

## Inhalt

<b>Reaction Cross Sections, Rate Coefficients and Nonequilibrium Kinetics.</b> By K. E. SHULER .....	1
1. Introduction .....	1
2. Reaction Cross Sections and Rate Coefficients .....	4
3. Examples of Relation between $\sigma_R$ and $k_\sigma$ .....	9
3.1. Complete Equilibrium Distributions .....	9
3.2. The Model of Reactive Hard Spheres .....	10
3.3. A Generalization of the Hard Sphere Model .....	11
3.4. Nearly Constant Cross Sections .....	12
3.5. Ion-Molecule Reactions ( $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ ) .....	12
3.6. Reactants Having Velocity Distributions at Two Temperatures ...	14
3.7. Vibration-Translation Energy Exchange .....	16
4. Nonequilibrium Kinetics .....	18
4.1. Reactant Nonequilibrium Distributions .....	18
4.2. Product Nonequilibrium Distributions .....	19
4.3. Perturbation of Distribution Functions by Chemical Reactions ....	19
4.4. Phenomenological and Statistical Rate Coefficients .....	20
References .....	21
<b>Remarks on the Generalization of Activated Complex Theory.</b> By R. A. MARCUS .....	23
References .....	25
<b>Wellenmechanische Aspekte in der Theorie der Elementarreaktionen.</b> Von H. PREUSS. Mit 2 Abbildungen .....	26
1. Ausgangspunkte .....	26
2. Grundriß des wellenmechanischen Verfahrens .....	34
3. Die Energiehyperflächen .....	37
Literatur .....	41
<b>Theory of Non-Adiabatic Transitions. Recent Development of the Landau-Zener-(Linear) Model.</b> By E. E. NIKITIN. With 12 Figures .	43
1. Adiabatic Approximation and Non-Adiabatic Coupling .....	43
2. Two-State Approximation for a One-Dimensional Linear Model .....	45
3. The Landau-Zener Formula .....	49
4. Effect of the Turning Point. Weak Adiabatic Coupling. Strong Adiabatic Coupling. The Landau-Zener Formula .....	52
5. Non-Adiabatic Reflection from and Transmission through a Potential Barrier. Small Adiabatic Splitting. Overbarrier Non-Adiabatic Transmission and Reflection. Underbarrier Non-Adiabatic Transmission (Tunneling) and Reflection. Adiabatic Reflection from a Potential Hump Corresponding to the Lower Electronic Term. ....	59
6. Mean Transition Probability .....	64
7. Extension of the Landau-Zener Model to Multistate Systems .....	67

8. Two-Dimensional Extension of the Landau-Zener Model .....	70
9. Application of the Landau-Zener Model to Elementary Processes .....	75
References .....	76
<b>Statistische Quantenmechanik chemischer Reaktionen.</b> Von G. L. HOFACKER. Mit 1 Abbildung .....	
1. Einleitende Bemerkungen .....	78
1.1. Die Dichtematrix .....	78
1.2. Die Bewegungsgleichung .....	79
1.3. Formale Störungsrechnung für die von Neumann-Gleichung .....	80
2. Intramolekulare Relaxation .....	84
3. Die Molekel gekoppelt an einen Thermostaten .....	95
Literatur .....	106
<b>Unimolecular Reaction Rate Theory.</b> By R. A. MARCUS. With 1 Figure	
1. Introduction .....	109
2. The Specific Rate Constant .....	109
3. The First Order Rate Expression .....	112
4. The Density of Energy States .....	113
5. The Influence of Centrifugal Potential .....	114
6. Concluding Remarks .....	114
Appendix .....	115
References .....	116
<b>Zwischenmolekulare Energieübertragung bei Stößen unter besonderer Berücksichtigung von mehratomigen Molekülen in hochangeregten Schwingungszuständen.</b> Von G. H. KOHLMAIER. Mit 3 Abbildungen .....	
1. Einführung .....	117
2. Phänomenologische Beschreibung der Energieübertragung .....	118
2.1. Ultraschalltechnik .....	118
2.1.1. Relaxationszeit für ein 2-Niveau-Schema .....	119
2.1.2. Relaxationszeit für ein n-Niveau-Schema .....	120
2.1.3. Relaxationszeit $\tau$ für mehratomige Moleküle .....	120
2.2. Chemische Aktivierung .....	121
2.2.1. Einstufige Desaktivierung .....	123
2.2.2. Mehrstufige Desaktivierung mit T Schritten .....	123
2.2.3. Experimentelles Beispiel .....	124
3. Mechanik der Stöße .....	124
3.1. Mechanische Grundlagen .....	124
3.2. Erhaltungssätze bei Stößen .....	129
3.3. Bewegungsablauf bei Stößen .....	131
3.3.1. Beispiel: Eindimensionaler elastischer Stoß zwischen zwei Atomen .....	132
3.3.2. Beispiel: Eindimensionaler unelastischer Stoß zwischen einem Molekül und einem Atom .....	132
4. Theorie der Energieübertragung bei Stößen .....	134
4.1. Vibration-Translationsübergänge und Vibration-Vibrationsübergänge bei zweiatomigen Molekülen in niedrigen Energiezuständen .....	134
4.2. Zweiatomige Moleküle mit Energien in der Nähe der Dissoziationsgrenze .....	136
4.3. Erweiterung des Landau-Teller-Modells auf mehratomige Moleküle in niedrigen Energiezuständen .....	136

4.4. Statistische Theorie für hochangeregte mehratomige Moleküle ..	136
5. Vergleich der experimentellen Resultate mit der Theorie .....	138
5.1. Resultate für Moleküle bei niedrigen Energien: Ergebnisse von Ultraschallmessungen .....	138
5.2. Resultate für mehratomige Moleküle bei hohen Energien: Ergebnisse der chemischen Aktivierung und der Fluoreszenzausbeutemessungen ..	140
Literatur .....	142

**Monte-Carlo-Rechnungen in der chemischen Kinetik.** Von H. HEYDT-  
MANN. Mit 4 Abbildungen .....

1. Einleitung .....	143
2. Bimolekulare Reaktionen .....	144
3. Unimolekulare Reaktionen .....	153
Literatur .....	156

**Molecular Beam Studies of Chemical Reactions.** By J. P. TOENNIES.  
With 34 Figures .....

1. Introduction .....	157
1.1. General .....	157
1.2. Basic Technique and Definitions .....	158
2. The Essential Components of a Molecular Beam Apparatus .....	161
2.1. Effusive Beam Sources .....	162
2.2. Beam Sources with Energies Greater than 10 kcal/mole .....	165
2.3. Velocity Selectors .....	167
2.4. State Selectors .....	168
2.5. Beam Detectors .....	170
2.6. Some Typical Values Needed for Estimating Product Intensities ...	172
3. Elastic Scattering and Chemical Reactions .....	173
3.1. The Intermolecular Potential .....	173
3.2. Classical Theory of Elastic Scattering .....	174
3.3. Quantum Mechanical Theory of Elastic Scattering .....	179
3.4. The Central Field Impact Theory of Chemical Reactions .....	180
3.5. The Transformation of Cross Sections from the Center of Mass Coordi- nate System to the Laboratory Coordinate System .....	184
4. Some Recent Results on Chemical Reactions .....	188
4.1. Summary of Data .....	188
4.2. Rebound Reactions .....	189
4.2.1. The Reaction $K + HBr \rightarrow H + KBr$ .....	189
4.2.2. The Reaction $K + CH_3I(Br) \rightarrow CH_3 + KI(Br)$ .....	197
4.2.3. Discussion .....	200
4.3. Stripping Reactions .....	205
4.3.1. The Reaction $K + Br_2 \rightarrow Br + KBr$ .....	205
4.3.2. Discussion .....	210
References .....	216

**Einige Beispiele für die Anwendung von Stoßwellen zur Untersu-  
chung chemischer Reaktionen.** Von W. JOST und H. GG. WAGNER.  
Mit 2 Abbildungen .....

1. Beschreibung von Stoßwellen .....	219
--------------------------------------	-----

2. Erzeugung von Stoßwellen und Messungen im Stoßwellenrohr zur Untersuchung chemischer Reaktionen .....	222
3. Beispiele für Untersuchungen an unimolekularen Reaktionen .....	227
3.1. Theoretische Beschreibung unimolekularer Reaktionen .....	227
3.2. Ergebnisse für den Zerfall vier- und mehratomiger Moleküle .....	229
3.3. Ergebnisse für den Zerfall dreiatomiger Moleküle .....	230
3.3.1. Der Zerfall von $\text{CO}_2$ .....	233
3.3.2. Der Zerfall von $\text{H}_2\text{O}$ .....	235
3.3.3. Der Zerfall von $\text{SO}_2$ .....	236
3.3.4. Der Zerfall von $\text{N}_2\text{O}$ .....	238
Literatur .....	240
<b>Atom Reactions in Discharge-Flow Systems.</b> By B. A. THRUSH .....	243
1. Experimental Methods .....	243
2. Applications .....	246
3. Chemiluminescent Reactions .....	248
References .....	250
<b>Flash Photolysis</b> By B. A. THRUSH .....	252
1. Introduction .....	252
2. The Apparatus .....	253
3. Spectroscopic Studies .....	255
4. The Recombination of Atoms .....	256
5. Radical Reactions in Gases .....	257
6. Reactions in Solution .....	258
References .....	259
<b>Molekülstruktur und chemische Reaktivität.</b> Von F. BECKER. Mit 2 Abbildungen .....	261
1. Reaktionstypen und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie .	261
1.1. Klassifizierung organischer Reagenzien und Reaktionen .....	261
1.2. Beispiele für Reaktionsmechanismen .....	266
2. Empirische Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen .....	273
2.1. Thermodynamische Beziehungen .....	274
2.2. Klassifizierung der strukturellen Effekte .....	275
2.3. Lineare $\Delta G$ -Beziehungen .....	277
2.4. Die Trennung von induktiven, mesomeren und sterischen Effekten	284
Literatur .....	289
<b>Abschätzung relativer freier Aktivierungsenthalpien mittels der HMO-Methode</b> Von O. E. POLANSKY und P. SCHUSTER. Mit 10 Abbildungen	290
1. Einleitung .....	290
2. Reaktionstheoretische Grundlagen .....	292
3. Konkurrenzreaktionen .....	302
4. Abschätzung der Beiträge $\Delta H_{\ddagger}^{\ominus}$ mittels der HMO-Methode .....	305
5. Anwendungsbeispiel: Reaktionen von Diazoalkanen mit Olefinen ....	308
5.1. Konkurrenz I .....	311

5.2. Konkurrenz II .....	318
5.3. Konkurrenz III .....	323
5.4. Reaktionen mit weiteren Molekülen Diazoalkan .....	324
6. Diskussion .....	325
Literatur .....	329
<b>Reaktionen in Lösungen unter erhöhten statischen Drucken.</b> Von H. HEYDTMANN. Mit 5 Abbildungen .....	331
1. Einleitung .....	331
2. Deutung des Aktivierungsvolumens .....	334
2.1. Der Einfluß der Änderung von Abständen zwischen im Anfangs- oder Endzustand gebundenen Atomen .....	335
2.2. Der Einfluß sterischer Behinderung in der Umgebung des Reaktions- zentrums .....	335
2.3. Der Einfluß der Solvation .....	338
3. Interpretation von Reaktionsmechanismen mit Hilfe der Druckabhängig- keit von Reaktionsgeschwindigkeiten .....	344
Literatur .....	346
<b>Electron Transfer Reactions.</b> By R. A. MARCUS. With 2 Figures .....	348
1. Introduction .....	348
2. Potential Energy Surfaces and Mechanism of Electron Transfer .....	348
3. Assumptions .....	350
4. Deductions .....	353
References .....	354
<b>Chemische Elementarprozesse und kernmagnetische Resonanz in Flüssigkeiten.</b> Von J. HEIDBERG. Mit 5 Abbildungen .....	357
1. Einleitung .....	357
2. Die Umlagerung von Spins in adiabatischen Theorien .....	357
2.1. Blochsche Gleichungen .....	358
2.2. Blochsche Gleichungen mit Berücksichtigung chemischer Umlagerun- gen .....	360
3. Quantenstatistische Beschreibung eines Ensembles gekoppelter Kerne mit dem Spin 1/2. Die Boltzmann-Gleichung .....	364
3.1. Reine Zustände .....	364
3.2. Gemischte Zustände. Die Kernspindichtematrix .....	365
3.3. Zeitabhängige Störungsrechnung mit der Kernspindichtematrix. Die Boltzmann-Gleichung .....	370
4. Der Umlagerungsterm in der Boltzmann-Gleichung .....	374
4.1. Klassifizierung chemischer Umlagerungen .....	374
4.2. Die symmetrische intramolekulare Umlagerung. Der Diracsche Spin- austauschoperator .....	376
4.3. Verallgemeinerung für asymmetrische intramolekulare Umlagerungen. Hinweis auf die Behandlung des Relaxationsproblems .....	383
5. Eine Lösung der generalisierten Boltzmann-Gleichung .....	384
6. Kinetische Größen aus der kernmagnetischen Resonanz. Die Kinetik von Prozessen im chemischen Gleichgewicht .....	388
7. Anwendungsbeispiele .....	390

7.1. Intermolekulare Protonenübertragung .....	390
in wäßrigen Lösungen von Ammoniumionen. Eine Anwendung der adiabatischen Theorie in Gegenwart von Kern-Spin-Spin-Kopplung	
7.2. Ligandenaustausch in Komplexen. ....	394
Austausch von Atomen mit elektrischem Kernquadrupolmoment. Ligandenaustausch in paramagnetischen Komplexen	
7.3. Anwendung des Dichtematrixformalismus. ....	400
Inversion von Ammoniakderivaten. Ringinversion	
8. Grenzen der Anwendbarkeit. Ergänzende Methoden und Entwicklungen	402
9. Anhang; Der Spin und die Transformationseigenschaften von Spin- funktionen bei räumlichen Drehungen. ....	406
Literatur .....	414
 <b>Kinetik schneller Reaktionen in Lösung und chemische Relaxation.</b>	
Von M. EIGEN und L. DE MAEYER. Ausgearbeitet von J. HEIDBERG und G. H. KOHLMAIER. Mit 3 Abbildungen .....	
1. Einleitung .....	417
2. Übersicht der Meßmethoden .....	417
3. Theoretische Basis der Relaxationsmethoden .....	418
3.1. Störung des chemischen Gleichgewichts .....	418
3.2. Linearisierte Geschwindigkeitsgleichungen und Relaxationszeiten .	419
3.2.1. Einstufige Reaktionen .....	419
3.2.2. Mehrstufige Relaxation. Normalvariable .....	421
3.2.3. Quasikontinuierliche Relaxationsspektren. Mittlere Relaxations- zeiten .....	422
3.3. Reaktionseffekte bezüglich Normalvariablen .....	424
4. Relaxationsverfahren .....	424
4.1. Sprung- und Impuls-Verfahren (Einschwingverfahren) .....	424
4.1.1. Mathematische Formulierung .....	424
4.1.2. Experimentelle Technik .....	425
4.2. Stationäre Verfahren (Periodische Störungen) .....	426
4.2.1. Mathematische Formulierung .....	426
4.2.2. Experimentelle Technik .....	427
5. Anwendungsbeispiele .....	428
5.1. Metallkomplexreaktionen in wäßriger Lösung .....	428
5.2. Die Protolyse des Wassers. Ein diffusionsbestimmter Prozeß .....	430
5.3. Kooperative Umwandlungen von Biopolymeren .....	435
5.3.1. Einführung .....	435
5.3.2. Thermodynamik auf der Grundlage des linearen Ising-Modells	435
5.3.3. Ein Modell für die Kinetik der Umwandlung. Experimentelle Er- gebnisse .....	442
5.4. Reaktionen eines allosterischen Enzyms .....	447
5.4.1. Zur Deutung sigmoider Bindungsisothermen .....	447
5.4.2. Gleichgewichtseigenschaften eines allosterischen Systems .....	447
5.4.3. Relaxation eines allosterischen Systems. Die Meßbarkeit von Relaxationszeiten und Reaktionseffekte bezüglich Normalvariablen	448
5.4.4. Die Bindung von Nikotinamid-adenin-dinucleotid an Hefe-D- Glycer-aldehyd-3-phosphatdehydrogenase .....	450
<i>Anhang:</i> Ein Beispiel für die mathematische Behandlung mehrstufiger Reaktionssysteme .....	452
Literatur .....	457