Aktivierungstheorie, zur Aktivierungsenergie (Status nascens-Wärme, Aktivierungswärme). Ihre Berechnung erfolgt grundsätzlich genau so wie die der Wärmetönung: Während diese aus dem T -Koeffizienten der Gleichgewichtskonstante nach der Gleichgewichtsisochore sich ergibt, erhält man die Aktivierungswärme aus dem T -Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstante. Da aber der T -Koeffizient der Molwärme der Ausgangsstoffe bei endlicher Wärmetönung im allgemeinen nicht genau gleich ist dem der Molwärme der Produkte, so müssen auch die Aktivierungswärmen wie die Wärmetönung selbst im allgemeinen T -abhängig sein. Sind sie groß, so sind aber die T -Koeffizienten klein und dann kann man $\log k$ gegen $-1/T$ auftragen und eine Gerade erhalten, anders gesprochen mit der Arrheniusschen Näherung $\ln k = -q/RT + \text{Konst.}$ arbeiten, also eine T -unabhängige Aktivierungswärme benutzen, und zwar immer für hinreichend kleine T -Bereiche.

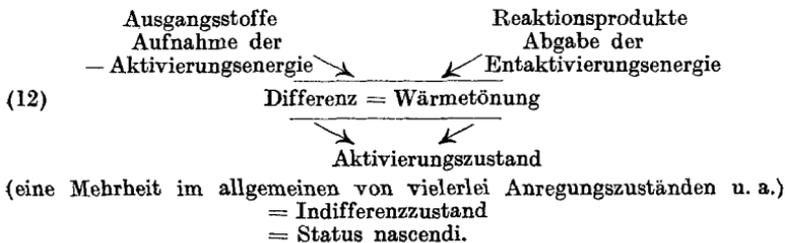
Damit tauchte dann von selbst auch die Frage nach dem Betrag der Integrationskonstante Konst. auf. Während die beiden ersten Aufgaben 1909—1910 erledigt waren, wurde die dritte, die im Prinzip gastheoretisch bereits durch Fr. Krüger, ja schon durch L. Boltzmann behandelt war, an Hand des experimentellen Zahlenmaterials erstmals von mir dahin beantwortet, daß man ohne andere Hilfsmittel¹⁾ auskommt, als sie die Gastheorie hier an die Hand gibt. So ist die Frage nach der Konstante insofern durch meine Theorie gefördert und gelöst worden, als ich zeigen konnte, es sei bei meiner Berechnung und Definierung der Aktivierung und der

¹⁾ Gemeint ist, daß man keine „kinetische T -Funktion“ $\varphi(T)$ einführen muß.

Aktivierungsenergie außerdem keine neue Annahme nötig, sondern man komme mit den üblichen Stoßzahlberechnungen der Gastheorie alsdann aus, und zwar in guter Näherung quantitativ im Einklang mit der Erfahrung.

Unser Bild, das sich jetzt ergab, ist also folgendes:

Jeder chemische — genauer gesagt — jeder molekulare Mittelwertsvorgang (also chemische Reaktion irgendwelcher Art, photochemische, elektrochemische usw., desgleichen jede andere Übertragung von Impuls oder Energie zwischen Partikeln, also Reibung, Wärmeleitung usw., Verdampfung, Schmelzung, Umwandlung irgendeiner Art), kommt erst dadurch zustande, daß die teilnehmenden Teilchen — Subatome, Atome, Molekeln oder Teilchengruppen, die eventuell im Stoß liegen — zuerst eine Energiespeicherung erfahren (sei es durch Aufnahme von Strahlung oder von Stoßenergie oder noch anders), danach aber und zwar im allgemeinen äußerst kurze Zeit danach, einen Energieverlust (der abermals in verschiedenen Formen der Energie erfolgen kann). Es ist also 1909 zur Behandlung aller soeben definierten „Reaktions“-Geschwindigkeiten das folgende Schema eines jeden Molekularprozesses aufgestellt worden.



Daß diese Präzisierung des hundertjährigen geheimnisvollen status nascendi, die wie die 4 Jahre später erscheinende Bohrsche Theorie der Spektren im Anschluß an eindringliche Beschäftigung mit der Balmer-Formel zustande kam¹⁾, als solche und damit als ein Bruch mit der damals gewohnten allgemeinen Denkweise bewußt wahrgenommen wurde, zeigen folgende Worte wohl am schärfsten, worin ich das (1911, Z. physik. Chem., Der Temperaturkoeffizient der chem. Reaktionsgeschwindigkeit V, S. 131) zum Ausdruck brachte:

¹⁾ Vgl. etwa M. Trautz, Z. f. math. u. nat. Unterr. 60, H. 3, S. 97 (1929).

Der „Übergang der Ausgangsstoffe in den status nascendi“ „kann auch im bloßen Aufrichten von Bindungen, bzw. in Lockerung von Elektronen bestehen.“ Die Aktivierungswärme „. . . hat natürlich mit irgendwelchem Zerfall in Atome ebenso wie bei anderen nicht über Atome selbst führenden Reaktionswegen gar nichts zu tun.“¹⁾

„Die physikalische Bedeutung der hier besprochenen Zwischenstoffe ist nach diesen Ausführungen physikalisch-qualitativ eine andere als die der Zwischenkörper bei einer Gruppe von Folgereaktionen. Nähme man gar keine bestimmten Stoffindividuen mehr an als Zwischenstoffe, so hätte nur die Betrachtung stetigen Übergangs eines Stoffes in einen anderen einen von der hier benutzten Auffassung wesentlich verschiedenen Charakter. Denn auch ein Ansatz, der sich auf die (damals) noch ganz in ihren Anfängen stehende Korpuskulartheorie der Moleküle stützen wollte, trüge atomistischen Charakter, käme also ohne eine endliche Anzahl von Zwischenstoffen (hier liegt die Anspielung darauf, daß es eine Mehrheit ist) — deren man bei stetigem Übergang unendlich viele brauchte — nicht aus. Ob diese aus Elektronen oder aus Atomen aufgebaut sind, ist in diesem Zusammenhang schließlich gleichgültig.“

Die Frage nach dem Zwischenzustand der Aktivierung ist offenbar keine nach Zwischenreaktionen, die bisher bekannt gewordenen qualitativ überhaupt vergleichbar gewesen wären, sondern eine nach Zwischenzuständen sui generis, von deren Dasein man bis dahin überhaupt nichts oder doch nichts Quantitatives gewußt hatte, die sich aus einer Mehrheit von untereinander verschiedenen zu einem statistischen Mittel zusammensetzten, wobei zunächst offen bleibt, nach welcher Statistik für diese nicht stationären Gebilde, „Reaktionsknäuel“, zu verfahren ist.

Es wird also ein aus verschiedenen Summen unstetiger Sprünge gemittelter bestimmter Energiebetrag dem Übergang in den Aktivierungszustand zugeordnet, welcher selbst nicht durch Zwischenstoffe chemischer oder physikalischer bekannter Art beschreibbar, sondern qualitativ neuer Art, sui generis sei.

¹⁾ Man vergleiche damit, was in dem sonst größtenteils empfehlenswerten und auch bei uns benutzten Lehrbuch für die anorgan. analyt. Praktikum von Wilhelm Jander, 1939, S. 31 steht.

Außerdem war also schon 1911 hervorgehoben, daß die Aktivierung durch elektronische Vorstellungen dargestellt werden kann, sofern nur der Übergang als unstetig, bzw. aus unstetigem zusammengesetzt, die zugehörige Energietönung durch den T -Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstante eindeutig bestimmt, und die qualitative Verschiedenheit von den früher betrachteten, „bloß im gewöhnlichen Sinn chemischen“ Unterschieden gewahrt bleibt.

Was schließlich die unabhängige, d. h. nicht aus dem T -Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstante abgeleitete Gewinnung von Aktivierungswärmen anlangt, so zeigt schon die elementarste Vorstellung vom Übergang einer in eine andere Atomkonstellation, daß bei hinreichender Entfernung der Atome aus ihrer Ausgangslage und hinreichender Annäherung an ihre neue Endlage irgendwo der Indifferenzzustand, der Aktivierungszustand erreicht sein muß nach Analogie der Überschreitung eines Bergpasses zwischen zwei Tälern¹⁾. Daß aber dieser Zustand, ähnlich dem, was van't Hoff von Arrhenius²⁾ Vorstellung sagt, einem Stück des Zerfalls entspräche, daß also die Aktivierungswärme hinreichend kleinen Molekeln einem eventuell abschätzbaren Stück der Zerfallswärme in Atome gleichkommt. Als solches Stück habe ich 1918³⁾ etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ angegeben, und an Beispielen belegt. Ich habe aber schon im Jahr vorher auch eine ganz andere Berechnungsweise für Zerfälle von zweiatomigen Elementarmolekeln durchgeführt, indem ich⁴⁾, 8 Jahre vor J. Franck (dem ich, wie vielen anderen Physikern, damals diese Arbeit zusandte), also lange vor der Entwicklung der Theorie der Bandenspektren, aus der Frequenz des Kontinuumbeginns im Absorptionsspektrum unmittelbar die Zerfallswärme in Atome berechnete, für die Halogene in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, und auch für Sauerstoff lange Zeit in besserer Über-

1) Ein Bild, das schon W. Ostwald zur Beschreibung von Katalysatorwirkung in der Vorlesung benutzt hat.

2) M. Trautz, Verh. d. Nat. Med. Ver. Heidelberg. NF. 15, 425 (1927).

3) Z. anorg. allg. Chem. 102, 90—94 (1918).

4) Man findet dieser Arbeit gedacht im Handbuch von Wien-Harms; in Weizels, meines Schülers Darstellung der Bandenspektren, und bei R. Mecke. Im übrigen freilich habe ich meines Wissens auf S. 127 und die Fußnote S. 133 zu verweisen.

einstimmung als selbst nach 1926¹⁾ seitens der Spektroskopie geschehen war.

In diesem Jahr entwickelte bekanntlich J. Franck die Theorie der Bandenspektren für diesen Fall und wies nach, daß man nicht bloß der Frequenz der Kontinuumgrenze selbst bedarf, sondern daß bei ihr noch ein Betrag abzusetzen sei, der Anfangsfrequenz der betreffenden Serie entsprechend, deren Konvergenz an der Kontinuumgrenze liegt. Auch bei Einsetzung dieses Betrags aber fallen die berechneten Zahlen nicht viel anders aus als meine rohe Berechnung 8 Jahre früher gelehrt hatte. Und daß ich sie als nur eine erste aber grundsätzliche Näherung betrachtet habe, ist a. a. O. nachzulesen in Z. anorg. Chem. 102, S. 118ff.

Nun haben die Zerfälle zweiatomiger Molekeln das besondere, daß man als Chemiker im Anfang allgemein annahm, es ständen der Wiedervereinigung freier Atome keine Hindernisse im Weg, wenn nur einmal der Zusammenstoß, also die Annäherung auf 10^{-8} cm erzielt sei. Man konnte dafür anführen, daß eine haltbare „Aktivierung“ — gemeint war hier Spaltung in Atome — bei den Halogenen unter gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur nicht gelingen wollte. Und auch heute noch ist es sehr auffallend, die Halogene darin mit Sauerstoff oder vor allem Wasserstoff zu vergleichen, dessen atomare Form wesentlich leichter konservierbar ist.

Man führt das bekanntlich — und das war einer der ersten und wichtigsten Fortschritte über meine Ergebnisse hinaus — auf den Impulssatz zurück; die Forderung war dem Physiker längst vertraut: Damit 2 Molekeln eines Gases, die sich treffen, vereint weiter wandern können, ist es notwendig, daß vor diesem Weiterwandern des nunmehr Einheitlichen ein weiteres Molekül hinzutritt und die Erhaltung des Impulssatzes ermöglicht, gewissermaßen den Energiebetrag abnimmt. Doch ist die letztere Ausdrucksweise mangelhaft; denn man weiß, es gibt Fälle, wo eine Molekel eine wesentlich höhere Energie mitführt, als ihrem Zerfall entspräche, ohne daß es doch zum Zerfall kommt. Es

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 102, 118 (1918); S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. A 1917, 14. Abt., S. 31.

ist also mindestens nicht allgemein richtig zu sagen: Zur Rekombination zweier Atome gehört deshalb ein drittes, weil sonst die neugebildete Molekel sogleich wieder zerfallen müßte. Sie muß das eben nicht.

Besser steht es mit der Begründung durch den Impulssatz, den man erhalten wissen will, und auch soll, solange es im Einklang mit der Erfahrung geht. Aber gerade da befriedeigt die Sachlage noch nicht, wie bereits die Erwähnung des Unterschieds im Verhalten der aktiven Halogene und der wenig aktiven Gase H_2 , N_2 , O_2 erwies. Es besteht da eine von der Theorie noch nicht hinreichend geklärte Beziehung zur „chemischen Aktivität“. Und es gibt auch andere Fälle — es sei an die Zerfallsmessung an N_2O und ähnliches erinnert —, wo die Anwendung des Impulssatzes nicht zwingend wirkt. Wie seine scheinbaren Durchbrechungen zu deuten sind, muß noch besser erforscht werden. Es scheint, es sei hier noch etwas Lohnendes zu finden.

Bei Gelegenheit aber dieser wichtigen neuen, wenn auch noch nicht allgemein befriedigend fundierten Erfahrung:

„Exotherme Zweieraddition von Atomen bedarf des Dreierstoßes“ verweise ich auf die meist unrichtige oder irreführende Wiedergabe, die meiner Behandlung von Dreierstoßvorgängen im Schrifttum (vgl. Fußnoten S. 127 und 133), seit über 2 Jahrzehnten zuteil wird.

Als ich auf der Aachener Bunsen-Tagung 1909 meine Reaktionsgeschwindigkeits- und Aktivierungstheorie vorgetragen hatte, fragte mich, sogleich nach dem Vortrag, Hr. Bodenstein, ob diese auch Reaktionsverzögerungen durch steigende Temperatur deuten könne. Ich habe dies sofort dahin beantwortet: Jawohl, sobald in der Reaktionsfolge ein Stoff gebildet wird, der durch Temperatursteigerung stärker zersetzt wird, als diese an sich die Reaktionsaussicht durch Aktivierung steigert; im besonderen also bei dem mir da von Bodenstein vorgelegten Beispiel $2NO + O_2 = 2NO_2$ dürfte ein Vorstoffgleichgewicht $NO + O_2 = NO_3$ oder $2NO = N_2O_2$ rasch zuerst angestrebt, durch Temperatursteigerung aber stark geschädigt werden. Die Folgereaktion aber $NO_3 + NO$ oder $N_2O_2 + O_2$ wird in jedem Fall (wenn sie einfach ist) durch Heizung sehr beschleunigt.

Ich habe dann später an Hand auch eigener Messungen bei $2\text{NO} + \text{Cl}_2$ und $2\text{NO} + \text{Br}_2$ diese Gedanken ausgebaut und mindestens genau durchüberlegt; was man aus den Arbeiten¹⁾ ersehen mag. Es hat Jahre gedauert, bis auch nur Wenige einsahen, daß man das Dreierstoßproblem (streng gleichzeitiges Treffen dreier Teilchen ist unendlich selten) sowohl ohne Betrachtung von Vorstoffen, physikalisch, wie mit solcher, chemisch, behandeln kann, beides an sich einwandfrei und mit gleichem Erfolg, aber mit verschiedener Belastung durch Sonderannahmen.

Praktische Dreierstöße — Gleichzeitigkeit des Zusammenliegens von 3 Molekeln im Gefolge nicht gleichzeitigen Zusammentreffens — bedingen alle Dreier- und Mehrervorgänge. Jede Annahme über Stoßdauer ist bei dieser Betrachtungsweise entbehrlich. Man kann vielmehr da die mittlere „Stoßdauer“ umgekehrt aus den betreffenden Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Das ist deshalb vorteilhaft, weil eine einigermaßen zuverlässige Berechnung der Stoßdauer im Wirklichkeitsfall nicht, vielmehr nur im Modellfall, möglich ist. Daß man die Größenordnung leicht abschätzt, versteht sich: Man schlägt um jedes Molekül eine Kugel etwa im Abstand, „ 10^{-8} cm“ und rechnet aus der bekannten Fluggeschwindigkeit der Molekeln ihre Verweilzeit in den Kugelschalen aus.

Bedeutungsvolle Ergebnisse der Kinetik in letztvergangenen 3 Jahrzehnten sind nun folgende:

Die experimentelle Erforschung zahlreicher Kettenreaktionen. Ihre Begründung verdankt man W. Nernst, ihre meisterhafte Erforschung M. Bodenstein und seiner Schule; und weiterhin vorab auch transatlantischen und englischen Forschern sowie W. Semenow. Hinzu kommen von denselben Seiten die wichtigen Nachweise, daß man auch ganz fern den Gleichgewichten mit dem Schema des kinetischen Massenwirkungsgesetzes auskommt. Dies war nicht selbstverständlich. Ein besonders wichtiges und noch immer nicht befriedigend abgeschlossenes Kapitel sind die Einerreaktionen in Gasen. Ein anderes die quantenmechanischen Ansätze zur Berechnung von

¹⁾ S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1915; Z. anorg. allg. Chem. 96, 18ff. (1916); 102, 125, Nr. 2, 149ff. (1918); 104, 174ff. (1919); 136, 1—47 (1924); Lehrbuch d. Chem. III, S. 92—95, 1924.

Aktivierungswärmen. Immerhin betreffen alle diese Ergebnisse mehr einen vollendeten Ausbau, als Ansätze, die Grundlagen durch andere, vielleicht bessere, vielleicht fruchtbarere zu ersetzen. Darum wenden wir uns diesen letzteren Fragen noch kurz zu.

Da ist zuerst die soeben gestreifte Frage nach der Geltung des einfachen kinetischen Massenwirkungsgesetzes. Es scheint, als ob es für solche Gasreaktionen, die noch meßbar langsam laufen, auch ganz fern vom Gleichgewicht gelte. Daß es für rascher laufende schließlich die Voraussetzung der Isothermie verlassen und in einer adiabatischen Form angesetzt werden muß, versteht sich. Ob aber nicht für sehr rasche und nicht mehr isotherme gleichgewichtsferne Vorgänge grundsätzlich andere Ansätze nötig werden, bleibt auch dort noch offen, wo man nicht etwa an experimentelle, durch Wandbedingungen und dergleichen gegebene Ansatzabänderungen zu denken ist. Immerhin ist das ein non liquet, das vielleicht nicht dringlich ist.

Zweitens kann man eine Theorie der Reaktionshemmungen (dieser Ausdruck umgeht den der Aktivierung) immer auf zwei Arten entwerfen¹⁾: Entweder führt ein Zusammenstoß zu nichts, weil die Energie zu klein ist und noch solche zugeführt werden müßte. Oder er führt zu nichts, weil die Energie zu groß ist und abgeführt werden müßte. Ersteres tritt ein, wenn es sich um eine Spaltung durch Stoß oder Umgruppierung durch ihn handelt; letzteres, wenn es sich um eine Vereinigung durch Stoß handelt. Energiezufuhr kann durch Stoß oder Strahlung oder beides erfolgen; Energiewegfuhr aber nur durch Stoß eines dritten oder durch Ausstrahlung. Das Rekombinationsleuchten, die eigentliche (kontinuierliche) Chemilumineszenz, kommt hier in Frage und ist ja bei Halogenen nachgewiesen. Wir sahen bereits, daß hier weitere Forschung noch am Platze ist.

Drittens kann man analog den bewährten Ansätzen für Wärmeleitung, Reibung und Diffusion ganz ohne die Akti-

¹⁾ Vgl. M. Trautz, Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl. „Chemische Kinetik“, 1931,

vierungsvorstellung, mindestens ohne die vom dynamischen Gleichgewicht arbeiten. Man weiß aber, daß der Ansatz nach Analogie des Ohmschen Gesetzes: „Reaktionsgeschwindigkeit = treibende chemische Kraft/Chemischer Widerstand“, der einzige, den seinerzeit auch M. Bodenstein einmal theoretisch diskutiert hat — er stammt wohl von W. Nernst — in der chemischen Kinetik bisher keine fruchtbare Entwicklung erfahren hat.

III. Zu den heutigen Grenzen der chemischen Kinetik

Bedenkt man die ungeheure und ausgezeichnete Arbeit, die seit Bunsens Zeiten der Chlorknallgasreaktion zugewandt worden ist, ohne daß doch eine befriedigende Klärung erzielt wäre, blickt man weiter auf die zum Teil sehr verwickelten Reaktionsverläufe in noch einfachen Gasgemischen, so weckt die Betrachtung die Frage, wie sich diese Verwicklungen wenigstens einigermaßen voraussehen ließen, wie sich aus dieser Fülle von meist einwandfreiem Beobachtungsmaterial etwas wie Regeln ableiten ließe. Aber noch mehr, man beginnt zu zweifeln, wieweit eine Kinetik dieser Art, welche die Geschwindigkeitskonstanten nur aus den Messungen selbst ableiten kann, auf die Dauer fruchtbar bleibt.

Ernster werden die Sorgen dann, wenn man für die Auswertung der Messungen auch die Abweichungen vom Gasgesetz berücksichtigen will, und vollends, wenn man die Reaktionen in Lösungen, gar noch die in konzentrierten Gemischen, ja in Hochpolymeren und Verwandten davon verfolgen sollte.

Wie die klassisch-chemische Voraussetzung einer großen Anzahl an sich untereinander gleichbeschaffener Molekeln hier verfällt, so auch die einer großen Anzahl wenigstens zu einem definierten Mittel summierbarer Reaktionsereignisse. Die Auflösung des Beobachteten in eine Summe von Elementarprozessen verliert hier zunächst durchaus ihren bei verdünnten Systemen bewährten Wert. Man kann nur noch von der an irgendwelchen Eigenschaften definierten Umwandlungsgeschwindigkeit oder Änderungsgeschwindigkeit oder Alterungsgeschwindigkeit reden und ihre zeitliche Änderung messend aufnehmen. Da Flüssig-

keiten, schon Wasser, mehr noch die Hochpolymeren, im molekularen Sinn komplex sind, so darf man vermuten, es werde sich die erfolgreiche Erforschung hier nicht von der Summierung der Vielheit der Teilcheneigenschaften aus vollziehen, sondern eher — und darin scheint mir Einigkeit zu bestehen zwischen Kolloidchemie und Makromolekularer Chemie — von der Einheit der Großvolumeneigenschaften aus, also von einer ausgeprägt phänomenologischen Untersuchung dieser Stoffkonstanten; und ebenso, wie schon van't Hoff zu sagen pflegte, von dem wundervollen Instinkt des Chemikers aus.