

**FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE**

**FORTSCHRITTE DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE**

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. W. JOST · GÖTTINGEN

BAND 6

**FORTSCHRITTE IN DER KINETIK  
DER HOMOGENEN GASREAKTIONEN**



**DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG**

**DARMSTADT 1961**

FORTSCHRITTE IN DER KINETIK  
DER  
HOMOGENEN GASREAKTIONEN

VON

PROF. DR. Z. G. SZABÓ

Direktor des Institutes für Anorganische und  
Analytische Chemie der Universität Szeged (Ungarn)

Mit 15 Abbildungen und 53 Tabellen



DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG

DARMSTADT 1961

ISBN-13: 978-3-7985-0188-1 e-ISBN-13: 978-3-642-86742-2  
DOI: 10.1007/978-3-642-86742-2

**Alle Rechte vorbehalten**

**Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form  
(Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren)  
ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden.**

**Copyright 1961 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt**

## **Zweck und Ziel der Sammlung**

Die vorliegende Monographienreihe verdankt ihre Entstehung u. a. der Initiative H. ULIHS. Sie wird in anspruchslosen kleinen Bändchen die heutigen Kenntnisse aus verschiedenen Zweigen unseres Faches darstellen. Der in Industrie, Forschung oder Lehre tätige Wissenschaftler kann daraus den neuesten Stand eines Gebietes kennenlernen, der Studierende Ergänzungen über den knappen Rahmen vorhandener Lehrbücher hinaus finden. Auch mag diese Reihe in gewissem Sinne sich zu einem flexiblen Ersatz nicht existierender Handbücher entwickeln.

HERAUSGEBER UND VERLAG

**MAX BODENSTEIN**  
**DEM ALTMEISTER DER REAKTIONSKINETIK**  
**MEINEM LEHRER**

## Vorwort

Vor etwa 20 Jahren ist das Buch von H. J. SCHUMACHER: „Chemische Gasreaktionen“ im Verlag von THEODOR STEINKOPFF (Dresden und Leipzig) erschienen. Es hat die bis dahin gesammelten experimentellen Ergebnisse der Kinetik homogener Gasreaktionen kritisch und knapp zusammengefaßt und Wege zur theoretischen Behandlung chemischer Reaktionen aufgezeigt. Was von der damaligen Literatur im SCHUMACHERSchen Buch nicht berücksichtigt wurde, hat meist auch später keine Bedeutung erlangt. Während der vergangenen zwei Jahrzehnte hat die Reaktionskinetik auch auf dem Gebiet der homogenen Gasreaktionen bedeutende Ergebnisse erzielt, obwohl die Entwicklung durch den Zweiten Weltkrieg nicht gleichmäßig war. Über diese Fortschritte wurden in der angelsächsischen und sowjetischen Literatur zusammenfassende Berichte veröffentlicht, so von LAIDLER, FROST und PEARSON, von TROTMAN-DICKENSON, sowie von STEACIE, SEMENOV, KONDRATJEW und BENSON.

Der gegenwärtige Band wünscht dem deutschsprachigen Leserkreis ein Spiegel dieser Entwicklung zu sein und die Fortschritte zusammenzufassen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Werken ist es nicht das Ziel dieses Berichtes, die mehr oder weniger bekannten Grundbegriffe und Reaktionen zu behandeln, vielmehr möchte er sich bescheiden, einen Blick auf die seit 1938 gewonnenen Erkenntnisse zu werfen. Der stoffliche Inhalt baut sich also auf dem SCHUMACHERSchen Buch auf.

Das zu behandelnde Material ist auch so umfangreich. Vernünftige Grenzen waren bei der Auswahl des Stoffes im Auge zu behalten. So wurden die photochemischen, im allgemeinen die strahlungskemischen Vorgänge und die Isotopenreaktionen nicht mitaufgenommen, oder nur dann, wenn deren Ergebnisse zur Aufklärung der Mechanismen homogener thermischer Gasreaktionen beizutragen schienen. So wurden auch die Oxydationsreaktionen weggelassen, die ein großes Sonderkapitel der Reaktionskinetik insbesondere bei Einschluß der Flammen und Detonationen bilden. Andererseits konnte man die Besprechung von Wand-Reaktionen nicht außer acht lassen, da sie bei fast allen homogenen Gasreaktionen eine mehr oder weniger große Rolle spielen können.

Obwohl das Hauptgewicht der Behandlung auf den experimentellen Ergebnissen liegt, besteht das Buch aus zwei Teilen. Im ersten, allgemeinen Teil wurden solche experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt, welche die im Paragraphentitel angegebenen theoretischen Beziehungen stützen oder illustrieren. Hier werden Verfahren und Ergebnisse nach allgemeinen Ge-

sichtspunkten behandelt. Im zweiten, experimentellen Teil war mein Streben, die wichtigsten Versuchsergebnisse systematisch wiederzugeben. Ein Überblick über die gesamte einschlägige Literatur, auch nur in Form von bloßen Literaturzitatzen, hätte den Rahmen des Buches überstiegen. Deshalb wurde das Hauptgewicht auf das Referieren neuer Resultate gelegt und solche Mitteilungen unter Umständen außer acht gelassen, die zwar nach 1938 veröffentlicht wurden, aber durch das Erscheinen neuerer und genauerer Arbeiten viel von ihrer Aktualität verloren haben. So kann dieses Buch keinesfalls als eine vollständige Zusammenfassung der Literatur über homogene Gasreaktionen der letzten zwei Jahrzehnte betrachtet werden.

Beim Sammeln des Stoffes und Redigieren des Buches hatte ich die Hilfe meines Mitarbeiters Dr. T. BÉRCES. Den Paragraphen A. 2. 2. stellte Herr Dozent Dr. P. HUHN zusammen. Die sprachliche und redaktionelle Vorbereitung für den Druck besorgten mit großem Verständnis die Herren H. FORMANEK und K. W. MICHEL, beide Göttingen. Ihnen sei auch hier gedankt.

Szeged, Herbst 1960

Z. G. SZABÓ



# Inhaltsverzeichnis

Zweck und Ziel der Sammlung . . . . .	V
Vorwort . . . . .	IX
Einleitung . . . . .	1

## *Allgemeiner Teil*

<b>Kap. 1: Einige allgemeine Bemerkungen zur Kinetik der Gasreaktionen</b>	
Literatur zu Kapitel 1 . . . . .	6
<b>Kap. 2: Formale Behandlung der Gleichungen zusammengesetzter Reaktionen</b>	
§ 1. <i>Die scheinbare Ordnung einer Reaktion</i> . . . . .	7
§ 2. <i>Die kinetischen Gleichungen von zusammengesetzten Parallel- und Folgereaktionen</i> . . . . .	9
§ 3. <i>Allgemeines Schema der Kettenreaktionen</i> . . . . .	16
§ 4. <i>Induktionsperiode und Bodensteinsches Verfahren</i> . . . . .	20
Literatur zu Kapitel 2 . . . . .	23
<b>Kap. 3: Die kinetische Bedeutung der Energieübertragung</b>	
§ 1. <i>Aktivierungsprozeß bei unimolekularen Reaktionen</i> . . . . .	25
§ 2. <i>Wirksamkeit des Dreierstoß-Partners bei Rekombinationsvorgängen</i> . . . . .	26
§ 3. <i>Reaktionen von angeregten Teilchen. Sensibilisierung</i> . . . . .	32
Literatur zu Kapitel 3 . . . . .	37
<b>Kap. 4: Probleme der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit</b>	
§ 1. <i>Absolute Reaktionsgeschwindigkeit</i> . . . . .	39
§ 2. <i>Aktivierungsenergie</i> . . . . .	41
§ 3. <i>Bindungsstärke</i> . . . . .	49
§ 4. <i>Aktivierungsentropie</i> . . . . .	58
§ 5. <i>Frequenzfaktor</i> . . . . .	61
§ 6. <i>Kinetische Bedeutung von Isotopenreaktionen</i> . . . . .	64
Literatur zu Kapitel 4 . . . . .	67
<b>Kap. 5: Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch äußere Faktoren</b>	
§ 1. <i>Katalyse und Hemmung von homogenen Gasreaktionen</i> . . . . .	71
§ 2. <i>Die Wirkung der Wand</i> . . . . .	74
Literatur zu Kapitel 5 . . . . .	76

<b>Kap. 6: Neuere experimentelle Methoden in der Untersuchung von homogenen Gasreaktionen</b> . . . . .	78
Literatur zu Kapitel 6 . . . . .	79

### *Experimenteller Teil*

<b>Kap. 7: Reaktionen einer Art Ausgangsmolekeln</b>	
§ 1. <i>Einfache Reaktionen mit unimolekularem Startschritt</i>	
a) Zerfallsvorgänge . . . . .	81
b) Isomerisierungsreaktionen . . . . .	95
§ 2. <i>Einfache Reaktionen mit bimolekularem Startschritt</i>	
a) Austauschreaktionen . . . . .	98
b) Assoziationsvorgänge . . . . .	101
§ 3. <i>Reaktionsfolgen mit vornehmlich unimolekularem Startschritt</i>	
a) Offene Reaktionsfolgen . . . . .	103
b) Geschlossene Reaktionsfolgen (Kettenreaktionen) . . . . .	124
Literatur zu Kapitel 7 . . . . .	145
<b>Kap. 8: Reaktionen zweier oder mehrerer Arten von Ausgangsmolekeln</b>	
§ 1. <i>Einfache Reaktionen mit bimolekularem Startschritt</i>	
a) Austauschreaktionen . . . . .	152
b) Assoziationsvorgänge . . . . .	155
§ 2. <i>Reaktionen von scheinbar dritter Ordnung</i> . . . . .	156
§ 3. <i>Zusammengesetzte Reaktionen</i>	
a) Offene Reaktionsfolgen . . . . .	157
b) Geschlossene Reaktionsfolgen (Kettenreaktionen) . . . . .	164
Literatur zu Kapitel 8 . . . . .	174
<b>Kap. 9: Radikalreaktionen</b>	
§ 1. <i>Die Bildungs- u. unimolekulare Zerfallsreaktionen der Radikale</i>	176
§ 2. <i>Reaktionen von Radikalen miteinander (Rekombination und     Disproportionierung)</i> . . . . .	184
§ 3. <i>Reaktionen von Radikalen mit Molekeln</i> . . . . .	191
Literatur zu Kapitel 9 . . . . .	204
<b>Kap. 10: Katalysierte homogene Gasreaktionen</b> . . . . .	212
Literatur zu Kapitel 10 . . . . .	222
<b>Namenverzeichnis</b> . . . . .	224
<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	231