

Reaktionen mit intermolekularem Energieaustausch *

Von

O. K. Rice

Department of Chemistry, University of North Carolina,
Chapel Hill (N. C.), U. S. A.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1958)

Die Rekombination von Atomen und deren Umkehrung, die Dissoziation zweiatomiger Moleküle, erfordert die Anwesenheit eines inerten „dritten Körpers“, um Energie zu entfernen bzw. zu liefern. Man kann zwei Klassen von Reaktionsmechanismen unterscheiden: 1. einen „Zusammenstoß“- („Kollisions“-) Mechanismus, in dem die zur Verfügung stehende Energie für eine völlige Trennung der beiden Atome und des dritten Körpers voneinander ausreicht, und 2. einen „Komplexmechanismus“, bei dem etwas weniger Energie zur Verfügung steht, so daß bei der Trennung der beiden Atome der dritte Körper in loser Bindung an eines der beiden verbleiben muß.

Es werden Ausdrücke für die Geschwindigkeit dieser Mechanismen abgeleitet. Sie werden verglichen und die Bedingungen, unter denen der eine oder andere vorherrschen wird, betrachtet. Ferner werden die Gültigkeitsgrenzen der Gleichungen festgestellt. Die Theorie des Verfassers wird mit anderen vorgeschlagenen Theorien verglichen und auf die Rekombinationen von Brom-, Jod- und Wasserstoffatomen in Gegenwart verschiedener dritter Körper angewendet. Die beobachteten negativen Temperaturkoeffizienten dieser Reaktionen können als Folge erhöhter Dissoziation des Komplexes mit zunehmender Temperatur auftreten, doch kann auch der Kollisionsmechanismus aus verschiedenen Gründen einen negativen Temperaturkoeffizienten ergeben. Nach einem kürzlich gemachten Vorschlag sollte der Temperaturkoeffizient in Beziehung zu der Zahl von Gesamtkomplexen (Atompaar + dritter Körper) stehen, die ohne Rück-

* Die vorliegende Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

sicht auf die Energieverteilung unter den verschiedenen Freiheitsgraden des Gesamtkomplexes mindestens so viel Energie besitzen, als für den Zerfall des zweiatomigen Moleküls nötig ist. Dieser Vorschlag wird zurückgewiesen.

Der Zerfall von F_2O tritt nach einem aktivierenden Zusammenstoß auf, bevor noch der nächste Zusammenstoß stattfindet, so daß er sehr der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls ähnelt. Der Einfluß der inneren Freiheitsgrade auf die Zahl der aktivierenden Zusammenstöße wurde schon von *Koblitz* und *Schumacher* betrachtet. In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen der Quantisierung, der Anharmonizität der Schwingungen und der Rotation berücksichtigt und die „mittlere Lebensdauer“ berechnet. Der Zerfall von F_2O_2 wurde ebenfalls kurz betrachtet und auch über den Zerfall des Ozons wird eine kurze Bemerkung gemacht.

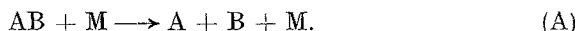
Es gibt eine große Anzahl chemischer Reaktionen, in denen der Energieübergang von einem Molekül auf ein anderes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Das klassische Beispiel ist natürlich die Rekombination von Atomen, die sich zu einem zweiatomigen Molekül nur bei Gegenwart eines dritten Partners vereinigen können, der die Abfuhr der überschüssigen Energie besorgen kann. Die umgekehrte Reaktion ist die Zersetzung eines zweiatomigen Moleküls, wobei die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Energielieferung von einem anderen Molekül ist. In vielatomigen Molekülen besteht die Möglichkeit einer Energiespeicherung, und bei hohen Drucken beinhaltet der für die Zersetzung bestimmende Schritt einen Energieübergang innerhalb des Moleküls. Bei niedrigen Drucken wird aber dieser letztere Schritt schnell im Vergleich zu dem Energieaustausch zwischen dem zerfallenden Molekül und irgendeinem anderen Molekül, und es wird auch hier die Energienachlieferung durch dritte Partner geschwindigkeitsbestimmend. Es existieren einige sehr interessante Fälle des Zerfalls kleiner Moleküle durch mit Energieübergang verbundene Zusammenstöße mit inerten Körpern. Diese Fälle wurden diskutiert, aber niemals richtig analysiert. Außerdem häuften sich vor kurzem viele neue Angaben über die Rekombination von Atomen und die Zersetzung zweiatomiger Moleküle und es wurden über deren verschiedene Eigentümlichkeiten auseinandergelassene Meinungen geäußert. Es scheint deshalb, daß Anlaß zu einer Analyse der Situation und einem Vergleich der verschiedenen Fälle besteht.

1. Die Rekombination von Atomen und der Zerfall zweiatomiger Moleküle — Allgemeine Grundlagen

Die Rekombination von Atomen und der Zerfall zweiatomiger Moleküle in Gegenwart eines dritten Körpers stellen im wesentlichen dasselbe Problem dar, da das Verhältnis der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten durch die Konstante des Dissoziationsgleichgewichts gegeben ist, die

— wenigstens grundsätzlich — mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet werden kann. Es ist oft leichter, die Dissoziation zu betrachten, weil dabei bloß ein Zusammenstoß von zwei Körpern vonnöten ist. Die Reaktion kann auf zwei Wegen erfolgen:

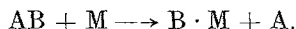
Wenn die Energie ausreicht, um das zweiatomige Molekül zu dissoziieren, ist der folgende Vorgang möglich, den wir den „Kollisionsmechanismus“ nennen wollen:



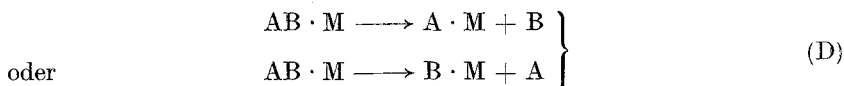
Wenn jedoch nicht ganz soviel Energie verfügbar ist, können wir es mit dem folgenden „Komplexmechanismus“ zu tun haben¹:



oder



Dabei ist $A \cdot M$ oder $B \cdot M$ ein lose gebundener Komplex, dessen schwache Bindungsenergie nichtsdestoweniger einen Teil der Energie für die Dissoziation liefert. Eine Reaktion des Typus (B) kann nach dem Mechanismus



vor sich gehen, vorausgesetzt, daß M ein genügend komplexes Molekül ist, so daß es die Bindungsenergie des Komplexes $AB \cdot M$ mindestens bis zum nächsten Zusammenstoß als innere Energie aufbewahren kann. In Wirklichkeit bedeutet allerdings die detailliertere Beschreibung [(C) + (D)] nur wenig mehr als (B). Der aktivierte Komplex sowohl in (B) als auch in (C) + (D) entspricht einer Konfiguration, bei der A und B in Gegenwart von M auseinanderstreben. Dabei würde im Mittel gerade ein bißchen weniger Energie vorhanden sein als zur Trennung aller drei Körper erforderlich ist. Im Modellfall würden wir annehmen, daß sich diese Konfiguration mit dem Ausgangszustand im Gleichgewicht befindet, wie dies in der Theorie des Übergangszustandes vorausgesetzt wird. Nur wenn diese Voraussetzung im Fall (C) + (D) ein wenig besser erfüllt ist, würde zwischen diesem und dem Fall (B) zu unterscheiden sein. Der Fall (C) + (D) ist aber besonders leicht zu formulieren. Die Geschwindigkeitskonstante k_d für die Dissoziation ist gegeben durch das Produkt der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (C) und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (D),

¹ O. K. Rice, J. Chem. Physics **9**, 258 (1941); E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. **33**, 283 (1937).

$$k_d = K_M k_M, \quad (1)$$

wobei alle in Konzentrationseinheiten angegeben sind. Eine unimolekulare Geschwindigkeitskonstante wie k_M ist im allgemeinen mit guter Annäherung durch die klassische Formel²

$$k_M = n \nu_0 e^{-\varepsilon'_D/kT} (r_m/r_e)^2 \quad (2)$$

gegeben; dabei ist n die Zahl der Elektronenzustände (die sämtlich als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden), aus denen Dissoziation erfolgen kann; ν_0 ist — mindestens sehr angenähert — die Schwingungsfrequenz von AB im Grundzustand und ε'_D eine Dissoziationsenergie, die in naher Beziehung zur Dissoziationsenergie ε_D von AB steht (gerechnet vom Minimum der Kurve potentielle Energie vs. Abstand bis zur Asymptote), aber vielleicht ein wenig davon abweicht, wenn die Dissoziationsenergie von A · M oder B · M von der von AB · M differiert. r_e ist der interatomare Abstand im Minimum der Potential-Energie-Kurve des dissoziierenden Moleküls und r_m an einem Punkt, wo die Energiekurve sich bereits

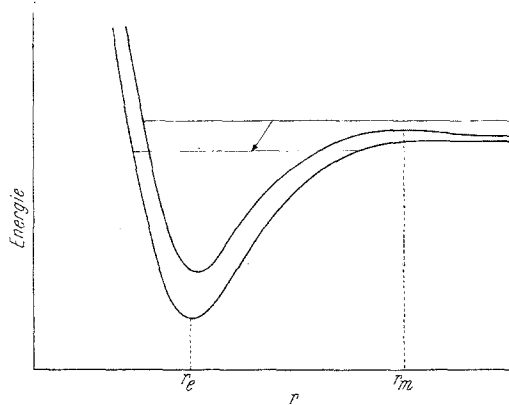


Abb. 1. Effektive Potential-Energie-Kurven für Radialbewegung. Untere Kurve: Drehimpuls Null; obere Kurve: Drehimpuls von Null verschieden. Siehe O. Oldenberg, Z. Physik **56**, 563 (1929)

ihrem asymptotischen Wert nähert. Wenn nämlich die Zentrifugalkraft der Rotationsbewegung bei dem Potential mitberücksichtigt wird, hat die entstandene Kurve, die effektive Energiekurve für die Radialbewegung, ein leichtes Maximum in einem Abstand, der vom Drehimpuls abhängt (Abb. 1); der mittlere interatomare Abstand bei diesem Maximum kann als r_m angenommen werden. Das Verhältnis $(r_m/r_e)^2$ berücksichtigt den Effekt der Rotationsenergie auf die Dissoziation^{2b}

^{2a} W. H. Rodebush, J. Chem. Physics **1**, 440 (1933); ^b O. K. Rice und H. Gershinowitz, J. Chem. Physics **2**, 853 (1934); **3**, 479 (1935). In diesem Ausdruck ist der Term kT/hQ_v , wo Q_v die Schwingungszustandssumme ist, auf seinen klassischen Wert ν_0 reduziert und es wird angenommen, daß die inneren Freiheitsgrade von M in aktiviertem Zustand die gleichen wie im Normalzustand sind. Die Ausdrücke von Rice und Gershinowitz differieren ein wenig in ihrer Form, zum mindesten im allgemeinen Fall, da sie Entropien statt Zustandssummen und Aktivierungsenergien statt Dissoziationsenergien (siehe R. C. Tolman, Statist. Mechanics, Chemical Catalog Co.,

und stellt die relative Dichte der Rotationszustände für den aktivierten Komplex im Vergleich zum normalen Molekül dar.

Nimmt man AB und M als annähernd kugelförmig an, so kann die Gleichgewichtskonstante K_M unter der Annahme klassischer Mechanik in folgender Weise geschrieben werden (vorausgesetzt, daß ε_M ausreichend größer als kT ist, was später erörtert werden wird):

$$K_M = 4 \pi a^2 \delta a e^{\varepsilon_M/kT}. \quad (3)$$

Darin ist ε_M die Dissoziationsenergie des Komplexes AB · M in AB und M, a eine effektive mittlere Distanz zwischen AB und M in dem Komplex und δa der mittlere Bereich dieser Distanz. Daher ist $4 \pi a^2 \delta a$ ein effektives freies Volumen für M, wenn es an AB gebunden ist (eine äquivalente Formulierung wird von *Atack* und *Rice*³ angegeben). So sehen wir, daß für den Komplexmechanismus

$$k_d = 4 \pi a^2 \delta a e^{\varepsilon_M/kT} n \nu_0 e^{-\varepsilon'/kT} (r_m/r_e)^2. \quad (4)$$

Die eben abgeleiteten Formeln gründen sich auf Mittelungen über verschiedene Energiezustände. Sie enthalten deshalb auch gewisse Beiträge von Zuständen der totalen Energie, bei denen die Reaktion schon nach Schema (A) ablaufen könnte. Wenn aber so viel Energie verfügbar ist, wird es andere Möglichkeiten geben, die in Gl. (4) nicht völlig richtig vorgesehen sind. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, den Kollisionsmechanismus gesondert zu betrachten.

In dem Kollisionsmechanismus kann der aktivierte Komplex als aus Paaren A + B bestehend angenommen werden, deren Abstand r den Wert r_m eben zu überschreiten strebt, verbunden mit dem dritten Körper, mit dem der Komplex innerhalb einer Zeit τ unmittelbar vorher zusammengestoßen ist. Diese Zeit τ kann als jene Zeit betrachtet werden, die das Paar A + B für eine Schwingung aus der Entfernung r_m (bei sich nähernden Atomen) auf den Abstand größter Näherung und zurück zur Entfernung r_m benötigt (dies ist vielleicht besser ersichtlich, wenn man die Assoziation von A und B betrachtet). Die Gesamtzahl von Zusammenstößen (je Volumseinheit je Zeiteinheit bei Einheitskonzentration der stoßenden Moleküle) ist nach der kinetischen Theorie durch

$$4 \pi \sigma_0^2 (kT/2 \pi \mu)^{1/2}$$

New York 1927, Kap. 21) verwendeten. Wegen eines diesbezüglichen Irrtums müssen die Stoßdurchmesser σ von Rice multipliziert werden mit

$$\exp [1/4 + 1/2 (E_v - RT)/RT],$$

worin E_v die Schwingungsenergie σ (thermische + Nullpunktsenergie) ist (der Multiplikationsfaktor ist 1,41 für Brom und 1,34 für Jod).

³ *D. Atack* und *O. K. Rice*, *J. Physic. Chem.* **58**, 1017 (1954). Ihr v_z , definiert durch die Entropie, ist gleich $4 \pi a^2 \delta a e^{1/2}$.

gegeben, wo σ_0 der Stoßdurchmesser und μ die reduzierte Masse des kollidierenden Paares (AB und M) ist. Die Konzentration jener, die innerhalb des Zeitintervalles τ zusammengestoßen sind, ist $4\pi\sigma_0^2(kT/2\pi\mu)^{1/2}\tau$. Der Bruchteil jener, die in der Zeiteinheit zerfallen werden, wird wieder durch Multiplikation mit $\nu_0 \exp(-\varepsilon_D/kT) (r_m/r_e)^2$ erhalten, wo ε_D als die wahre Dissoziationsenergie von AB aufgefaßt werden kann, vorausgesetzt, daß im Augenblick des Zusammenstoßes ein Gleichgewichtszustand besteht (wobei man die Gesamtmenge der Zusammenstöße im Auge haben muß). Wenn jedoch das Gleichgewicht nicht eingetreten ist, kann dies wenigstens angenähert in Rechnung gesetzt werden, indem man einen effektiven Stoßdurchmesser σ statt σ_0 verwendet. So erhalten wir für den Kollisionsmechanismus

$$k_d = 4\pi\sigma^2(kT/2\pi\mu)^{1/2}\tau n\nu_0 e^{-\varepsilon_D/kT} (r_m/r_e)^2. \quad (5)$$

Dieser Mechanismus ist im wesentlichen der gleiche wie der von *Steiner*⁴ betrachtete. Dieser Autor schätzte τ für ein Paar von Atomen ab, die sich einander zentrisch mit einer Energie von kT nähern, wobei eine Art roher numerischer Integration benützt wird. In dem allgemeineren Fall, wo nicht notwendig ein zentraler Stoß, sondern einer mit nicht verschwindendem Drehimpuls auftritt, möchten wir ein Paar betrachten, das das Maximum bei r_m mit der Überschußenergie kT passiert. Wir schlagen daher vor, τ auf einem etwas anderen Weg abzuschätzen, u. zw. mittels der Schwingungsdauer eines Atompaars, das in einem Niveau kT unterhalb der Asymptote festgehalten ist. Mit anderen Worten, wir wählen die in Abb. 1 mit dem Pfeil bezeichnete Substitution. Ein solches Paar hat einen etwas kleineren Abstand zu überwinden, kommt aber am entfernten Ende seines Weges zum Stillstand, während das im Übergangszustand befindliche nicht anhält. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen werden sich die Perioden sehr einander annähern und beide werden mit zunehmender Temperatur in einer zumindest qualitativ ähnlichen Weise abnehmen. Die Frequenz der in dem Niveau unterhalb der Asymptote liegenden Schwingung wird durch die übliche Quantenbedingung (Korrespondenzprinzip) gegeben als $\delta\varepsilon_v/h$, wo $\delta\varepsilon_v$ der Energieunterschied zwischen Schwingungsniveaus auf der Höhe des betrachteten Niveaus ist. So können wir schreiben:

$$\tau = h/\delta\varepsilon_v, \quad (6)$$

was auswertbar ist, wenn die Energieebenen bekannt sind. Wenn dieser Ausdruck für τ in Gl. (5) eingesetzt wird, ist das Resultat beinahe äquivalent demjenigen, das vom Verfasser erhalten wurde, als er den Effekt der zunehmenden Dichte der Schwingungsniveaus in der Nähe der Dis-

⁴ *W. Steiner*, Z. physik. Chem. **B 15**, 249 (1932).

soziationsgrenze auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrachtete¹. Es ist sehr interessant, daß der letztgenannte Gesichtspunkt sich als beinahe identisch mit dem von *Steiner* herausstellt.

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten für die beiden Mechanismen wird erhalten durch:

$$k_{a(Koll.)}/k_{a(Kompl.)} = (\sigma/a)^2 (\delta\sigma/\delta a) e^{-(\varepsilon_D - \varepsilon'_D + \varepsilon_M)/kT}, \quad (7)$$

wobei wir $\delta\sigma = (kT/2 \pi \mu)^{1/2} \tau$ setzen.

2. Beschränkungen der Gleichungen für den Komplexmechanismus

Es wurde hervorgehoben, daß Gl. (3) anwendbar war, wenn ε_M genügend größer als kT war. Die Natur der Störung, wenn kT den Wert ε_M überschreitet, ist interessant und auch von Bedeutung. Bei geringer Relativenergie kann die relative Bewegung von AB und M angenähert eine einfache harmonische Bewegung sein, und bei niedriger Temperatur ist δa die mittlere Amplitude dieser Bewegung in den tieferen Energieniveaus, die angeregt sind. Unter diesen Umständen wird δa proportional zu $T^{1/2}$. Bei höheren Temperaturen werden höhere Niveaus angeregt, die Anharmonizität beginnt Bedeutung zu gewinnen und δa wird nicht mehr proportional zu $T^{1/2}$ sein. Bei sehr hohen Temperaturen jedoch entsteht eine neue Lage. Wir nähern uns dann einem Zustand, in dem alle Schwingungsenergieniveaus des Komplexes beinahe gleichmäßig besetzt sind und keine merkliche weitere Änderung in der relativen Population erfolgen kann. Unter diesen Umständen wird die Gleichverteilung der kinetischen Energie zusammenbrechen und mittlere innere Energie und Entropie des Komplexes werden sich konstanten Werten nähern. Andererseits werden Entropie und Energie der dissoziierten Systeme zu wachsen fortfahren, so daß eine beträchtliche Abnahme in der Konzentration der Komplexe erfolgen wird. Gl. (3) wird gestört, da sie darauf beruht, daß sich die von den Impulsen in den Zustandsummen für den assoziierten und den dissoziierten Komplex herrührenden Terme verkürzen. Die Standardform für den Impulsteil einer Zustandsumme wird von einem Integral mit der oberen Grenze $= \infty$ abgeleitet und gilt nur, wenn eine unbegrenzte Zahl von Zuständen hoher kinetischer Energie und als Folge davon Gleichverteilung der kinetischen Energie vorhanden sind.

Wenn kT sehr groß wird, steigt die Rotationsenergie des Durchschnittskomplexes; dies bedeutet ein Anwachsen des Rotationspotentials, das bei kleinen Abständen viel größer als bei größeren ist; es bewirkt daher eine Abnahme der Dissoziationsenergie; mit anderen Worten, die Dissoziation des Komplexes durch Rotation wird bedeutend.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten erwähnten Effekte werden verursachen, daß die Wirkung des Komplexes als Reaktionszwischenstufe ungewöhnlich schnell abnimmt, wenn kT sich dem Wert ε_M annähert. Wenn jedoch die Gl. (3) und (4) nicht mehr erfüllt sind, folgt selbstverständlich dasselbe für Gl. (7), und wenn kT merklich ε_M übersteigt, muß der Kollisionsmechanismus vorherrschen, ohne Rücksicht darauf, was sich aus Gl. (7) schließen läßt.

3. Berechnungen des Kollisionsmechanismus

Zur Benützung der Gl. (5) müssen wir imstande sein, die richtigen Werte für die verschiedenen Größen einzusetzen. Diejenigen unter ihnen, welche Schwierigkeiten machen können, sind σ , τ , r_m und vielleicht n . Die Werte von τ und r_m können ziemlich gut geschätzt werden, wenn die Energiekurven und die Energiestufen bekannt sind, und auch hinsichtlich n sind meist Rückschlüsse möglich. Andererseits werden σ -Werte oft empirisch aus den beobachteten Werten von k_d erhalten, nachdem für die übrigen Größen eingesetzt worden ist. Wir versuchen sodann zu entscheiden, ob der so erhaltene Wert von σ möglich scheint. Hier scheinen einige allgemeine Bemerkungen darüber angebracht, was vernünftigerweise erwartet werden kann.

Wenn das zweiatomige Molekül AB dissoziiert, erfolgt dies zweifellos in einer Reihe von begünstigten Zusammenstößen und es scheint recht wahrscheinlich, daß der schließliche Energiezuwachs von der Größenordnung von kT ist. In den meisten Fällen ist der Abstand zwischen den Energiestufen in der Nähe der Dissoziationsgrenze geringer als dieser Wert. Deshalb erwarten wir nicht, daß Quanteneffekte bei der Bestimmung der Wirksamkeit von Stößen von Bedeutung sind. Wenn der dritte Körper M ein kompliziertes Molekül ist, kann ein direkter Energieübergang von einem Schwingungsniveau von M stattfinden, und in der Tat kann dies der wichtigste Prozeß sein. Wenn M jedoch ein Atom ist, benötigen wir einen Übergang von translatorischer Energie in innere Energie von AB. Ein Treffer eines Atoms, das sich entlang oder nahe der Verbindungslinie der Zentren von AB bewegt, wird sich als Umwandlung von translatorischer Energie in Schwingungsenergie von AB auswirken. Ein senkrecht zu dieser Richtung erfolgender Treffer wird zur Anregung von Rotationsenergie von AB Anlaß geben. Dies kann auch Dissoziation bewirken, besonders wenn der Energieaustausch in dem Moment eintritt, in welchem A und B sich nahe beisammen befinden, denn dann ist das angeregte Rotationspotential verhältnismäßig hoch im Vergleich zu dem beim Abstand r_m auftretenden. Ein solcher Treffer (bei nahem Abstand von A und B) ist aber ziemlich unwahrscheinlich, denn in einer so angeregten Schwingung werden die Atome A und B die meiste Zeit

am entfernten Ende in der Nähe von r_m verbringen, wo ihre gegenseitige Geschwindigkeit gering ist. Die Umwandlung in Rotationsenergie wird jedenfalls ähnlich dem Austausch von Energie zwischen zwei Edelgasatomen und hängt von den relativen Massen ab, wie dies übrigens auch bei der Umwandlung zwischen translatorischer und Schwingungsenergie der Fall ist. Dies wird im Abschnitt 4 besprochen werden.

Man wird erwarten, daß die Energieübertragung um so weniger wirksam sein wird, je größer die relative Energie von AB und M ist, worauf von *Bauer*⁵ hingewiesen wurde (der dies allerdings von einem anderen Gesichtspunkt aus diskutierte), da dann der Stoß nicht so lange währt. Nur für einen zentralen Stoß wird dies wahrscheinlich durch die Tatsache kompensiert, daß der Zusammenstoß härter sein wird. Anders für einen gleitend erfolgenden Zusammenstoß: Die Kräfte und die durchlaufenden Abstände werden nicht stark geändert werden, so daß ungefähr die gleiche Energiemenge ausgetauscht wird, doch wird die übertragene relative Energie (oder das Verhältnis übertragene Energie zu kT für einen durchschnittlichen Zusammenstoß) abnehmen, und gerade dies bestimmt die Wirksamkeit des Zusammenstoßes. Außerdem besteht bei einem schnelleren Zusammenstoß eine geringere Möglichkeit dafür, daß AB und M durch die Anziehungskräfte einander genähert werden (in das Gebiet tieferer potentieller Energie); dies wurde von *Kassel*⁶ erörtert.

Wir wenden uns jetzt der Bestimmung von τ zu. Wir wissen, daß der Abstand $\delta\varepsilon_v$ zwischen Energiestufen bei der Dissoziationsgrenze Null wird. In erster Annäherung können wir schreiben:

$$\delta\varepsilon_v = \alpha_\infty (v_\infty - v), \quad (8)$$

wo α_∞ eine Konstante, v die Quantenzahl und v_∞ der Wert von v bei der Dissoziationsgrenze ist. Die entsprechende Energiedifferenz $\varepsilon_\infty - \varepsilon_v$ folgt daraus durch Integrieren:

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_v = \alpha_\infty (v_\infty - v)^2/2. \quad (9)$$

Durch Gleichsetzen von $\varepsilon_\infty - \varepsilon_v = kT$ bestimmen wir $v_\infty - v$ und erhalten damit nach Gl. (8) den Wert von $\delta\varepsilon_v$ den wir in Gl. (6) einsetzen müssen. Man sieht, daß $\delta\varepsilon_v$ sich wie $T^{1/2}$ ändert, so daß τ die Temperaturabhängigkeit von $(kT/2 \pi \mu)^{1/2}$ in Gl. (5) aufhebt.

Wenn wir beim Minimum der Potential-Energie-Kurve beginnen, können wir in zweiter Annäherung schreiben:

$$\varepsilon_v = h\nu (v + 1/2) - \alpha_0 (v + 1/2)^2/2, \quad (10)$$

⁵ *S. H. Bauer*, vorgelegt bei der 133. Tagung der Amer. Chem. Society, in San Francisco (April 1958).

⁶ *L. S. Kassel*, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, Kap. 4. New York: Reinhold Chemical Co., 1932.

wo ν die zur besonderen Potential-Energie-Kurve zugehörige Frequenz und α_0 eine Konstante ist. Behandelt man den Ausdruck, als ob ν eine kontinuierlich veränderliche Variable wäre, so erhält man:

$$\delta\epsilon_\nu = d\epsilon_\nu/d\nu = h\nu - \alpha_0 (\nu + 1/2). \quad (11)$$

Im allgemeinen wird α_0 nicht gleich α_∞ sein. Beide werden nur dann einander gleich sein, wenn die lineare Form (11) durchweg bis zur Dissoziationsgrenze aufrecht bleibt, d. h. wenn die *Birge-Sponer*-Extrapolation gilt. Wenn die so gefundene Dissoziationsenergie größer (kleiner) als die experimentelle ist, werden die experimentell erhaltenen Werte α_∞ größer (kleiner) als α_0 sein.

Wenden wir uns den anderen Größen in Gl. (5) zu [die auch in Gl. (4) erscheinen], so stellen wir fest, daß r_m in ausreichender Weise aus gegebenen Energiekurven abgeschätzt werden kann (z. B. aus den von *Herzberg*⁷ gegebenen Kurven), und n muß für jeden einzelnen Fall gesondert diskutiert werden. Eine Bemerkung mag jedoch am Platze sein: In einem Fall wie bei J_2 oder Br_2 , wo es angeregte Elektronenzustände gibt, die ausgehend von dem Grundzustand der Atome in einem flachen Minimum bindend wirken, muß ein Atompaar, das in einem solchen Zustand gefangen worden ist, bei nachfolgenden Zusammenstößen entweder neuerlich dissoziiert werden oder gegebenenfalls in den Elektronengrundzustand des Moleküls gestoßen werden. Wenn der erste Prozeß vorherrscht, wird der angeregte Zustand sich nicht als Ursache einer Assoziation des Atoms auswirken; wenn der zweitgenannte Prozeß das Übergewicht hat, wird das aber der Fall sein und zu n beitragen. Die neuerliche Dissoziation wird eine Aktivierungsenergie erfordern. In Anbetracht der Art, wie man eine flache Energiekurve voraussichtlich über die Kurve für den Grundzustand zu legen hat, und in Hinblick auf die Wirkungsweise des *Franck-Condon*-Prinzips ist es auch wahrscheinlich, daß Übergänge von einem Elektronenzustand in einen anderen vorzugsweise aus einem ziemlich hohen Schwingungsniveau stattfinden. Die Energie, die für den neuerlichen Dissoziationsprozeß zu überwinden ist, muß jedoch größer sein, und daher sollte der effektive Wert von n mit der Temperatur abnehmen. Es wird aber von einer Vielfalt von Umständen abhängen, wie schnell und in welchem Temperaturbereich er abnimmt.

4. Die Assoziationsreaktion und ihr Temperaturkoeffizient

Die Konstante k_a für die Assoziationsreaktion kann aus k_d abgeleitet werden durch Benützung der Standardgleichung:

$$k_a = K \cdot k_d, \quad (12)$$

⁷ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I, 2nd ed. New York: D. van Nostrand Co., Inc., 1950.

wo K , die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$, in einer der Gl. (3) sehr ähnlichen Form geschrieben werden kann (man muß aber die Spinrentartungen n_A und n_B der Atome in Betracht ziehen — wir nehmen an, daß $n_{AB} = 1$ ist):

$$K = \frac{4\pi r e^2 \delta r e^{\varepsilon_D/kT}}{n_A n_B}. \quad (13)$$

In dieser Gleichung ist δr die freie Schwingungslänge des Moleküls AB, und man kann zeigen, daß sie mit der Schwingungsfrequenz verknüpft ist durch die Gleichung:

$$\delta r = v_0^{-1} (kT/2 \pi \mu_0)^{1/2}, \quad (14)$$

wenn μ_0 die reduzierte Masse des Paares A + B ist. Sind die Atome A und B identisch, so muß man dem durch Hinzufügen einer Symmetriezahl in Gl. (13) Rechnung tragen.

Die Gleichungen (13) und (4) oder (5) können in Gl. (12) eingesetzt werden. In dem Komplexmechanismus schaltet der Term $\exp(\varepsilon_D/kT)$ fast den Effekt des Termes $\exp(-\varepsilon'_D/kT)$ aus. Der größte Anteil der Temperaturabhängigkeit kommt von der kombinierten e -Potenz $\exp[(\varepsilon_M - \varepsilon'_D + \varepsilon_D)/kT]$. Der Term δa aus der Gl. (4) hängt von der Temperatur etwa wie $T^{1/2}$ ab und auch der temperaturabhängige Faktor, der in K vor der e -Potenz steht; nämlich δr , geht mit $T^{1/2}$. Auch n kann von der Temperatur abhängen und wird wahrscheinlich mit der Temperatur abnehmen wie in dem Kollisionsmechanismus, der in Abschnitt 3 besprochen wurde. In normalen Situationen ist die e -Potenz am wichtigsten und wird bewirken, daß k_a einen negativen Temperaturkoeffizienten hat. Wenn bei hohen Temperaturen Gl. (4) ungültig wird, wird ein zusätzlicher Beitrag zu dem negativen Temperaturkoeffizienten entstehen.

Im Fall des Kollisionsmechanismus [Gl. (13) und (5) in Gl. (12) eingesetzt] ergeben die Exponentialterme einen Faktor von 1. Es entsteht einmal eine Temperaturabhängigkeit von $T^{1/2}$, die von δr stammt. Die Temperaturabhängigkeit von τ kompensiert gerade diejenige des vorangehenden Faktors in Gl. (5). Der größte Teil der Temperaturabhängigkeit stammt aber wahrscheinlich von σ und n , welche voraussichtlich, wie wir gesehen haben, mit zunehmender Temperatur abnehmen. Daher kann für den Kollisionsmechanismus durchaus ein negativer Temperaturkoeffizient erwartet werden, doch sollte er nicht so stark negativ sein wie für den Komplexmechanismus.

5. Wigners Theorie

Eine Theorie der Assoziationsreaktionen — unter der Annahme des Kollisionsmechanismus (und lediglich anwendbar auf kugelsymmetrische

Atome, d. h. solche vom Edelgastypus) — wurde von *Wigner*⁸ auf der Grundlage der statistischen Mechanik entwickelt, indem er die Häufigkeit betrachtete, mit der Phasenpunkte eine Oberfläche im Phasenraum kreuzen, wobei die Oberfläche das Gebiet, in dem das Paar $A + B$ genügend Energie (kinetisches + gegenseitiges Potential) für seine Dissoziation besitzt, von dem Gebiete abschneidet, das einer geringeren Energie entspricht. Diese Betrachtung ergab eine zu große Reaktionsgeschwindigkeit, weil während eines einzigen Stoßes ein solches Kreuzen der Oberfläche mehrere Male erfolgen kann. Aus *Wigners* Theorie ergibt sich aber eine bemerkenswerte Folgerung: der Wert, den er für die Geschwindigkeitskonstante erhält (in Wirklichkeit ein oberer Grenzwert), ist von der Masse des dritten Körpers unabhängig. Die Wahrscheinlichkeit für den dritten Körper, in einer besonderen Lage zugegen zu sein, wo er für die Ableitung oder Lieferung von Energie verfügbar ist, hängt nicht von seiner Masse ab. Vielmehr hängt das tatsächliche Queren der kritischen Oberfläche anscheinend primär von der Bewegung der Atome in dem zweiatomigen Molekül ab. Man würde aber sicherlich erwarten, daß die Zahl der tatsächlichen Zusammenstöße von der reduzierten Masse der kollidierenden Körper abhängt. Die Zahl von Querungen der kritischen Oberfläche während eines einzigen Stoßes ist offensichtlich ein Kompensationsfaktor. So scheint man nicht erwarten zu dürfen, daß die oberen Grenzwerte für die Geschwindigkeitskonstanten, wie sie *Wigners* Theorie liefert, im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten, obwohl dies oft angenommen wurde.

6. Dissoziation und Assoziation von Jod und Brom

Die Assoziationen von Jod- und Bromatomen in Gegenwart eines dritten Körpers und die entgegengesetzten Reaktionen wurden von einer Anzahl von Autoren studiert. Wir wollen hier die Gl. (4) und (5) auf diese Reaktionen anwenden. Dazu müssen wir zuerst die Eigenschaften der Moleküle betrachten.

Die Energiekurven für Br_2 und J_2 für die bindenden Zustände, die vom Grundzustand der Atome ausgehen, werden schematisch in Abb. 2 gezeigt. Die Kurven für die Zustände $^1\Sigma^+_g$ und $^3\Pi_{1u}$ wurden beobachtet; von $^3\Pi_{2u}$ glaubt man aus theoretischen Gründen, daß es so wie in der Abbildung liegt. Der Zustand $^1\Sigma^+_g$ ist nicht entartet; die Zustände $^3\Pi_{1u}$ und $^3\Pi_{2u}$ sind doppelt entartet, so daß es in Wirklichkeit 5 bindende Potentialkurven gibt. Die Dissoziationsenergien vom Boden der Potentialkurve bis zur Asymptote sind in Tab. 1 angegeben, jene für die $^3\Pi_{2u}$ -Zustände sind geschätzt^{7,9}.

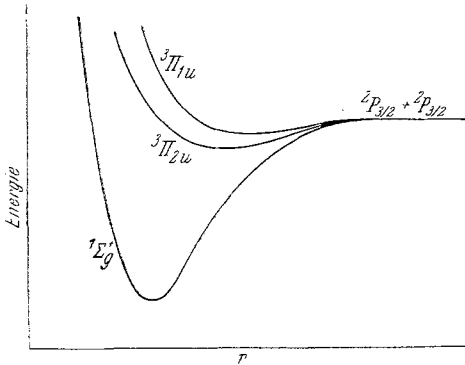
⁸ *E. Wigner*, J. Chem. Physics **5**, 720 (1937); **7**, 646 (1939).

⁹ *R. S. Mulliken*, Phys. Rev. **57**, 500 (1940); außerdem: persönliche Mitteilung.

Tabelle 1. Dissoziationsenergien für Br_2 und J_2 in cm^{-1}

	$1\Sigma^+_g$	$3\Pi_{2u}$	$3\Pi_{1u}$
Br_2	16065	3000	2251
J_2	12546	1600	658

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Zustände $3\Pi_{2u}$ und $3\Pi_{1u}$ bei der Auswertung von n zu berücksichtigen sind. Wie in Abschnitt 3 angegeben, hängt dies davon ab, ob ein in einem dieser angeregten Zustände festgehaltenes Paar eher durch nachfolgende Stöße dissoziiert wird oder ob es dazu veranlaßt wird, in den Grundzustand überzugehen. Ein Übergang in den Grundzustand bedingt offenbar einen Wechsel in der Multiplizität; nichtsdestoweniger stellt die Koppelung nach *Russel-Saunders* keine allzu genaue Beschreibung der Situation in Brom und besonders in Jod

Abb. 2. Schematisches Diagramm für die Energiekurven der bindenden Zustände von Br_2 und J_2

dar, sondern es tritt eine beträchtliche Vermischung von Triplett- und Singlett-Charakter in den verschiedenen Zuständen auf. Daher sollte deswegen der Übergang nicht unmöglich sein, sondern die gesamte Änderung des Drehimpulses sollte relativ leicht durch Änderung in den Rotationszuständen der individuellen Moleküle oder des Systems als Ganzem kompensiert werden, so daß Verschiebungen von einem Elektronenzustand zu einem anderen nicht allzu schwer erfolgen sollten. Wie in Abschnitt 3 ersichtlich, erfordert sowohl ein Übergang in einen anderen Elektronenzustand als auch die Dissoziation aus einem gegebenen Elektronenzustand eine gewisse Aktivierungsenergie, der zweitgenannte Prozeß jedoch mehr. Deshalb darf man erwarten, daß er langsamer vor sich geht, soweit dieser Faktor in Frage kommt. Jedoch können spezielle Kräfte vorzugsweise einen Übergang von einem Elektronenzustand in einen anderen bewirken; so haben im Fall der Jodrekombination *Christie, Harrison, Norrish* und *Porter*¹⁰ Anhaltspunkte dafür gefunden (s. S. 455 ihrer Veröffentlichung), daß der Übergang in einen anderen Elektronenzustand durch Stoß mit einem anderen Jodmolekül viel eher ausgelöst wird als durch Stoß mit einem inerten Gasatom. Auf alle Fälle scheint die Annahme vernünftig, daß Gleichgewicht zwischen den Elektronenzuständen erreicht wird und daß infolgedessen $n = 5$ ist, falls die Konzentration von J_2 nicht zu gering ist und bis kT vergleichbar mit der

Tiefe des flachen Minimums wird. Bei 300° K ist der Wert von kT gleich 208 cm^{-1} . Die Temperatur braucht nicht allzu viel höher zu werden, damit wir eine Abnahme des wirklichen Wertes von n für J_2 erwarten können. In der Tat kann der Wert für $n = 5$ sogar bei Raumtemperatur eine zu hohe Schätzung darstellen. In Br_2 würden wahrscheinlich höhere Temperaturen erforderlich sein, bevor der Wert von n kleiner als 5 wird.

Wenn $n = 5$ gesetzt wird, hat dies zur Folge, daß die Werte der anderen in den Gl. (4) oder (5) benützten Größen über die Elektronenzustände zu mitteln sind. Grundsätzlich wäre es besser, die Beiträge aller einzelnen Elektronenzustände zu addieren. Wir werden die Werte für die einzelnen Zustände einsetzen, sofern sie ermittelt worden sind; da aber der ${}^3\Pi_{2u}$ -Zustand nicht beobachtet worden ist, verwenden wir die Werte für die anderen Zustände als eine Grundlage zur Abschätzung der Mittelwerte.

Unter den zur Charakterisierung der Potentialkurven benötigten Größen befinden sich auch jene, die in den Gl. (8) bis (11) auftreten. Die Werte von $h\nu$ und α_0 sind bei Herzberg⁷ in cm^{-1} angegeben (in seiner Bezeichnungsweise sind es ω_e bzw. $2\omega_e x_e$). Mit ihnen führen wir die „Linearextrapolation“ für ε_D aus, die mit den Werten in Tab. 1 verglichen werden kann; mit Hilfe der von Herzberg (z. B. in seiner Abb. 193) dargestellten Kurven leiten wir eine glaubhafte Vermutung hinsichtlich α_∞ ab. Die Werte von $\delta\varepsilon_v$ bei einer Energie kT unterhalb der Asymptote können dann aus den Gl. (8) und (9) erhalten und die Werte der entsprechenden übrigen Größen berechnet werden. Tab. 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die Werte von $(r_m/r_e)^2$ sind nach der Abb. 201 von Herzberg geschätzt. Werte von $\delta\sigma$ der Gl. (7) sind in Tab. 3 als Funktion von μ angegeben.

Tabelle 2. Eigenschaften der Potential-Energie-Kurven für Br_2 und J_2 (v_0 bezieht sich auf den Grundzustand, v auf irgendeinen Zustand)

	Br_2			J_2		
	${}^1\Sigma_g^+$	${}^3\Pi_{1u}$	Geschätzter Durchschnitt	${}^1\Sigma_g^+$	${}^3\Pi_{1u}$	Geschätzter Durchschnitt
$h\nu$ (cm^{-1})	323,2	170,7		214,6	44,0	
α_0 (cm^{-1})	2,14	7,38		1,225	2,02	
ε_D (extrapol.) (cm^{-1})	24400,0	1970,0		18800,0	480,0	
α_∞ (cm^{-1})	4,28	5,5		2,45	1,2	
$\delta\varepsilon_v$ (cm^{-1}) (298° K)	42,0	48,0	46,0	32,0	22,0	25,0
$\tau \cdot 10^{13}$ (s) (298° K)	7,9	6,9	7,2	10,4	15,2	13,3
$\tau \cdot 10^{13}$ (s) (Steiner, 500° K)	4,0					
τv_0	7,7	6,7	7,0	6,7	9,8	8,6
$(r_m/r_e)^2$			5,0			5,0

Tabelle 3. $\delta\sigma$ in Å als eine Funktion von μ in Atomgewichtseinheiten bei 293° K

μ	Br_2		J_2	
	$1\Sigma^+_g$	$3\Pi_{1u}$	$1\Sigma^+_g$	$3\Pi_{1u}$
4	2,5	2,2	3,2	4,7
25	0,99	0,86	1,3	1,9
100	0,49	0,43	0,65	0,95

Eine sorgfältige Studie über den Einfluß von Edelgasen als dritte Körper bei der Rekombination von Jodatomen wurde von *Christie, Harrison, Norrish* und *Porter*¹⁰ ausgeführt. In einer früheren Arbeit¹¹ waren sie zur Ansicht gekommen, daß *Wigners* Berechnung⁸ zwar eine zu hohe Schätzung der Geschwindigkeitskonstanten gab, der Gang für die verschiedenen Edelgase aber wie bei den experimentellen Ergebnissen war. Nachdem in der späteren Arbeit Korrekturen für verschiedene störende Einflüsse angebracht worden waren, erhielten sie die in Tab. 4 dargestellten Ergebnisse. Sie wurden mit *Wigners* Ergebnissen (die unter Annahme $n = 7$ neu berechnet wurden¹¹) verglichen. Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß in *Wigners* Berechnung der Effekt der Masse des dritten Körpers herausfällt. Bloß der verhältnismäßig geringfügige Effekt des zunehmenden Stoßquerschnitts bleibt, der der zunehmenden Größe der Edelgasatome zuzuschreiben ist. Die Gl. (5), die nach Meinung des Verfassers in Kombination mit Gl. (12) eine bessere Erklärung des Kollisionsmechanismus geben sollte, zeigt eine Abhängigkeit von $\mu^{-1/2}$. Offenkundig gibt es keine einfache Korrelation mit irgendeiner Version des Kollisionsmechanismus, und es wird notwendig sein, dies in einer weiteren Analyse zu klären.

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstante k_a für die Assoziationsreaktion $\text{J} + \text{J} + \text{M} \rightarrow \text{J}_2 + \text{M}$ in $\text{ml}^2 \text{ Moleküle}^{-2} \text{ s}^{-1} (\cdot 10^{12})$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$2 k_a$ (exp.)	0,67	0,92	1,84	2,25	2,99
$2 k_a$ (<i>Wigner</i>)	7,0	7,7	9,4	10,3	11,5
σ [exp., aus Gl. (5)]	1,1	1,9	3,1	3,9	4,9

Die Kräfte zwischen He und J_2 oder J sind sicherlich so klein, daß wir einen Kollisionsmechanismus voraussetzen und daher Gl. (5) an-

¹⁰ *M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish* und *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 231**, 446 (1955).

¹¹ *M. I. Christie, R. G. W. Norrish* und *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 216**, 152 (1952).

wenden können. Setzt man $n = 5$ und benützt man die Resultate der Tab. 2 und die Gl. (12), (13) und (14), so findet man aus dem experimentellen Wert von k_a in Tab. 4, daß $\sigma = 1,1 \text{ \AA}$ ist. Dieser Wert ist ziemlich klein und weist auf einen ziemlich niedrigen Wirkungsgrad der Zusammenstöße hin. Dies überrascht nicht¹², da Helium um so viel leichter als J ist. Wenn wir annehmen, daß He Translationsenergie auf ein individuelles J-Atom übertragen muß, um Schwingung in J_2 zu erregen, so stellen wir fest, daß ein in Bewegung befindlicher Körper von $1/30$ der Masse eines in Ruhe befindlichen maximal $1/8$ seiner kinetischen Energie auf den letzteren übertragen kann. Wenn wir an eine Übertragung der Schwingungsenergie auf Rotationsenergie denken, für die die reduzierte Masse (μ_0) von J_2 maßgebend ist, finden wir noch immer, daß eine bewegte Masse, die $1/15$ so schwer wie eine in Ruhe befindliche ist, höchstens $1/4$ ihrer kinetischen Energie übertragen kann. So ist der niedrige Wirkungsgrad überhaupt nicht überraschend.

Die in der gleichen Weise durchgeführte Berechnung von σ für die übrigen Edelgase gibt die in Tab. 4 angeführten Werte. Man sieht daraus, daß für die schwereren Gase σ etwas größer wird, als man erwarten sollte. Die Werte liegen nicht außerhalb des Bereiches des gaskinetischen Stoßdurchmessers, doch würde man im Energieübertragungsprozeß auch dann einen nicht zu guten Wirkungsgrad erwarten, wenn die Massen besser zueinander passen, als dies bei He der Fall ist. Man darf wohl das ziemlich große Anwachsen der rückgerechneten Werte von σ einem Beitrag des Komplexmechanismus zuschreiben. Betrachten wir beispielsweise den Fall des Argons. Der Wert von ε_M für ein Paar von J_2 -Molekülen muß ungefähr 2,0 kcal sein, während der für ein Paar von Argonatomen etwa 0,25 kcal ist¹³. Nimmt man das geometrische Mittel, so schätzen wir, daß ε_M für $J_2 \cdot A$ rund 0,7 kcal ist und daß es für $J \cdot A$ nicht allzu verschieden sein sollte. Da man erwarten kann, daß a größer ist als σ und da, wie wir sehen werden, eine vernünftige Schätzung von δa bei 1 \AA liegt, ersehen wir aus den Werten von $\delta\sigma$ in Tab. 3, daß bei Raumtemperatur der Komplexmechanismus sogar in diesem Falle zumindest von gleicher Bedeutung sein sollte wie der Kollisionsmechanismus.

Die Rekombination der Jodatome in Gegenwart von Benzol ist hingegen ein Beispiel für einen Fall, wo der Komplexmechanismus überwiegen sollte. Daß die Komplexbildung bedeutend ist, wird durch den großen Wert von $2k_a$ ^{14a} angedeutet: 50 bis $100 \cdot 10^{-32} \text{ ml}^2 \text{ Moleküle}^{-2} \text{ s}^{-1}$

¹² O. Oldenberg, Phys. Rev. **37**, 194 (1931).

¹³ O. K. Rice, J. Chem. Physics **12**, 289 (1944). — Wir benützen den Wert von $-Ep$ bei den niedrigsten Temperaturen, dividieren durch 6, die Zahl der nächsten Nachbarn, und schätzen roh den Einfluß der entfernteren Nachbarn ab.

^{14a} E. Rabinowitsch und W. C. Wood, J. Chem. Physics **4**, 497 (1936).

bei Raumtemperatur. In diesem Fall maßen *Atack* und der Verfasser die Dissoziationskonstante für den *van der Waals*-Komplex $J_2 \cdot C_6H_6$ in der Dampfmischung³, so daß die experimentelle Geschwindigkeitskonstante mit den Gl. (1) und (2) verglichen werden konnte, wobei die Gl. (12), (13) und (14), aber nicht die Gl. (3) benützt wurden. Wenn man $n = 5$ und $(r_m/r_e)^2 = 5$ setzt und andere Größen von *Herzberg*⁷ nimmt, ergibt dies $k_a = 33 \cdot 10^{-32}$ bei 293⁰ K, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Aus der Gleichgewichtskonstante und ihrem Temperaturkoeffizienten wurde gefunden, daß das ΔH der Dissoziation 2,44 kcal je Mol ist; dies entspricht einem ΔE (was ungefähr das Gleiche wie $\varepsilon_M - kT/2$ ist) von 1,55 kcal je Mol bei der Versuchstemperatur von rund 450⁰ K. Der Wert von a ist ungefähr 5 Å, der von δa (nach der früheren Bemerkung³) ist 0,7 Å.

Die wahrscheinlich allgemeine Bedeutung einer Komplexbildung wird durch die Beobachtung von *Russell* und *Simons*^{14b} angedeutet, daß eine Beziehung zwischen der Assoziationskonstante für Jodatome und dem Siedepunkt des dritten Körpers zu bestehen scheint, denn je höher der Siedepunkt liegt, desto größer sind die Kohäsionskräfte nicht nur zwischen den Molekülen des dritten Körpers selbst, sondern auch zwischen einem dritten Körper und dem Jod.

Ein Fall von besonderem Interesse ist der von Jodmolekülen selbst als dritter Körper, für die k_a -Werte im Bereich von 470 bis $720 \cdot 10^{-32} \text{ ml}^2 \text{ Moleküle}^{-2} \text{ s}^{-1}$ angegeben worden sind^{10, 15}. Dies sind ungefähr zehnmal so große Werte wie für Benzol. Ein solcher Faktor würde eine Aktivierungsenergie verlangen, die nur um ungefähr 1,5 kcal bei Raumtemperatur negativer wäre, wenn die Differenz dem *Boltzmann*-Faktor zuzuschreiben ist. Aus der Arbeit von *Atack* und *Rice* folgt aber, daß die Bildungswärme des $J_2 \cdot J_2$ -Komplexes nur ungefähr 0,8 kcal größer ist als die des Benzolkomplexes und daß sein K_M nur 1,6mal so groß wie das von $J_2 \cdot C_6H_6$ bei Raumtemperatur ist. Wir müssen wahrscheinlich das große k_a einer besonderen Stabilität von J_3 (die eine Differenz zwischen ε_D und ε'_D verursacht) zuschreiben, wie von *Christie*, *Harrison*, *Norrish* und *Porter*¹⁰ vermutet wurde. Eine Berechnung von *Rollefson* und *Eyring*¹⁶ weist darauf hin, daß Valenzkräfte die Ursache einer Dissoziationsenergie des J_3 von vielleicht 2,5 kcal sein könnten. Diese würde wahrscheinlich — zumindest zum Teil — der Dissoziationsenergie hinzuzufügen sein, die den *van der Waals*-Kräften entspringt. Die Valenzkräfte aber würden für verschiedene Konfigurationen verschieden sein, während die *van der Waals*-Kräfte nicht viel von der Konfiguration

^{14b} *K. E. Russell* und *J. Simons*, Proc. Roy. Soc. [London] A **217**, 272 (1953).

¹⁵ *D. Britton*, *N. Davidson*, *W. Gehmann* und *G. Schott*, J. Chem. Physics **25**, 804 (1956).

¹⁶ *G. K. Rollefson* und *H. Eyring*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 170 (1932).

abhängen würden. Da eine spezielle Anordnung eine niedrige Entropie bedeutet, die teilweise dem Effekt des *Boltzmann*-Faktors entgegenwirken würde, müssen wir entweder die Eigenschaften der speziellen Konfiguration, wenn sie stark begünstigt ist, betrachten oder, wenn dies nicht der Fall ist, eine mittlere Bildungswärme für die verschiedenen Konfigurationen ansetzen. Es verdient festgestellt zu werden, daß die von *Rollefson* und *Eyring* diskutierte Potential-Energie-Kurve ein Maximum hat, so daß die Dissoziation des Komplexes eine Aktivierungsenergie erfordert, die größer als seine Dissoziationsenergie ist; diese Aktivierungsenergie kann bis zu 5 kcal betragen, wenn die Dissoziationsenergie 2,5 kcal ist. Wenn der Komplex eine beschleunigende Wirkung auf die Assoziation von Jodatomen haben soll, muß er nahezu in Gleichgewichtsmengen vorhanden sein; dies bedeutet, daß die Reaktion $J_3 + M \rightarrow J_2 + J + M$, die eine Aktivierungsenergie von ungefähr 5 kcal hat, schneller vor sich gehen muß als die Reaktion $J_3 + J \rightarrow 2 J_2$, die wahrscheinlich keine Aktivierungsenergie hat. Die Aktivierungsenergie bringt einen *Boltzmann*-Faktor mit sich, der bei Raumtemperatur von der Größenordnung von $e^{-8,5}$ oder ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ sein wird. Dieser wird teilweise durch die der Reaktion $J_3 + M$ entsprechenden Faktoren $\tau_{v_0} = (h\nu_0/\delta\varepsilon_v)$ und $(r_m/r_e)^2$ ausgeglichen; andererseits dürfte die Reaktion $J_3 + M$ bedeutend weniger wirksam sein als die Reaktion $J_3 + J$. Wir müssen vermutlich annehmen, daß die letztere Stoß für Stoß eine etwa 10^3 mal höhere Wirksamkeit besitzt. Da *Christie, Harrison, Norrish* und *Porter* scheinbar zuweilen Verhältnisse von Jodatomen zu M hatten, die größer waren als 1 Teil in 10^3 , kann man erwarten, auf einige Effekte zu stoßen, die auf den Mangel an Gleichgewicht zurückzuführen sind, doch scheinen sie nicht beobachtet worden zu sein.

Die Rekombination von Bromatomen in Gegenwart eines gegebenen dritten Körpers geht mit ungefähr derselben Geschwindigkeit oder ein wenig langsamer vor sich als die Rekombination von Jodatomen. Br_2 scheint als dritter Körper in der Bromatom-Rekombination nicht von so besonderer Wirksamkeit zu sein¹⁷, im Gegensatz zu J_2 bei der Jodatom-Rekombination, doch wurden Versuche nur bei hohen Temperaturen ausgeführt.

In den letzten Jahren wurden Temperaturkoeffizienten für die Brom- und Jodreaktionen in einer Anzahl inerte Gase gemessen. Dies wurde ausgeführt für die Assoziationen aus Atomen im Bereich niedriger Temperaturen nach der Blitzphotolyse-methode^{14b, 18} und für die Dissoziationen der Moleküle im Hochtemperaturbereich nach der Stoßwellenmethode^{15, 17}. Diese letztere gab im allgemeinen sehr niedrige Aktivierungsenergien, die

¹⁷ *H. B. Palmer* und *D. F. Hornig* *J. Chem. Physics* **26**, 98 (1957).

¹⁸ *R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf* und *J. E. Willard*, *J. Chem. Physics* **26**, 1287 (1957).

großen negativen Aktivierungsenergien für die Dissoziation entsprechen; es scheint wahrscheinlich, daß sie auf experimentellen Fehlern beruhen, und deshalb werden sie hier nicht betrachtet. Jedoch passen die Ergebnisse aus dem mittleren Temperaturbereich der Stoßwellenmethode gewöhnlich gut zu den Messungen im Bereich der niederen Temperaturen und können einige Bedeutung haben, auch wenn ein Fehler in der hohen Temperatur von, sagen wir, 3%, der im Bereich der Möglichkeit liegt¹⁷, sie sehr stark verändern würde. Die für die scheinbare Aktivierungsenergie der Assoziation ϵ_a erhaltenen Werte wurden aus der Gleichung

$$d \ln k_a/dT = \epsilon_a/kT^2$$

berechnet und in Tab. 5 wiedergegeben.

Wir bemerken zuerst, daß sogar im Fall des He, für das der Komplexmechanismus ohne Bedeutung ist, eine beträchtliche scheinbare negative Aktivierungsenergie vorhanden ist. Diese muß sich aus einer Abnahme von n und σ mit der Temperatur ergeben, wie in Abschnitt 3 und am Beginn des vorliegenden Abschnittes erörtert wurde.

In den übrigen Fällen erscheint der Temperaturkoeffizient etwas größer, als er auf Grund der Bildungswärme des Komplexes vorausszusehen wäre. Mit Ar, O₂ und N₂ als dritten Körpern wird sowohl der Kollisionsmechanismus als auch der Komplexmechanismus maßgebend sein. Der Kollisionsmechanismus kann, wie eben bemerkt, einen negativen Aktivitätstemperaturkoeffizienten besitzen, und zwar wegen der Variation von n und σ ; doch wenn n im Fall des J₂ bei etwa Raumtemperatur abnimmt, sollte er im Fall von Br₂ bis zu viel höheren Temperaturen nicht abnehmen, und zwar wegen der höheren Dissoziationsenergien der schwach bindenden Elektronenzustände (außer der sehr seichte ³Π_{1u}-Zustand ist schon bei Raumtemperatur vollständig unwirksam für J₂ und man beobachtet nur den Effekt der etwas tiefer liegenden Kurven). Im Fall des Komplexmechanismus würde nicht nur die Bildungsenergie des Komplexes zu einem negativen Temperaturkoeffizienten beitragen, sondern auch eine Abnahme des n auftreten und der in Abschnitt 2 diskutierte Effekt würde im Bereich höherer Temperaturen bedeutungsvoll. Wenn allerdings der dritte Körper an das reagierende Molekül über ein größeres Zeitintervall gebunden bleibt, wäre keine große Abnahme in der Wirksamkeit des Prozesses, d. h. keine große Abnahme des Effektivwertes von σ mit steigender Temperatur zu erwarten. Sogar im Fall von J₂ in Benzol scheint die scheinbare negative Aktivierungsenergie ein wenig groß, denn das ΔE der Dissoziation des J₂ · C₆H₆-Komplexes (entsprechend $\epsilon_M - \frac{1}{2} kT$) ist nur 1,5 kcal und es tritt der Faktor δr aus Gl. (13) ebenso wie der Faktor δa in dem Endausdruck für k_a auf. Jeder davon ist proportional zu $T^{1/2}$, und das gibt von jedem einen positiven Beitrag von $kT/2$ zu ϵ_a .

Tabelle 5. Scheinbare Aktivierungsenergien für Assoziation in kcal je Mol

Reaktion	Temp.-Bereich (°K)	$-\epsilon_a$	Lit.
Br in Ar	300—430	2,0	18
	430—1670	1,7	17, 18
Br in O ₂	300—430	1,2	18
J in He	293—400	1,5	14 b
	293—1300	1,3	10, 15
J in Ar	293—400	2,1	14 b
	300—430	1,4	18
	293—1300	1,5	10, 15
J in N ₂	293—400	2,0	14 b
	293—1300	1,7	14 b, 15
J in O ₂	293—1275	1,8	14 b, 15
J in CO ₂	293—400	2,0	14 b
	293—1120	2,2	14 b, 15
J in Cyclohexan	293—400	1,8	14 b
J in Benzol	293—400	2,4	14 b
J in J ₂	293—1300	$\geq 3,4$	15

Der Temperaturkoeffizient für Bromatome in Argon scheint vergleichsweise ein wenig mehr negativ als zu erwarten wäre, da n nicht so schnell wie für Jod variiert und die Bindungskraft zwischen einem dritten Körper und Br geringer sein sollte. Im allgemeinen scheinen die Temperaturkoeffizienten aber nicht zu weit von der Erwartung zu liegen und eine eingehende Diskussion sollte wahrscheinlich bis zum Vorliegen sicherer experimenteller Ergebnisse aufgeschoben werden.

Die negativen Temperaturkoeffizienten haben zu der Vorstellung geführt¹⁷ (wie in der Tat früher geäußert wurde¹⁹), daß die Dissoziationsgeschwindigkeit proportional zu der Zahl von Komplexen $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ ist, die ohne Rücksicht auf die Verteilung unter die einzelnen Freiheitsgrade so viel Energie besitzen, als für die Dissoziation des Br_2 -Moleküls notwendig ist. Dies veranlaßt die Einführung eines Terms T^{-s+1} , wo s die Zahl der Freiheitsgrade ist, unter denen sich die Energie verteilt. Dies kann aber weder die Besonderheit des Brom-Argon-Systems erklären, noch ist es mit allgemeinen Prinzipien verträglich^{20a}, denn es gibt viel mehr Wege, auf denen der Komplex wieder in $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ zerfallen kann, als für den Zerfall in $2 \text{Br} + \text{Ar}$, wofür eine spezielle Energieverteilung nötig ist. Daher kann die Zahl von Komplexen $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ mit genügender Energie nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Tatsächlich hängt die Möglichkeit, daß die Energie des Komplexes wieder so verteilt wird, daß

¹⁹ G. Careri, Nuovo Cimento **6**, 94 (1949); **7**, 155 (1950), J. Chem. Physics **21**, 749 (1953).

^{20a} O. K. Rice, J. Chem. Physics **21**, 750 (1953).

das Br_2 dissoziiert, sehr stark von dem Überschuß über die Mindestenergie in dem System ab, und dies führt eine Temperaturabhängigkeit ein, die, wie aus der Theorie des unimolekularen Zerfalls^{20b} ersichtlich ist, gerade den T^{-s+1} -Faktor ausschaltet, falls die Wiederverteilung der Energie einer Gleichgewichtseinstellung entspricht. Es soll noch festgestellt werden, daß die Reaktion des Komplexes $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ analog zum Zerfall eines angeregten komplizierten Moleküls bei hohen Drucken behandelt werden kann, weil bei diesen das angeregte Molekül eine wahrscheinlichere Alternative gegenüber dem Zerfall hat (nämlich eine Desaktivierung durch Zusammenstoß), ebenso wie das System $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ eine wahrscheinlichere Alternative zu der Reaktion hat, die $2 \text{Br} + \text{Ar}$ gibt. Nur bei niedrigen Drucken, wo Desaktivierung durch Zusammenstoß unwahrscheinlich ist, hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Anzahl der Komplexe ab, die genügend Energie für die Dissoziation besitzen, da alle diese dissoziieren werden. Nur dann tritt der Faktor T^{-s+1} auf. Fälle dieser Art sollen in Abschnitt 8 betrachtet werden.

7. Rekombinationen von H-Atomen

Die Rekombination von Wasserstoffatomen bei Raumtemperatur $2 \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2$ wurde vom Verfasser bereits betrachtet²⁰, wobei $\sigma = 2,7 \text{ \AA}$ gefunden wurde. Dabei wurde jedoch $kT/\delta\epsilon_v = 1$ gesetzt, während nach Abb. 51 von *Herzberg*⁷ 0,4 ein besserer Wert zu sein scheint. Auch scheint Abb. 50 von *Herzberg* anzudeuten, daß $r_m = 2,5 \text{ \AA}$ anstatt $4,5 \text{ \AA}$ ist. Andererseits entspricht der benützte Wert der Geschwindigkeitskonstanten $2,5 \cdot 10^{-32} \text{ ml}^2 \text{ Moleküle}^{-2} \text{ s}^{-1}$ wahrscheinlich in Wirklichkeit $2 k_a$. Eine Nachrechnung ergäbe jetzt $\sigma = 5,3 \text{ \AA}$, was sehr groß erscheint. Gemäß den Angaben von *Smallwood*²¹, dessen Methode die direkteste war, sollte σ nicht größer als $1,1 \text{ \AA}$ sein, was recht plausibel wäre. Andererseits würde sein Wert von $2 k_a = 4,7 \cdot 10^{-32}$ für $3 \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ sogar noch größere Werte von σ erfordern. Obwohl dieser Prozeß zweifellos sehr wirksam wäre, sind σ -Größen von 7 bis 8 \AA nicht zu erwarten. Wenn dieses Ergebnis richtig ist, scheinen wir zu dem Schluß gezwungen, daß r_m größer als $2,5 \text{ \AA}$ ist und daß die interatomaren Kräfte einen größeren Bereich haben, als jetzt angesetzt wird.

Eine Rekombination von Atomen bewirkt schließlich das Nachleuchten von aktivem Stickstoff²². Dies wurde an anderer Stelle erörtert²³ und soll hier nicht wiederholt werden.

^{20b} O. K. Rice und H. C. Ramsperger, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927).

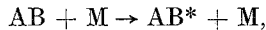
²¹ H. M. Smallwood, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1542 (1934).

²² J. Berkovitz, W. A. Chupka und G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Physics **25**, 457 (1956).

²³ O. K. Rice, Proc. IXth Internat. Astronaut. Congress, Amsterdam, August, 1958; S. 9. Springer, Wien, 1959.

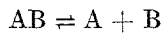
8. Zersetzung von F_2O und F_2O_2

Koblitz und *Schumacher*²⁴ studierten die Zersetzung von F_2O und fanden, daß es sich bei niederen Drucken um eine unimolekulare Reaktion handelt, wobei nach jedem aktivierenden Stoß Reaktion eintritt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hat daher die Form:



wobei A und B die Bruchstücke darstellen, in die das Molekül gegebenenfalls zerfällt, und AB^* ein aktiviertes Molekül ist.

Betrachten wir die Reaktion nun für den Fall, daß das Gleichgewicht



besteht. Die Geschwindigkeit, mit der der Übergangszustand von links nach rechts überschritten wird, dividiert durch die Konzentration von AB, sei $k_{a,eq}$ genannt und, wenn die Rotationseffekte vernachlässigt werden können (was durch das zusätzliche Subskript ₀ angedeutet wird), wäre sie im klassischen Fall gegeben durch die Gleichung

$$k_{a,eq,0} = \nu_0 (f_m/f_0) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}, \quad (15)$$

wo ν_0 die Frequenz der Bindung ist, die auseinanderbricht, oder der Normalschwingung, die mit dieser Bindung am ehesten assoziiert ist, während f_m/f_0 das Verhältnis (oder effektive Verhältnis^{2b}) der Zustandsummen des aktivierten Komplexes zu denen des normalen Moleküls für die anderen Freiheitsgrade ist. Gl. (15) kann auf jeden Rotationszustand j angewendet werden, vorausgesetzt, daß ε_D durch $\varepsilon_{D,j}$ ersetzt wird, das gleich ε_D ist, vermindert um die Differenz zwischen dem Rotationspotential des Moleküls in seinem Normalzustand bzw. in seinem aktivierten Zustand^{2b}. Dies ist dann über alle Rotationszustände zu mitteln, und so ergibt sich, wenn nur zwei Rotationsfreiheitsgrade zu berücksichtigen sind, daß die rechte Seite der Gl. (15) mit dem Verhältnis I_m/I_e der betreffenden Trägheitsmomente zu multiplizieren ist [dies gibt den Faktor $(r_m/r_e)^2$ im zweiatomigen Fall]. So haben wir

$$k_{a,eq} = \nu_0 (f_m/f_0) (I_m/I_e) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}. \quad (16)$$

Bei hohen Drucken gibt dies die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit, doch bei niedrigen Drucken wird der Übergangszustand auch von den Paaren von links nach rechts überschritten, die gerade aus einem Stoß der Bruchstücke A und B entstanden sind und, da ihre Energie nicht abgeführt wurde, jetzt neuerlich dissoziieren. Bei sehr niedrigen Drucken zählen daher nur dann Überschreitungen des Übergangszustandes, wenn

²⁴ *W. Koblitz* und *H.-J. Schumacher*, *Z. physik. Chem.* **B 25**, 283 (1934).

innerhalb der mittleren Zeit, in der die Teile des Moleküls aus einer relativ entfernten Lage sich auf den geringsten Abstand nähern und wieder in den Übergangszustand vor der Dissoziation übergehen, ein Stoß mit einem M vorangegangen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für jede Rotationsquantenzahl ebenso wie im Fall von zwei Atomen durch Gl. (15) gegeben, wenn man mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert, daß der Stoß in dem eben charakterisierten Intervall τ_j , d. i. innerhalb der mittleren Lebensdauer des angeregten Moleküls, stattgefunden hat. Wenn τ_j und f_m/f_0 unabhängig von j sind, kann wieder über j gemittelt werden, was wieder (da der Effekt von j derselbe wie zuvor ist) zu einer einfachen Multiplikation des Ausdrucks mit I_m/I_e führt.

Im allgemeinen können wir daher schreiben:

$$k_a = 4 \pi \cdot \sigma^2 (kT/2 \pi \mu)^{1/2} \tau \nu_0 (f_m/f_0) (I_m/I_e) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}, \quad (17)$$

wo τ ein Mittelwert ist.

Bei sehr niedrigen Drucken kann man $k_{a,j}$ (für Moleküle, die einen gegebenen Wert von j haben) auch ableiten aus der Zahl der Zusammenstöße (je Volumseinheit und Zeiteinheit und bei Einheitskonzentration der betreffenden Moleküle), die Moleküle erzeugen, die eine größere Energie als ε_D haben. Diese Zahl nimmt man gleich groß an wie die Desaktivierungsgeschwindigkeit im Aktivierungsgleichgewicht, die man unter der Voraussetzung ausrechnet, daß jedes Molekül mit größerer Energie als ε_D bei jedem Zusammenstoß genug Energie verliert, um desaktiviert zu werden: eine Voraussetzung, die plausibel für ein ausreichend kleines Molekül ist. Das bedeutet, daß $k_{a,j}$ gleich der Stoßzahl mal dem Bruchteil von Molekülen ist, die im Gleichgewicht Schwingungsenergien größer als ε_D , j besitzen. Man erhält:

$$k_{a,j} = 4 \pi \sigma^2 (kT/2 \pi \mu)^{1/2} (\varepsilon_{D,j}/kT)^{s-1} [(s-1)!]^{-1} e^{-\varepsilon_{D,j}/kT}, \quad (18)$$

wobei man annimmt, daß die Energie unter s klassische, harmonische Schwingungs-Freiheitsgrade aufgeteilt ist. Da der mittlere Betrag der Rotationsenergie gewöhnlich viel geringer als ε_D ist, können wir in den Faktoren vor der e -Potenz $\varepsilon_{D,j}$ durch ε_D ersetzen und wie vorher über j mitteln, wobei wir erhalten:

$$k_a = 4 \pi \sigma^2 (kT/2 \pi \mu)^{1/2} (I_m/I_e) (\varepsilon_D/kT)^{s-1} [(s-1)!]^{-1} e^{-\varepsilon_D/kT}. \quad (19)$$

Bei Vergleich von Gl. (17) mit Gl. (19) ergibt sich τ , die mittlere Lebensdauer der aktivierten Moleküle, wenn sie durch keinen Zusammenstoß gestört werden, zu:

$$\tau = \nu_0^{-1} (f_m/f_0)^{-1} (\varepsilon_D/kT)^{s-1} [(s-1)!]^{-1}. \quad (20)$$

Dies konnte aus der Theorie der unimolekularen Reaktionen abgeleitet werden, die den Abfall der Geschwindigkeitskonstante mit dem Druck

gibt, doch ist der gegenwärtige Vorgang besonders geeignet, um einen Mittelwert zu erhalten.

Die meisten unimolekularen Reaktionen haben sogenannte „starre“ aktivierte Komplexe²⁵; dies bedeutet, daß $f_m/f_0 = 1$ ist, doch in einem Fall mit so wenig Atomen wie bei F_2O scheint es wahrscheinlich, daß ein „lockerer“ aktivierter Komplex existiert, in dem eine der Schwingungen beinahe, wenn nicht gänzlich, in eine freie Rotation verwandelt ist. Auf Grund der Annahme, daß die Schwingung niedrigster Frequenz (490 cm^{-1}) sich in eine Rotation von FO mit einem interatomaren Abstand von $1,5\text{ \AA}$ verwandelt, schätzen wir $f_m/f_0 \sim 30$. *Koblitz* und *Schumacher* fanden, daß $\varepsilon_D = 40,6\text{ kcal}$ ist; die Reaktionstemperatur war etwa 530° K . Dann erhalten wir, wenn wir $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$ setzen, $\tau \approx 8 \cdot 10^{-13}\text{ s}$, und $\tau (kT/2 \pi \mu)^{1/2}$ ist etwa 2 \AA .

Aus der Stoßzeit beim höchsten untersuchten Druck und aus der Tatsache, daß die Reaktion keine Tendenz zeigte, in das für hohe Drucke charakteristische Verhalten überzugehen, schätzten *Koblitz* und *Schumacher*, daß τ kleiner ist als 10^{-12} s . Es ist von Interesse festzustellen, daß unsere Schätzung falsch ausgefallen wäre, wenn wir den Faktor f_m/f_0 nicht entsprechend berücksichtigt hätten.

Es wäre denkbar, daß sich F_2O über einen *van der Waals*-Komplex zersetzt. In diesem Fall wäre der normale Ausdruck für die Geschwindigkeit der Reaktion unter der Annahme klassischer Mechanik sehr ähnlich der Gl. (4):

$$k_d = 4 \pi a^2 \delta a \cdot e^{\varepsilon_M/kT} \nu_c (f_m/f_0) (I_m/I_e) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}. \quad (21)$$

F_2O siedet aber bei ungefähr 130° K , daher wird ε_M ungefähr $0,5\text{ kcal}$ je Mol betragen. Bei 500° K wird man dann in der Gegend sein, wo Gl. (21) ihre Gültigkeit verliert, und man darf keinen hohen Beitrag von *van der Waals*-Komplexen erwarten, obwohl sogar δa wahrscheinlich nicht viel kleiner als $\tau (kT/2 \pi \mu)^{1/2}$ sein wird.

Gl. (19) wurde (ohne Faktor I_m/I_e) von *Koblitz* und *Schumacher* benutzt, um k_d zu bestimmen, wobei sie $\sigma = 4,5\text{ \AA}$ setzten, und der berechnete Wert war etwa sechs- oder siebenmal kleiner als der mit $M = F_2O$ beobachtete. *Koblitz* und *Schumacher* dachten, daß diese Diskrepanz von einer möglichen Ungenauigkeit im Temperaturkoeffizienten herrührte und daher auch in ε_D , da eine Änderung von ε_D eine große Änderung in dem Faktor vor der e -Potenz verursacht. Doch wurden zusätzlich zu I_m/I_e von *Koblitz* und *Schumacher* mehrere Faktoren vernachlässigt, weil man auch der Quantisierung des Moleküls und der Anharmonizität Rechnung tragen sollte.

Der Effekt der Quantisierung kann schnell bestimmt werden. Nehmen

²⁵ *R. A. Marcus* und *O. K. Rice*, *J. Phys. Coll. Chem.* **55**, 894 (1951).

wir an, die Schwingungsfrequenzen seien ν_1 , ν_2 und ν_3 und ν_c sei eine so niedrige Frequenz, daß die klassische Formel für die Aktivierungsgeschwindigkeit ohne nennenswerten Fehler gilt. Da der aktivierte Zustand des Moleküls ein Zustand hoher Energie ist und eine beträchtliche Zahl von Energiestufen der drei Freiheitsgrade daran beteiligt ist, kann man ruhig annehmen, daß das Verhältnis der Dichte der Energiestufen im Vergleich zur Dichte, die existieren würde, wenn alle Frequenzen gleich ν_c wären, gegeben ist durch $\rho^* = \nu_c^3/\nu_1\nu_2\nu_3$ (vgl. *Marcus und Rice*²⁵). Das Verhältnis der Zahl der tatsächlich besetzten Energieniveaus des nicht-aktivierten Moleküls zur Zahl jener, die wirklich besetzt wären, wenn die Frequenzen alle gleich ν_c wären, wird durch das Verhältnis der Schwingungszustandssummen

$$\rho_0 = Q_{\nu_1} Q_{\nu_2} Q_{\nu_3} / Q_{\nu_c}$$

gegeben, wobei

$$Q_{\nu} = e^{-h\nu/2kT} \cdot e^{h\nu/kT} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (22)$$

ist; da ν_c sehr klein ist, gilt

$$Q_{\nu_c} = kT/h \nu_c. \quad (23)$$

Um Gl. (19) für den Quantisierungseffekt zu korrigieren, müssen wir sie mit

$$\rho^*/\rho_0 = (kT)^3/h^3 \nu_1 \nu_2 \nu_3 Q_{\nu_1} Q_{\nu_2} Q_{\nu_3} \quad (24)$$

multiplizieren. Da Gl. (24) temperaturabhängig ist, ändert dies den Wert von ϵ_D , das 41,8 kcal wird. Wenn dies in die korrigierte Gleichung eingesetzt wird, findet man, daß der vorher berechnete Wert von k_d mit etwa 0,6 zu multiplizieren ist.

Sowohl die Anharmonizität als auch der Faktor I_m/I_e wirken sich aber in der anderen Richtung aus. In einem so kleinen Molekül, wie es F_2O ist, sind zweifellos alle Normalschwingungen eng mit dem Dissoziationsvorgang verbunden und man nimmt vernünftigerweise an, daß die Konvergenz jeder der Schwingungen bei der gleichen Energie auftritt. Nehmen wir an, daß die Konvergenz gleichförmig ist, d. h. daß die Differenz zwischen benachbarten Energieniveaus eine lineare Funktion der Quantenzahl ist. Wenn dann die zur Dissoziation des Moleküls nötige Energie zwischen den Freiheitsgraden gleich aufgeteilt wird, wird die Dichte der Energieniveaus in jedem Freiheitsgrad um einen Faktor $(3/2)^3 = 3,4$ gegenüber der Dichte in der Nähe des Grundzustandes erhöht. Die Konvergenz kann bei niedriger Energie weniger schnell erfolgen, doch wenn die Energie ungleichmäßig zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden verteilt wird, ist der Faktor etwas größer. Wir schätzen, daß die rechte Seite der Gl. (19) mit einem Faktor der Größenordnung 3 multipliziert werden muß.

Das Verhältnis I_m/I_e wird wahrscheinlich nicht so groß sein wie das Verhältnis $(r_m/r_e)^2$ für zweiatomige Moleküle. Wir schätzen $I_m/I_e = 3$.

Endlich gibt es einen weiteren Faktor von 2, da es fast sicher scheint, daß es sich um eine Reaktionskette dieser Länge handelt, indem jede anfängliche Zersetzung eines F_2O -Moleküls eine zweite induziert.

Wenn diese verschiedenen Effekte in Rechnung gezogen werden, sieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten von k_d in der Tat sehr zufriedenstellend wird.

Es ist selbstverständlich, daß unsere Schätzung von τ durch alles, was Gl. (19) beeinflusst, ebenfalls beeinflusst wird. Von den Korrekturen der Theorie von *Koblitz* und *Schumacher*, die oben erwähnt wurden, ist das Verhältnis I_m/I_e bereits in Gl. (19) berücksichtigt und die Kettenlänge von 2 berührt τ nicht. Die Quantisierung und die Anharmonizität wirken in entgegengesetzter Richtung, der Nettoeffekt verändert τ um einen Faktor von 1,8, so daß es $1,4 \cdot 10^{-12}$ s wird. Eine weitere Korrektur ist aber nötig, denn auch in Gl. (17) muß die Quantisierung der Schwingung mit Frequenz ν_0 berücksichtigt werden, indem man durch das Verhältnis der quantentheoretischen zur klassischen Zustandssumme (die letztere ist $= kT/h\nu_0$) dividiert. Mit $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ wird dieser Divisor etwa 0,75. Das Endresultat ist dann, daß τ gleich $1,1 \cdot 10^{-12}$ s wird, was beinahe dasselbe wie früher ist, bevor irgendwelche Korrekturen angewendet wurden.

Der Fall von F_2O_2 ist in einiger Hinsicht ähnlich dem von F_2O , doch gibt es sechs Schwingungsfreiheitsgrade anstatt drei, was die Lebensdauer eines angeregten Moleküls so groß macht, daß nur unterhalb der experimentell erreichten Drucke die Zeit zwischen den Zusammenstößen die mittlere Lebensdauer übersteigt. *Schumacher* und *Frisch*²⁶ wendeten die klassische Theorie unimolekularer Reaktionen an und schlossen, daß eine Erklärung des Abfalls der Geschwindigkeitskonstante mit dem Druck möglich wäre, wenn der effektive Kollisionsdurchmesser 7 Å ist. Es scheint wahrscheinlich, daß die Situation schlechter sein wird, wenn die verschiedenen Korrekturen angebracht werden. Obwohl die Frequenzen ein wenig niedriger als im Fall von F_2O sein mögen ist die Temperatur der Reaktion (etwa 230° K) viel niedriger und die Quanteneffekte werden bedeutender sein. Unter der Annahme von drei Frequenzen mit $h\nu/kT = 5$ und drei mit $h\nu/kT = 2,5$ wäre der Bruchteil der aktiven Moleküle mit 0,07 zu multiplizieren. Die Anharmonizität andererseits wird wahrscheinlich weniger wirksam sein, hauptsächlich weil einige der Schwingungen zu einer viel höheren Energie als der Aktivierungsenergie konvergieren werden, und auch der Wert von I_m/I_e wird nicht so groß sein wie im Fall von F_2O . Als rohe Schätzung kann man annehmen, daß

²⁶ H.-J. Schumacher und P. Frisch, Z. physik. Chem. B 37, 1 (1937).

Gl. (19) mit einem Faktor von vielleicht 0,2 bis 0,3 zu multiplizieren sein wird, so daß σ beträchtlich größer als 7 Å sein muß. Da aber die Angaben in dem intermediären Druckbereich liegen, wird es vor einer endgültigen Schlußfolgerung notwendig sein, die Theorie der unimolekularen Reaktionen anzuwenden, vielleicht in der Art der von *Marcus* und *Rice*^{2b} angegebenen Methode.

Die Zersetzung von Ozon hat auch gewisse Ähnlichkeiten zu der des F₂O, doch ist die Geschwindigkeit sehr gering²⁷, was darauf hinweist, daß ein nicht adiabatischer Übergang in Frage kommen kann. Dies wurde an anderer Stelle diskutiert²³.

Danksagung

Der Verfasser wünscht, den Professoren *R. S. Mulliken*, *J. Franck*, *H. Sponer* und *S. H. Bauer* für wertvolle Diskussionen und Korrespondenz zu danken. Er dankt ebenso Prof. *F. Hecht* für die Übersetzung des Manuskriptes ins Deutsche. Er ist auch Dr. *F. Kohler*, der das ganze Manuskript gelesen und viele wertvolle Vorschläge gemacht hat, sehr dankbar.

²⁷ *S. W. Benson* und *A. E. Axworthy, jr.*, J. Chem. Physics **26**, 1718 (1956)