

This paper is in a collection of

**“Historic Papers in Electrochemistry”**

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information  
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

65-810

QDI  
A33  
V. 2  
1935

ACTA  
PHYSICOCHIMICA  
U.R.S.S.

EDITED BY RÉDIGÉ PAR HERAUSGEGEBEN VON

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN,  
I. GREBENŠČIKOV, N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH,  
I. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMENOFF,  
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. II

1935

MOSCOU

MOSKOW

PHYSICAL AND TECHNICAL PUBLISHERS

ayds zu Formaldehyd und Wasse  
hrungen über das Verhalten der Alkyl  
Unter diesen Bedingungen kann die  
Zwischenprodukt auftretenden Monooxy  
g (3) so klein sein, dass als Hauptzer  
en<sup>8</sup>.

**Zusammenfassung**

des Zerfalls von Methylhydroperoxyd  
ständigen Analyse der Zerfallsprodukte  
wurde in einer Stickstoffatmosphäre nach

des Methylhydroperoxyds treten auf:  
Formaldehyd, Ameisensäure, Sauerstoff,  
und Wasser, während Wasserstoff und  
von der Mengenverhältnisse der Zerfalls-  
urabhängigkeit dieser Zahlen wurde  
oxyd in 2 Richtungen mit ziemlich  
zienten zerfällt.

nen Resultate wurde ein Zerfallsschema  
tische Untersuchungen bestätigt.

ung (Aktivierungsenergie  $E_1 = 10950$   
folgenden Reaktionen (1) und (2) und  
aldehyd und Monooxy-dimethylperoxyd,  
ylalkohol weiter zerfällt; dieser Vorgang  
aturen über die 2. Zerfallsrichtung  
al.), nämlich den Zerfall zu Methyl-

ie Chemie,  
Katalyse,

*Eingegangen am  
10. April 1935.*

Alkylhydroperoxyde (vgl. Rieche, Alkyl-  
1931) kann man annehmen, dass die  
erläuft, sondern zu einem Gleichgewicht  
schung der Zerfallsprodukte den Aldehyd

**Grundlinien einer Theorie der Protonübertragung**

Elektrolytische Dissoziation; Prototropie; spontane Ionisation und  
elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff an Elektroden;  
Wasserstoffionenkatalyse

Von *J. Horiuti* und *M. Polanyi*

Die Anschauungen, die wir in der Folge darlegen, stellen die  
Resultate unserer Theorie in vereinfachter Form dar. Da die Fertig-  
stellung der genauen Ausarbeitung, welche unter Berücksichtigung  
aller erfassbaren Faktoren auch eine genauere Begründung unserer  
Vorstellungen darlegen soll, im Hinblick auf den Umfang des Mate-  
rials, längere Zeit erfordert, mag es berechtigt erscheinen, hier zunächst  
die Ergebnisse in abgekürzter Form mitzuteilen.

**I. Einleitung**

Unsere Methode schliesst sich an die allgemeine Theorie  
monogener Reaktionen von Ogg und Polanyi<sup>1</sup> an. Diese Theo-  
rie ist bisher angewendet worden auf die Reaktionen von  
Alkalimetalldämpfen mit organischen Halogenverbindungen<sup>1</sup>, sowie  
auf die Reaktionen von Alkalimetalldämpfen mit den Halogenen<sup>2</sup>  
und den Halogenwasserstoffen<sup>3</sup>, ferner auf die Reaktionen von Na<sub>2</sub>-  
Molekülen mit Halogenatomen<sup>2</sup>. Ausserdem liegen vor Anwendungen  
auf eine Gruppe von Ionenreaktionen in Lösungen, nämlich auf die  
elektrolytische Dissoziation und Hydrolyse organischer Halogenver-  
bindungen und auf die Substitution organischer Halogenverbindungen  
durch Halogenionen<sup>4</sup>. Weitere Untersuchungen über Substitution orga-

<sup>1</sup> Ogg u. Polanyi, Proc. Manchester. Lit. Phil. Soc., 78, 41 (1933-34).

<sup>2</sup> Unveröffentlichte Resultate von Ogg u. Polanyi.

<sup>3</sup> M. G. Evans u. A. G. Evans, Trans. Farad. Soc. im Druck.

<sup>4</sup> Ogg u. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 31, 604 (1935).

nischer Verbindungen durch negative Ionen sind ebenfalls ausgeführt worden und sollen demnächst veröffentlicht werden.

Als charakteristische Eigenschaft all dieser ionogenen Reaktionen ist festgestellt worden, dass in einer Reihe homologer Reaktionen die Aktivierungswärme mit zunehmender Wärmetönung eine Abnahme erfährt. Diese Beziehung, — die als eine Erweiterung des Berthelotschen Prinzips aufgefasst werden kann, — hat sich insbesondere bei seiner Anwendung auf die Reaktionen von organischen Halogenverbindungen mit Alkalimetalldämpfen als fruchtbar erwiesen. Sie führt zum Ergebnis, dass die Reaktivität eines Halogenatoms in verschiedenen organischen Verbindungen in erster Linie durch die Bindungsenergie des Halogenatoms bedingt ist. Die Aktivierungswärme der Reaktion wird als ein Mass dieser Bindungsenergie erkannt. Bei der Substitution organischer Halogenverbindungen durch negative Ionen ergeben sich ähnliche Gesetzmässigkeiten.

In der Folge spielt diese Beziehung zwischen Wärmetönung und Reaktionsgeschwindigkeit eine grosse Rolle. Es wird hier eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit gegeben, die auch für die vorerwähnten Beispiele ionogener Reaktionen mit Vorteil angewendet werden kann.

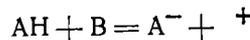
Es liegt auf der Hand, dass diese Abhängigkeit noch weiterer Verallgemeinerung fähig ist. Am nächsten liegt seine Anwendung auf solche Reaktionen, die formal ebenso behandelt werden können wie die ionogenen Reaktionen<sup>5</sup>. Man erkennt leicht, dass es für eine solche Behandlung notwendig ist, dass die Werte der Raumkoordinaten des Übergangszustandes zwischen den Werten liegen müssen, die dieselben Raumkoordinaten im Anfangs- und Endzustande besitzen. Wir halten es für wahrscheinlich, dass dies auch als zureichende Bedingung für den Antiparallelismus zwischen Aktivierungsenergie und Wärmetönung anzusehen ist.

## II. Protonübertragungen. Ein Überblick

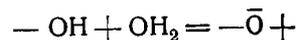
1. *Elektrolytische Dissoziation und unmittelbar verwandte Erscheinungen.* Wir betrachten hier nur elektrolytische Dissoziation von Säuren. Den Begriff einer Säure AH wenden wir im Sinne von

<sup>5</sup> Vgl. die Behandlung der Formaldehydzersetzung bei M. G. Evans u. M. Polanyi; *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 875 (1935).

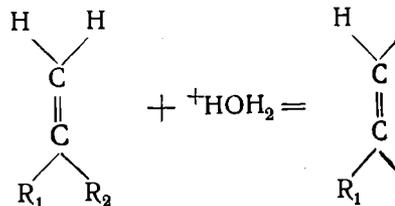
T. M. Lowry<sup>6</sup> auf alle Protonendonoren an den Übergang



wobei die Base B (der Protonacceptor) dargestellt, z. B.

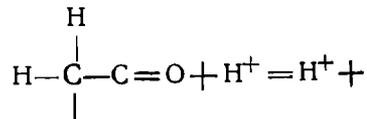


Eng verwandt mit diesem Prozess ist auf „anionide“ Körper, z. B. bei Anlagerung von Stoffen (HX) an Doppelbindungen, bei denen



anzunehmen ist. Solche Prozesse spielen in der Chemie eine ausgedehnte Rolle, die sich aber vor bestimmten Grenzen lässt<sup>7</sup>.

2) *Prototropie.* T. M. Lowry hat mit dieser Bezeichnung einen Protonenübergang bezeichnet, der eine Gruppe von tautomeren Umwandlungen zwischen Keton und Enolform umfassen kann. Prototropie in einer Anlagerung eines H-Atoms an eine Doppelbindung unter gleichzeitiger Abspaltung eines H-Atoms ist durch die Reaktionsgleichung



<sup>6</sup> T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, **123**, 828 (1931).

<sup>7</sup> Die neueste Übersicht über dieses Gebiet ist von Ingold gegeben [Chem. Rev., **15**, 225 (1934)]. Ingold hat die Prototropie als „nucleophil“ bezeichnet.

onen sind ebenfalls ausgeführt  
licht werden.

all dieser ionogenen Reaktionen  
reihe homologer Reaktionen die

Wärmetönung eine Abnahme  
ne Erweiterung des Berthe-  
kann, — hat sich insbesondere

nen von organischen Halogen-  
n als fruchtbar erwiesen. Sie

mit eines Halogenatoms in ver-  
in erster Linie durch die Bin-  
gt ist. Die Aktivierungswärme

Bindungsenergie erkannt. Bei

Verbindungen durch negative  
ssigkeiten.

ng zwischen Wärmetönung und  
Rolle. Es wird hier eine gra-  
keit gegeben, die auch für die

tionen mit Vorteil angewendet

se Abhängigkeit noch weiterer  
ten liegt seine Anwendung auf

behandelt werden können wie  
nt leicht, dass es für eine solche

Werte der Raumkoordinaten des  
arten liegen müssen, die diesel-

nd Endzustande besitzen. Wir

s auch als zureichende Bedin-  
schen Aktivierungsenergie und

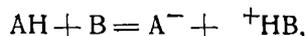
## a. Ein Überblick

unmittelbar verwandte Erschei-  
elektrolytische Dissoziation von

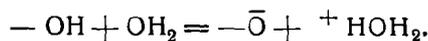
H wenden wir im Sinne von

hydriersetzung bei M. G. Evans  
875 (1935).

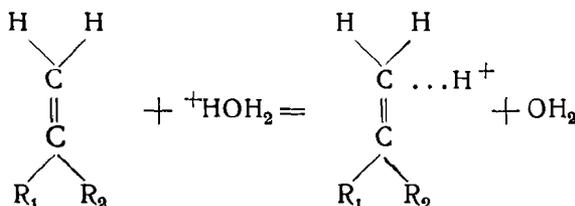
T. M. Lowry<sup>6</sup> auf alle Protonendonoren an. Es handelt sich also um den Übergang



wobei die Base B (der Protonacceptor) ein Lösungsmittelmolekül darstellt, z. B.

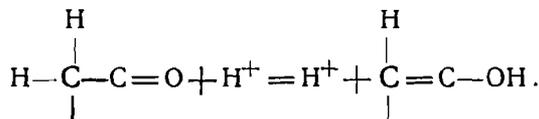


Eng verwandt mit diesem Prozess ist der Angriff von  $H^+$ -Ionen auf „anionide“ Körper, z. B. bei Anlagerungen von Halogenwasserstoffen (HX) an Doppelbindungen, bei denen primär die Reaktion



anzunehmen ist. Solche Prozesse spielen in der organischen Chemie eine ausgedehnte Rolle, die sich aber vorderhand noch scharf abgrenzen lässt<sup>7</sup>.

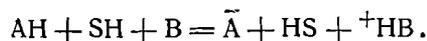
2) *Prototropie*. T. M. Lowry hat mit diesem Namen die Wanderung eines Wasserstoffatoms bezeichnet, welche einer ausgedehnten Gruppe von tautomeren Umwandlungen zugrunde liegt. Wenn beispielsweise ein Keton in die Enolform übergeht, so besteht die Prototropie in einer Anlagerung eines H-Atoms an die  $-CO$ -Gruppe unter gleichzeitiger Abspaltung eines H-Atoms im Sinne der Reaktionsgleichung



<sup>6</sup> T. M. Lowry, J. Chem. Soc., 123, 828 (1923).

<sup>7</sup> Die neueste Übersicht über dieses Gebiet findet sich bei C. K. Ingold [Chem. Rev., 15, 225 (1934)]. Ingold bezeichnet „anionide“ Körper als „nucleophil“.

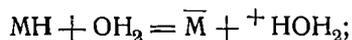
Von Lowry<sup>8</sup> und Brönsted<sup>9</sup> wurde darauf hingewiesen, dass das angelagerte Proton einem Komplex entnommen wird und das abgespaltene einem anderen Komplex angelagert wird. Der erstere Komplex wird als Säure (AH) bezeichnet, der letztere als Base (B). Führt man weiter für die beiden tautomeren Formen des Substrates (S) die Bezeichnungen SH und HS ein, so ergibt sich als allgemeines Schema der Prototropie



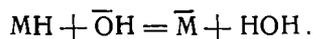
In einem amphoteren Medium wie Wasser kann die Katalyse der Umwandlung durch Basen bzw. Säuren durch Gleichungen dargestellt werden, in denen das Wasser abwechselnd die Rolle der Base oder der Säure spielt.



3) *Elektrodenvorgänge.* Geeignete Metalloberflächen, in wässrige oder alkoholische Lösungen getaucht, führen molekularen Wasserstoff in  $H^+$ -Ionen über. Diese spontane Ionisierung, die von Nernst in seiner Theorie der Einstellung des Elektrodenpotentials postuliert worden ist, konnte mit Hilfe von schwerem Wasserstoff experimentell verfolgt werden<sup>9</sup>. Einem Vorschlag von A. Frumkin<sup>10</sup> folgend, der sich auf seine Untersuchungen<sup>11</sup> der Adsorptionseigenschaften der Wasserstoffelektroden stützte, können wir diesen Prozess in Analogie zur elektrolytischen Dissoziation setzen. Als Säurerest tritt hier das Metall M der Elektrode auf nach dem Schema



es kann auch direkt Wasser gebildet werden:



Die spontane Ionisierung (und Entionisierung) von Wasserstoff ist ein Sonderfall der elektrolytischen Abscheidung (bzw. anodischen

<sup>8</sup> Brönsted, Rec. Trav. Chim., 42, 718 (1923).

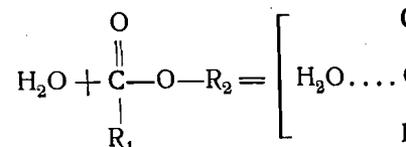
<sup>9</sup> Horiuti u. Polanyi, Nature, 132, 819 (1933).

<sup>10</sup> A. Frumkin, Z. physik. Chem., A 160, 116 (1932).

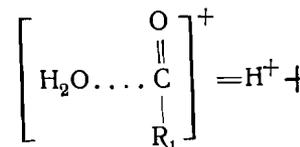
<sup>11</sup> A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 245 (1933); Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., A, 147, 125 (1930).

Auflösung) von Wasserstoff. A. Frumkin die wir in der Folge näher begründen werden potential sich bei diesen Vorgängen analog zur elektrolytischen Dissoziation konstante Weise stellt Frumkin eine Beziehung zwischen der Überspannungsgleichung und den Gesetzen her. Seine Überlegung stützt sich auf die Arbeiten von Erdy Gruz und Volmer<sup>12</sup>, denen wir uns anschließen wollen.

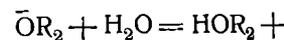
4) *Die katalytische Hydrolyse von Estern.* Die Weise in diesen Zusammenhang. Die folgenden Gleichungen fassen wir als eine elektrolytische Dissoziation



Auf diesen Primärvorgang sollen folgen

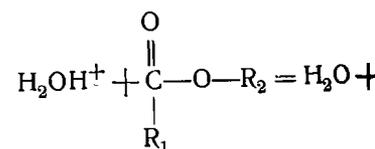


und



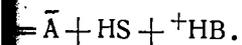
Die katalytische Wirkung des  $H^+$ -ions besteht in der Erleichterung des Primärvorganges durch Anlagerung der Sauerstoffbrücke des Esters. Wir haben zwei Phasen:

Anlagerung des Protons

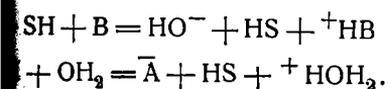


<sup>12</sup> Erdy Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, 147, 125 (1930).

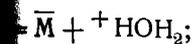
sted<sup>8</sup> wurde darauf hingewiesen, dass der Komplex entnommen wird und das Komplex angelagert wird. Der erstere bezeichnet, der letztere als Base (B). Die tautomeren Formen des Substrates HS ein, so ergibt sich als allgemeines



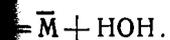
Wie Wasser kann die Katalyse der Säuren durch Gleichungen dargestellt werden, wechselnd die Rolle der Base oder



geeignete Metalloberflächen, in wässriger Lösung, führen molekularen Wasserstoff an. Diese Ionisierung, die von Nernst als Ursache des Elektrodenpotentials postuliert wurde, ist durch schwerem Wasserstoff experimentell bestätigt worden. Folgend, der Theorie von A. Frumkin<sup>10</sup> folgend, der die Adsorptionseigenschaften der Oberflächen wir diesen Prozess in Anwesenheit von Wasser setzen. Als Säurerest tritt hier ein, nach dem Schema



folgt werden:



Die Entionisierung) von Wasserstoff an der anodischen Abscheidung (bzw. anodischen

Z. physik. Chem., 42, 718 (1923).

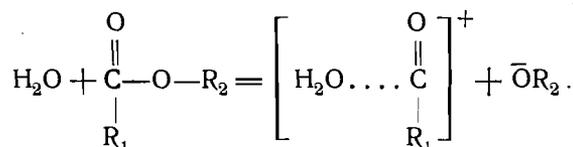
Z. physik. Chem., 132, 819 (1933).

Z. physik. Chem., A 160, 116 (1932).

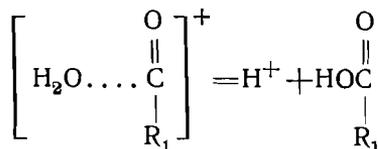
Z. physik. Chem., 132, 245 (1933); Bruns u. Frumkin, Z.

Auflösung) von Wasserstoff. A. Frumkin vertritt die Auffassung, die wir in der Folge näher begründen werden, dass das Elektrodenpotential sich bei diesen Vorgängen analog auswirkt zu einer Änderung der elektrolytischen Dissoziationskonstante der Säure MH. Auf die Weise stellt Frumkin eine Beziehung zwischen der Tafelschen Überspannungsgleichung und den Gesetzen der Säure-Basen-Katalyse her. Seine Überlegung stützt sich auf die Vorstellung von Erdey Gruz und Volmer<sup>12</sup>, denen wir uns in der Folge ebenfalls anschließen wollen.

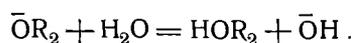
4) Die katalytische Hydrolyse von Estern bringen wir in folgender Weise in diesen Zusammenhang. Die unkatalysierte Hydrolyse fassen wir als eine elektrolytische Dissoziation auf im Sinne



Auf diesen Primärvorgang sollen folgen die Reaktionen

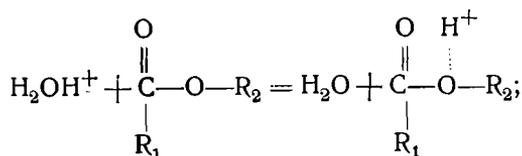


und



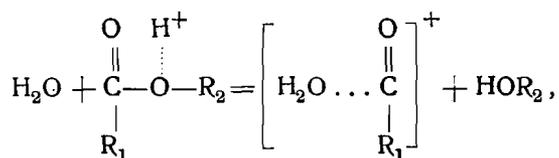
Die katalytische Wirkung des  $H^+$ -ions soll bestehen in einer Erleichterung des Primärvorganges durch Anlagerung eines Protons an die Sauerstoffbrücke des Esters. Wir haben dann folgende Reaktionsphasen:

Anlagerung des Protons

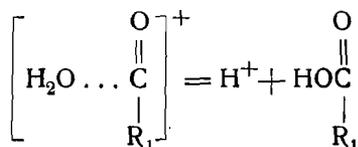


<sup>12</sup> Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, 150, 209 (1930).

katalysierter Primärvorgang



worauf dann, wie vorher



folgt.

Wir wollen hier zeigen, auf welche Weise man sich diese vier nahe verwandten Erscheinungsgruppen im Einzelnen vorstellen kann. Die Erklärung soll folgendes leisten:

- 1) Herleitung der richtigen Größenordnung der Aktivierungsenergie für die unter 1,2 und 3 genannten Prozesse.
- 2) Ableitung des gesetzmässigen Zusammenhangs zwischen elektrolitischer Dissoziationskonstante von Säuren und Basen und ihrer katalytischen Wirkung.
- 3) Ableitung der Tafelschen Gleichung für die Wasserstoffüberspannung sowie der Überspannungsreihe der Metalle.
- 4) Erklärung der Größenordnung der katalytischen Wirkung von Wasserstoffionen.

### III. Theoretische Behandlung der einzelnen Reaktionen

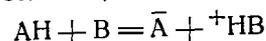
1. *Elektrolytische Dissoziation von Säuren—Protonübertragung auf anionoide Moleküle.* An der elektrolitischen Dissoziation von Säuren können wir unsere Methode am einfachsten darlegen. Wir werden daher diese Reaktion eingehend besprechen, obwohl eine praktische Anwendung auf die elektrolitische Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren mangels experimenteller Daten z. Zt. noch nicht vorgenommen werden kann. Dies erscheint umsomehr berechtigt, da man neuerdings in der Austauschreaktion zwischen dem Wasserstoffatom der Säuren und den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels, wie sie zuerst von Bonhöffer und Brown<sup>13</sup> für die OH-Gruppen des Zuckers fest-

<sup>13</sup> Bonhöffer und Brown, Z. physik. Chem., B. 23, 171 (1933).

gestellt worden ist, eine Handhabe zur Messung der Säure-Dissoziation besitzt, und wir somit von experimentellen Daten zur Prüfung werden. Ausserdem hat man in den Untertonübertragung auf anionoide Moleküle ein tellen Materials, auf die man die Theorie a letztere Material wollen wir hier aus dem Grunde nicht eingehen, weil wir es vorläufig noch nicht genügend durcharbeiten konnten.

Das Potentialschema für die elektrolytische Dissoziation einer Säure AH kann als Spezialfall des Schemas betrachtet werden, das in einer früheren Arbeit<sup>14</sup> für die elektrolytische Dissoziation im allgemeinen aufgestellt worden ist.

Man beschreibt diesen Fall,



zweckmässigerweise als den Übergang des Zentrums zu einem anderen. Ist z. B.



so sind die Zentren die beiden Sauerstoffatome. Denken wir uns die beiden Zentren in der Ebene. Die Potentialkurve *a* stellt die Energie der beiden Zustände dar, d. h. im homöopolaren Binärum. Das Minimum dieser Kurve gibt die Ruhelage an. Potentialkurve *b* stellt die

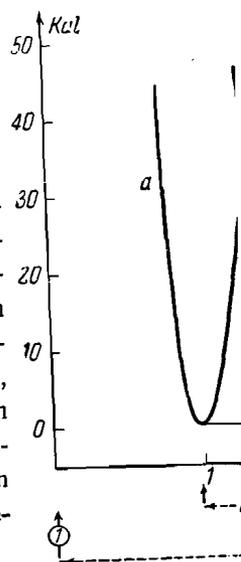
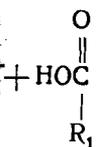
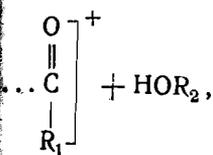


Fig. 1. Energieschema zweier Zustände.

<sup>14</sup> J. D. Bernal a. R. H. Fowler, J.



Wie man sich diese vier im Einzelnen vorstellen kann.

Ordnung der Aktivierungsenergienprozesse.

Zusammenhang zwischen elektrophilen Säuren und Basen und ihrer

Reihe der Metalle.

der katalytischen Wirkung von

einzelnen Reaktionen

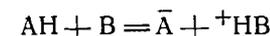
Säuren—Protonübertragung auf Dissoziation von Säuren darlegen. Wir werden zeigen, obwohl eine praktische Dissoziationsgeschwindigkeit von Zt. noch nicht vorgenommen ist, da man neuerdings Wasserstoffatom der Säuren als Reagenzien, wie sie zuerst von OH-Gruppen des Zuckers fest-

ik. Chem., B. 23, 171 (1933).

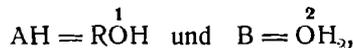
gestellt worden ist, eine Handhabe zur Messung der Geschwindigkeit der Säure-Dissoziation besitzt, und wir somit vermutlich bald in Besitz von experimentellen Daten zur Prüfung unserer Theorie gelangen werden. Ausserdem hat man in den Untersuchungen über die Protonübertragung auf anionische Moleküle ein weiteres Feld experimentellen Materials, auf die man die Theorie anwenden kann. Auf das letztere Material wollen wir hier aus dem Grunde nicht eingehen, weil wir es vorläufig noch nicht genügend durcharbeiten konnten.

Das Potentialschema für die elektrolytische Dissoziation einer Säure AH kann als Spezialfall des Schemas betrachtet werden, das in einer früheren Arbeit<sup>14</sup> für die elektrolytische Dissoziation im allgemeinen aufgestellt worden ist.

Man beschreibt diesen Fall,



zweckmässigerweise als den Übergang des Protons von einem Zentrum zu einem anderen. Ist z. B.



so sind die Zentren die beiden Sauerstoffatome 1 und 2. In Fig. 1 denken wir uns die beiden Zentren in der Entfernung  $\gamma$  festgehalten. Die Potentialkurve *a* stellt die Energie des H-Atoms im Ausgangszustand dar, d. h. im homöopolaren Bindungszustand — OH. Das Minimum dieser Kurve gibt die Ruhelage des H-Atoms im Ausgangszustand an. Potentialkurve *b* stellt die Energie des H-Atoms im

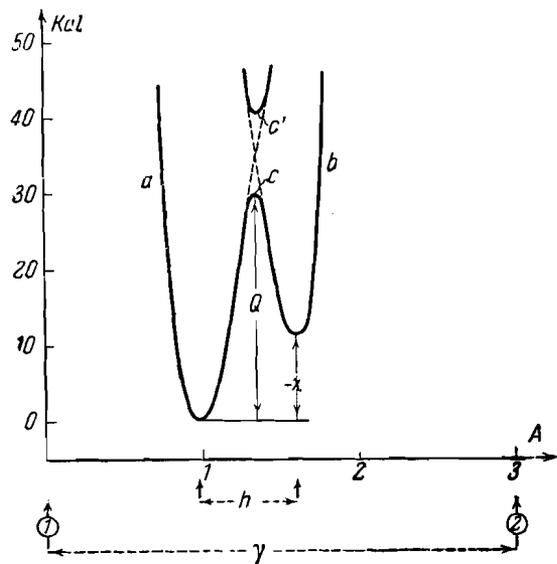


Fig. 1. Energieschema eines Protonenüberganges zwischen zwei Zentren 1 und 2

<sup>14</sup> J. D. Bernal a. R. H. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933).

Endzustände dar, d. h. in der koordinativen Bindung des Komplexes  ${}^+\text{HOH}_2$ . Die Entfernung der Ruhelage des Endzustandes von der Ruhelage des Anfangszustandes ist die Gesamtverschiebung, die das Proton während der elektrolytischen Dissoziation erfährt. An der Teilung der Abszisse erkennt man, dass die Entfernung  $\text{O}-\text{H}$  in der Hydroxylgruppe zu  $0,97 \text{ \AA}$  angenommen ist, während die Entfernung  ${}^+\text{H}-\text{OH}_2$   $1,4 \text{ \AA}$  betragen soll<sup>14</sup>. Die Potentialkurven sind Morse-Funktionen, berechnet unter den numerischen Annahmen: Potentielle Energien ( $D$ ) der Bindungen  $D_{\text{OH}} = 117$ <sup>15</sup>  $D_{+ \text{HOH}_2} = 270$ <sup>16</sup>; als Grundfrequenz wurde in beiden Fällen  $\omega_e = 3660 \text{ cm}^{-1}$  angenommen und daraus mit Hilfe der  $D$ -Werte die  $a$ -Konstante von Morse berechnet.

Die Kurven  $c$  und  $c'$ , die durch die „Aufspaltung“ an den Kreuzungstellen der Kurven  $a$  und  $b$  auftreten, sind in willkürlicher Weise eingetragen.

Die Reaktion verläuft, indem zunächst die  $-\text{OH}$ -Bindung gedehnt wird, wobei die Energie entlang der Kurve  $a$  bis zur Abzweigungsstelle der Kurve  $c$  ansteigt; bei weiterer Elongation des Protons gelangen wir auf Kurve  $c$ . Sobald das Maximum dieser Kurve erreicht ist, läuft der Prozess selbsttätig unter Freigabe von Energie entlang der Kurve  $b$  dem Endzustande zu.

Die Aktivierungsenergie ( $Q$ ) ist durch den Vertikalabstand zwischen dem Minimum der Kurve  $a$  und dem Maximum der Kurve  $c$  gegeben; während der (negativ zu rechnende) Vertikalabstand  $\chi$  der Minima der Kurven  $a$  und  $b$  die Wärmetönung der Reaktion, also die elektrolytische Dissoziationswärme der Säure ( $\eta$ ) definiert. Als „wahre Aktivierungswärme“ ist die Grösse  $Q - \chi$  anzusehen.

Der Einfachheit halber haben wir in Fig. 1 die Nullpunktsenergien weggelassen; diese Vereinfachung haben wir in der vorliegenden Mitteilung durchwegs beibehalten.

Eine nicht unbedeutende Vernachlässigung in diesem Schema besteht in der Annahme, dass die Kurven  $a$  und  $b$  dieselbe Form haben, welche für die Bindungen  $-\text{OH}$  und  ${}^+\text{HOH}_2$  in freiem Zustande, also ausserhalb des Lösungsmittels und unbeeinflusst durch die gegenseitige Nachbarschaft gelten würde. Für die  $-\text{OH}$ -Bindung ist diese Näherung unbedenklich; für die  ${}^+\text{HOH}_2$ -Bindung liegt aber

<sup>15</sup> Mulliken, Rev. Mod. Physics, 4, 1 (1932).

<sup>16</sup> Webb, J. Am. Chem. Soc., 48, 2589 (1928); Bernal u. Fowler, l. c.

zweifellos eine merkliche Vernachlässigung der elektrostatische Anziehung  $-\bar{\text{O}}$  und  ${}^+\text{HOH}_2$  sein.

Wie man leicht erkennt, wirkt die vernachlässigte Anziehung im Sinne einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Grund der Berechnungen, die später veröffentlicht werden, wir sagen, dass trotz dieses Einflusses das Gesamtbild im allgemeinen zu Recht besteht. Wir hoffen, dass dies umso mehr gelten lassen, da das vernachlässigte Proton in den weiteren Prozessen, zu denen wir in dieser Arbeit keine oder doch nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen lassen.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass bei Festhalten von  $a$  und  $b$  die Aktivierungswärme in Abhängigkeit des Abstandes  $\gamma$  (beziehungsweise  $h$ ) ist. Die Aktivierungswärme  $Q$  ist von der Neigung der Kurven  $a$  und  $b$  an der Kreuzungsstelle  $c$  abhängig. In dem in Fig. 1 dargestellten Fall ist  $\frac{dQ}{dh}$  positiv.

Hinsichtlich des tatsächlichen Wertes von  $Q$  sind die Grund kristallographischer Untersuchungen an Flüssigkeiten in gewissen Fällen zu vergleichen, die dazu neigen, ein Wasserstoffatom (Protonendonoren), sowie Gruppen, die Wasserstoffatome (Protonacceptoren) sind vielfach stark negativ geladene Zentren befindliche Proton bewirkt. Die Wasserstoffbindung ist als Grundlage des Wasserstoffbrückenbindungsnetzes in Wasserstoffhaltigen Körper erkannt worden. Der Abstand der  $\text{OH}$ -Gruppen vielfach festgestellt worden. Es ergibt sich der Wert  $2,5-2,6 \text{ \AA}$  für den Kernabstand. Führt man in Fig. 1  $\gamma = 2,5 \text{ \AA}$  ein, so wird die Aktivierungswärme  $Q$  praktisch zusammen. Wir kommen so zu dem Schluss, dass die elektrolytische Dissoziation von Alkoholen sowie der Alkohole und vermutlich auch der hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ein reiner

<sup>17</sup> W. H. Zachariassen, J. Chem. Phys., 3, 1 (1935); vgl. auch Bernal und Fowler, l. c.

ativen Bindung des Komplexes des Endzustandes von der Ruhelage der Gesamtverschiebung, die die Dissoziation erfährt. An der Trennung die Entfernung O—H in der Ruhelage ist, während die Entfernung der Potentialkurven sind Morse'schen Annahmen: Potentielle Dissoziation  $D_{+HOH_2} = 117 \cdot 10^3$ ;  $D_{-OH} = 270 \cdot 10^3$ ;  $\nu_{OH} = 3660 \text{ cm}^{-1}$  angenommen und die Konstante von Morse berechnet. Die „Aufspaltung“ an den Kreuzungspunkten, sind in willkürlicher Weise

zunächst die —OH-Bindung der Kurve *a* bis zur Abzweigung der weiteren Elongation des Protons. Das Maximum dieser Kurve erreicht die Freigabe von Energie entlässt

durch den Vertikalabstand zwischen dem Maximum der Kurve *a* und dem (entsprechenden) Vertikalabstand  $\chi$  der Dissoziation der Reaktion, also die wahre Säure ( $\eta$ ) definiert. Als „wahre Säure“  $-\chi$  anzusehen.

In Fig. 1 die Nullpunktsenergien haben wir in der vorliegenden

Vernachlässigung in diesem Schema Kurven *a* und *b* dieselbe Form haben. Die —OH und  $^+HOH_2$  in freier Lage mittels und unbeeinflusst durch die Ruhelage. Für die —OH-Bindung die  $^+HOH_2$ -Bindung liegt ab

1 (1932).  
1928); Bernal u. Fowler, l. c.

zweifellos eine merkliche Vernachlässigung darin vor, dass wir die elektrostatische Anziehung  $-\bar{O}$  und  $^+HOH_2$  unberücksichtigt lassen.

Wie man leicht erkennt, wirkt die vernachlässigte elektrostatische Anziehung im Sinne einer Herabsetzung der Aktivierungswärme. Aufgrund der Berechnungen, die später veröffentlicht werden, können wir sagen, dass trotz dieses Einflusses das in Fig. 1 dargelegte Gesamtbild im allgemeinen zu Recht besteht. Wir können diese Näherung umso mehr gelten lassen, da das vernachlässigte elektrostatische Glied in den weiteren Prozessen, zu denen wir in der Folge übergehen, eine oder doch nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass bei Festhaltung der Kurvenformen von *a* und *b* die Aktivierungswärme in erster Linie eine Funktion des Abstandes  $\gamma$  (beziehungsweise *h*) ist. Die Grösse  $\frac{dQ}{dh}$  hängt von der Neigung der Kurven *a* und *b* an der Kreuzungsstelle ab; dem in Fig. 1 dargestellten Fall ist  $\frac{dQ}{dh} \sim 66 \text{ Kal./\AA}$ .

Hinsichtlich des tatsächlichen Wertes von  $\gamma$  kann man sich aufgrund kristallographischer Untersuchungen und Interferenzversuchen an Flüssigkeiten in gewissen Fällen orientieren. Gruppen, die dazu neigen, ein Wasserstoffatom elektrolytisch abzuspalten (Protonendonoren), sowie Gruppen, die Wasserstoffionen anlagern (Protonenacceptoren) sind vielfach stark negativ. Das zwischen diesen negativen Zentren befindliche Proton bewirkt eine Verbindung derselben in der Form einer sogenannten „Wasserstoffbindung“. Diese Wasserstoffbindung ist als Grundlage des Assoziationsvermögens hydroxyhaltiger Körper erkannt worden. Der Abstand ist im Falle von —OH-Gruppen vielfach festgestellt worden. Es ergibt sich dabei wiederholt der Wert 2,5—2,6 Å für den Kernabstand der beiden O-Atome<sup>17</sup>. Nimmt man in Fig. 1  $\gamma = 2,5 \text{ \AA}$  ein, so wird  $h = 0,1 \text{ \AA}$ ; d. h. die Ruhelagen des Protons in seinen beiden möglichen Zuständen fallen praktisch zusammen. Wir kommen so zu dem Resultat, das in Fig. 2 anschaulich ist, dass die elektrolytische Dissoziation von Wasser, wie der Alkohole und vermutlich auch der organischen Säuren in hydroxyhaltigen Lösungsmitteln ein reiner Elektronenvorgang ist.

<sup>17</sup> W. H. Zachariassen, J. Chem. Phys., 3, 158 (1935) dortselbst ältere Literatur. Vgl. auch Bernal und Fowler, l. c.

Dieses sonderbare Ergebnis werden wir bei anderer Gelegenheit weiter verfolgen.

Im Falle, dass die Abspaltung des Wasserstoffions von einem Atom erfolgt, dessen negativer Charakter weniger ausgesprochen ist als der von Sauerstoff, ist eine grössere Entfernung der Zentren anzunehmen. Solche Fälle mögen bei der elektrolytischen Dissoziation von Kohlenwasserstoffen vorliegen. Wenn z. B. Azetylen seine

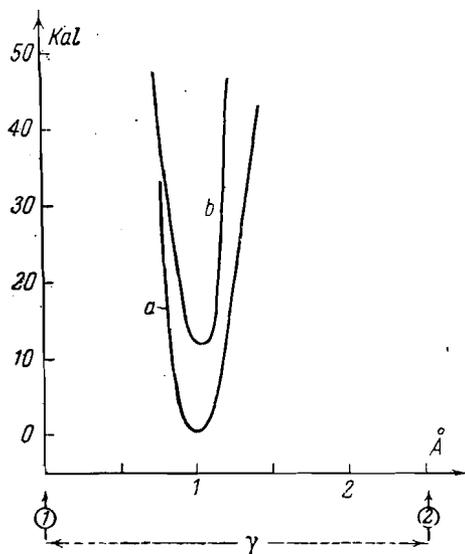
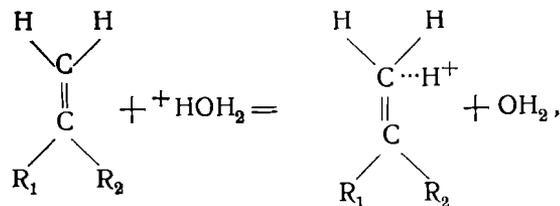


Fig. 2.

eine Entfernung  $h$  von  $0,5-0,6 \text{ \AA}$  und eine daraus sich ergebende Aktivierungswärme von etwa 20 Kal.

Wir werden daher den Wert  $h \sim 0,5 \text{ \AA}$  auch anzunehmen haben für den Fall des Protonüberganges auf „anionide“ Moleküle z. B. bei dem im vorangehenden Abschnitt erwähnten Vorgang



<sup>18</sup> L. H. Reyerson, J. Am. Chem. Soc., 56, 1426 (1934).

der als Primärprozess der Anlagerung von Hähnlichen Verbindungen an äthinoide Doppelbi

In dem in der Fig. 1 dargestellten Fall  $\text{Å}$  ein  $\gamma = 3,0 \text{ \AA}$ . Ein solcher Wert des Ze der Mitte zwischen  $\gamma = 2,5 \text{ \AA}$ , das man be der Zentren hat, und  $\gamma = 3,5 \text{ \AA}$ , das man Kohlenstoffatomen zweier Moleküle vielfach be im ersten Falle der „Protonübergang“ ohne r des Protons vor sich geht, wird im letzteren gang überhaupt nicht eintreten, da die Aktivieru

Wir schliessen also, dass Protonübergang barer Geschwindigkeit durch das Vorliegen von mittlerer Grösse, also  $\gamma \sim 3,0 \text{ \AA}$  ist. Genauere Betrachtung müssen freilich noch die verschiedenen Ruheabstände des Protons von den der Potentialkurven berücksichtigt werden, so denen hier vorläufig vernachlässigten Faktoren, an der Kreuzung der Kurven, Nullpunktsenerg Tunnel effekt.

Der weiteren Diskussion wollen wir al gestellten Fall  $\gamma = 3,0 \text{ \AA}$ ;  $h = 0,6 \text{ \AA}$  zugrund

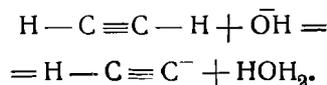
Wir untersuchen zunächst, auf welche V energie von der elektrolytischen Dissoziation vergleichen z. B. eine Reihe von  $-\text{OH}$  Gr Dissoziationswärmen  $\eta_1 = -\chi$ . Da wir das konstant annehmen, so hängt  $\eta_1 = -\chi$  nur stufung der  $\chi$ -Werte muss sich in einer ide D-Werte widerspiegeln. Wenn wir ferner d variieren soll, nicht zu weit wählen, so bleit alkurve in ihrem hier massgebenden unteren ändert. Bei konstantem  $h$  und variablem  $\chi$  Fig. 3 veranschaulichte Bild. Jeder Änderung — derung  $\Delta Q$ , die annähernd  $-\Delta\chi$  proportional, a

$$\Delta Q = -a\Delta\chi.$$

Der Proportionalitätskoeffizient  $a < 1$  hängt

<sup>19</sup> Vgl. z. B. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc. A, 1

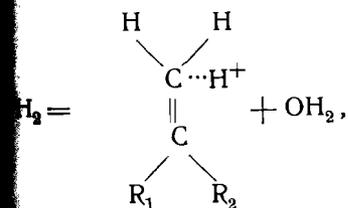
den wir bei anderer Gelegenheit weiter  
 tung des Wasserstoffions von einem  
 Charakter weniger ausgesprochen ist  
 grössere Entfernung der Zentren an  
 en bei der elektrolytischen Dissozia-  
 orliegen. Wenn z. B. Azetylen seine  
 Wasserstoffatome mit dem  
 wässrigen Lösungsmittel aus-  
 tauscht. Dieser Vorgang, der  
 bisher nur in alkalischer  
 Lösung beobachtet worden  
 ist<sup>18</sup>, wäre zu schreiben



Die Langsamkeit des  
 Vorganges (sowie dessen prin-  
 zipielle Verwandtschaft mit  
 der ebenfalls langsam verlau-  
 fenden Tautomerisierung) legt  
 die Annahme nahe, dass hier  
 Grössen-Verhältnisse vorlie-  
 gen, wie sie in Fig. 1 ange-  
 nommen worden sind; d. h.

0,6 Å und eine daraus sich ergebende  
 0 Kal.

wert  $h \sim 0,5$  Å auch anzunehmen haben  
 anges auf „anionide“ Moleküle z. B.  
 schnitt erwähnten Vorgang



Chem. Soc., 56, 1426 (1934).

der als Primärprozess der Anlagerung von Halogenwasserstoffen und  
 ähnlichen Verbindungen an äthinoide Doppelbindungen anzusehen ist.

In dem in der Fig. 1 dargestellten Falle gehört zu  $h = 0,63$   
 Å ein  $\gamma = 3,0$  Å. Ein solcher Wert des Zentrenabstandes liegt in  
 der Mitte zwischen  $\gamma = 2,5$  Å, das man bei „Wasserstoffbindung“  
 der Zentren hat, und  $\gamma = 3,5$  Å, das man zwischen benachbarten  
 Kohlenstoffatomen zweier Moleküle vielfach beobachtet<sup>19</sup>. Während  
 im ersten Falle der „Protonübergang“ ohne merkliche Verschiebung  
 des Protons vor sich geht, wird im letzteren Falle ein Protonüber-  
 gang überhaupt nicht eintreten, da die Aktivierungswärme zu gross ist.

Wir schliessen also, dass Protonübergänge von praktisch mess-  
 barer Geschwindigkeit durch das Vorliegen eines Zentrenabstandes  
 von mittlerer Grösse, also  $\gamma \sim 3,0$  Å bedingt sein dürften. Für eine  
 genauere Betrachtung müssen freilich noch die von Fall zu Fall ver-  
 schiedenen Ruheabstände des Protons von den Zentren und die Form  
 der Potentialkurven berücksichtigt werden, sowie auch die verschie-  
 denen hier vorläufig vernachlässigten Faktoren, wie Entartungsenergie  
 an der Kreuzung der Kurven, Nullpunktsenergie und insbesondere der  
 Tunneleffekt.

Der weiteren Diskussion wollen wir also den, in Fig. 1 dar-  
 gestellten Fall  $\gamma = 3,0$  Å;  $h = 0,6$  Å zugrundelegen.

Wir untersuchen zunächst, auf welche Weise die Aktivierungs-  
 energie von der elektrolytischen Dissoziationswärme abhängt. Wir  
 vergleichen z. B. eine Reihe von  $-\text{OH}$  Gruppen mit abgestuften  
 Dissoziationswärmern  $\eta_1 = -\chi$ . Da wir das Lösungsmittel (B) als  
 konstant annehmen, so hängt  $\eta_1 = -\chi$  nur von  $D_{\text{OH}}$  ab: eine Ab-  
 stufung der  $\chi$ -Werte muss sich in einer identischen Abstufung der  
 $D$ -Werte widerspiegeln. Wenn wir ferner den Bereich, in dem  $\chi$   
 variieren soll, nicht zu weit wählen, so bleibt die Form der Poten-  
 tialkurve in ihrem hier massgebenden unterem Teil praktisch unver-  
 ändert. Bei konstantem  $h$  und variablem  $\chi$  ergibt sich also das in  
 Fig. 3 veranschaulichte Bild. Jeder Änderung  $-\Delta\chi$  entspricht eine Än-  
 derung  $\Delta Q$ , die annähernd  $-\Delta\chi$  proportional, aber kleiner als  $-\Delta\chi$  ist:

$$\Delta Q = -\alpha\Delta\chi.$$

Der Proportionalitätskoeffizient  $\alpha < 1$  hängt offenbar von dem Ver-

<sup>19</sup> Vgl. z. B. E. G. Cox, Proc. Roy. Soc. A, 135, 491 (1932).

hältnis der Neigungen ab, unter denen sich die Kurven  $a$  und  $b$  kreuzen. Sind diese Neigungen gleich, so beträgt  $\alpha = 0,5$ .

Ein ähnliches Resultat kann man in analoger Weise ableiten im Falle, dass das Lösungsmittel (also die „Base“) variiert und das durch  $\chi$  verändert wird. Hält man  $h = \text{konst.}$ , so ändert sich  $Q$  wiederum um den Betrag:

$$\Delta Q = -\alpha \Delta \chi.$$

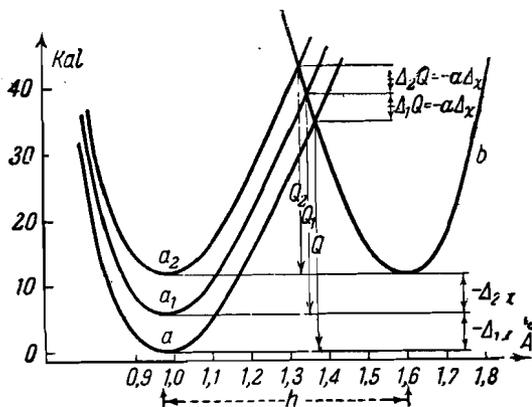
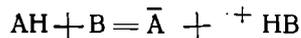


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Aktivierungswärme:  $\Delta Q = -\alpha \Delta \chi$ ;  $\alpha < 1$ . Die Kurven  $a_1$  und  $a_2$  sind durch Verikalverschiebung der Kurve  $a$  erhalten. (Die „Entartungskurven“  $c$  und  $c'$  sind fortgelassen). Die auf der Abszisse angegebenen Entfernungen sind von Zentrum 1 gerechnet; vgl. Fig. 1 u. 2.

Im Falle der Variierung der Basen ist natürlich die Abstufung von  $-\chi$  entgegengesetzt gleich der Abstufung der elektrolytischen Dissoziationswärmern der Basen:

$$\Delta \eta_2 = \Delta \chi.$$

Setzt man für den Dissoziationsprozess



die Logarithmen der Dissoziationskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  der Säuren, bzw. der Basen proportional zu den zugehörigen elektrolytischen Dissoziationswärmern  $\eta_1$  und  $\eta_2$

$$\log K_1 = -\frac{\eta_1}{RT} + \text{konst}_1'$$

$$\log K_2 = -\frac{\eta_2}{RT} + \text{konst}_2'$$

$$\log K_1 = \frac{\chi}{RT} + \text{konst}_1$$

$$\log K_2 = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst}_2,$$

wobei für Gleichung 1 die Säuren zu variierendem Lösungsmittel, wogegen Gleichung 2 die gleiche Säure in verschiedenen Lösungsmitteln. Für die Aktivierungsenergie  $Q$  erhält man da

$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_1 + \text{konst}$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_2 + \text{konst},$$

Setzt man noch für die Geschwindigkeitskonstante

$$\log k = -\frac{Q}{RT} + \text{konst}$$

so ergibt sich hier dieselbe Beziehung zwischen  $\log k$  und  $\log K$ , die bei der Katalyse durch Säuren und Basen schon abgeleitet worden ist, und die im nächsten Abschnitt im Zusammenhang abgeleitet werden soll.

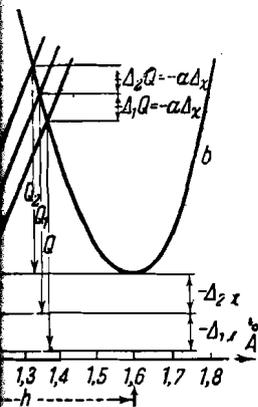
Eine direkte Bestätigung dafür, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit bei Verringerung der „Base“ anwächst (Gleichung 4), kann man durch die Dissoziationsgeschwindigkeit von Azetylen erhalten, die beschleunigt wird.

2. Tautomere Umwandlung; Säure-Base-Katalyse. Die tautomere Darstellung der tautomeren Umwandlung dieser Vorgang analog zur elektrolytischen Dissoziation dargestellt werden kann.

men sich die Kurven *a* und *b* kreuzen, so beträgt  $\alpha = 0,5$ .

Man in analoger Weise ableiten in, also die „Base“) variiert und da  $h = \text{konst.}$ , so ändert sich

$-a\Delta\chi$ .

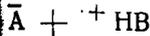


zwischen Wärmetönung und  $-a\Delta\chi$ ;  $\alpha < 1$ . Die Kurven *a* und *b* sind die „Entartungskurven“ *c* und *c'* der Abszisse angegebenen Zentrums gerechnet; vgl. 1 u. 2.

en ist natürlich die Abstufung von Abstufung der elektrolytischen Disso-

$= \Delta\chi$ .

onsprozess



konstanten  $K_1$  und  $K_2$  der Säure zu den zugehörigen elektrolytischen

$$\log K_1 = -\frac{\eta_1}{RT} + \text{konst}_1'$$

$$\log K_2 = -\frac{\eta_2}{RT} + \text{konst}_2'$$

$$\log K_1 = \frac{\chi}{RT} + \text{konst}_1 \tag{1}$$

$$\log K_2 = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst}_2, \tag{2}$$

wobei für Gleichung 1 die Säuren zu variieren sind bei gleichbleibendem Lösungsmittel, wogegen Gleichung 2 anzuwenden ist, wenn die gleiche Säure in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst wird. Für die Aktivierungsenergie *Q* erhält man dann

$$\frac{Q}{RT} = -a \log K_1 + \text{konst}_3 \tag{3}$$

$$\frac{Q}{RT} = a \log K_2 + \text{konst}_4. \tag{4}$$

Setzt man noch für die Geschwindigkeitskonstante *k*

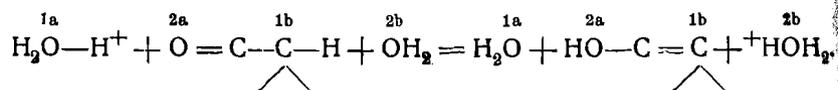
$$\log k = -\frac{Q}{RT} + \text{konst}_5, \tag{5}$$

so ergibt sich hier dieselbe Beziehung zwischen *k* und  $K_1$  bzw.  $K_2$ , die bei der Katalyse durch Säuren und Basen empirisch festgestellt worden ist, und die im nächsten Abschnitt in analoger Weise abgeleitet werden soll.

Eine direkte Bestätigung dafür, dass die elektrolytische Dissoziationsgeschwindigkeit bei Verringerung der Dissoziationskonstante der „Base“ anwächst (Gleichung 4), kann man darin erblicken, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit von Azetylen durch Zusatz von OH beschleunigt wird.

2. *Tautomere Umwandlung; Säure-Basen-Katalyse.* Eine schematische Darstellung der tautomeren Umwandlung lässt erkennen, dass dieser Vorgang analog zur elektrolytischen Dissoziation behandelt werden kann.

Anstelle von zwei Zentren haben wir jetzt vier. Z. B.



Von den zwei Zentren  $1a$  und  $1b$  wird je ein Proton abgelöst und an die beiden Zentren  $2a$  bzw.  $2b$  angelagert. Nehmen wir an, dass die Zentren  $1a$ ,  $2a$  und  $1b$ ,  $2b$  während des Prozesses räumlich festgehalten werden, so können wir den Protonübergang durch eine einzige Koordinate beschreiben, welche die gleichzeitige Verschiebung der beiden Protonen angibt. Der Vorgang kann dann durch Fig. 1 in folgender Weise dargestellt werden. Wenn die Gesamtverschiebung des ersten Protons  $h_1$  beträgt, während die des zweiten Protons  $h_2$  ist, so soll eine Änderung der Abszissen-Koordinate in Fig. 1 um den Betrag  $\lambda h$  ( $\lambda < 1$ ) bedeuten, dass das erste Proton sich um  $\lambda h_1$  verschoben hat, während zugleich das zweite Proton eine Verschiebung  $\lambda h_2$  erfährt. Eine Änderung der Abszissenkoordinate vom Betrage  $h$  bringt also beide Protonen von dem Ausgangszustand in den Endzustand.

Die Kurven  $a$  und  $b$  bedeuten jetzt die Gesamtenergie des Systems als Funktion der beiden gleichzeitigen Protonenverschiebungen, während  $\chi$  und  $Q$  weiterhin die Wärmetönung bzw. die Aktivierungsenergie bedeuten.

Wenn nun die gleiche tautomere Umlagerung vorgenommen wird, unter Anwendung einer Reihe verschiedener Säuren ( $\text{AH}$ ,  $\text{A}'\text{H}$  . . .) bei gleichbehaltener Base, so bleibt natürlich  $h_2$  konstant. Nehmen wir ausserdem an, dass  $h_1 \sim \text{konst.}$  bleibt, so tritt in Fig. 1 die gleiche Änderung ein, die wir für die Variation der Säure bei der elektrolytischen Dissoziation beschrieben haben. Es ändert sich die Wärmetönung  $-\chi$  und diese Änderung kann dargestellt werden, falls sie klein ist gegen den Betrag der Bindungsenergien ( $D$ ), durch eine Vertikalverschiebung der Kurve  $a$  im Betrage  $-\Delta\chi$ . Die Folge ist wiederum (wie an Hand von Fig. 3 ersichtlich) eine Änderung der Aktivierungswärme im Betrage

$$\Delta Q = -\alpha \Delta\chi.$$

Die gleiche Erwägung lässt sich natürlich für eine Variation der Basen ( $B$ ,  $B'$  . . .) durchführen. Auch kann eine Variation des Sub-

strates in analoger Weise dargestellt werden vier Möglichkeiten vor:

Änderung der Dissoziationskonst.

" " "

" " "

" " "

und wir können für jede dieser Ä

$$\Delta Q = -\alpha' \Delta\chi.$$

setzen, wobei der Konstanten  $\alpha'$  alternativ  $1 - \alpha$  zukommt.

Setzt man für die Beziehung der Dissoziationsentsprechenden Dissoziationswärmen:

$$\log K = -\frac{\eta}{RT} + \text{konst.}$$

so wird

$$\log K_1 = \frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_3$$

$$\log K_2 = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst.}$$

$$\log K_1' = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst.}$$

$$\log K_2' = \frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_4$$

so folgt für die Aktivierungsenergie

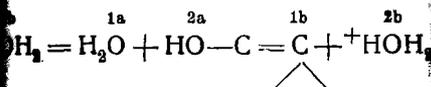
$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_1 + \text{konst.}$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_2 + \text{konst.}_{11}$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_1' + \text{konst.}_{12}$$

$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_2' + \text{konst.}_{13}$$

haben wir jetzt vier. Z. B.



und 1b wird je ein Proton abgelöst bzw. 2b angelagert. Nehmen wir und 1b, 2b während des Prozesses, so können wir den Protonübertrag beschreiben, welche die gleiche Protonen angibt. Der Vorgang kann in zwei Weisen dargestellt werden. Wenn die Protonen  $h_1$  beträgt, während die des Protons eine Änderung der Abszissen-Koordinate  $\lambda h$  ( $\lambda < 1$ ) bedeutet, dass das Proton verschoben hat, während zugleich das Proton  $h_2$  erfährt. Eine Änderung der Abszissen-Koordinate bringt also beide Protonen von dem Anfangszustand.

bedeuten jetzt die Gesamtenergie des Protons den gleichzeitigen Protonenverschiebung und die Wärmetönung bzw. die Aktivierungsenergie.

Automere Umlagerung vorgenommen werden. Die verschiedenen Säuren (AH, A'H . . .) bleiben natürlich  $h_2$  konstant. Nehmen wir  $h_1 \sim \text{konst.}$  bleibt, so tritt in Fig. 1 die Kurve  $a$  im Betrage  $-\Delta\chi$ . Die Folge davon ist (siehe Fig. 3 ersichtlich) eine Änderung der Aktivierungsenergie

$$= -\alpha\Delta\chi.$$

Es ergibt sich natürlich für eine Variation der Aktivierungsenergie. Auch kann eine Variation des Sub-

strates in analoger Weise dargestellt werden. Es liegen also die vier Möglichkeiten vor:

Änderung der Dissoziationskonst. $K_1$ von AH
" " " $K_2$ von $\text{H}^+\text{B}$
" " " $K_1'$ von HS
" " " $K_2'$ von SH,
und wir können für jede dieser Änderungen

$$\Delta Q = -\alpha'\Delta\chi.$$

setzen, wobei der Konstanten  $\alpha'$  alternativ die Bedeutung  $\alpha$  und  $1-\alpha$  zukommt.

Setzt man für die Beziehung der Dissoziationskonstanten zu den entsprechenden Dissoziationswärmern:

$$\log K = -\frac{\eta}{RT} + \text{konst.},$$

so wird

$$\log K_1 = \frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_3 \quad (6)$$

$$\log K_2 = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_7 \quad (7)$$

$$\log K_1' = -\frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_8 \quad (8)$$

$$\log K_2' = \frac{\chi}{RT} + \text{konst.}_9 \quad (9)$$

so folgt für die Aktivierungsenergie

$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_1 + \text{konst.}_{10} \quad (10)$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_2 + \text{konst.}_{11} \quad (11)$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_1' + \text{konst.}_{12} \quad (12)$$

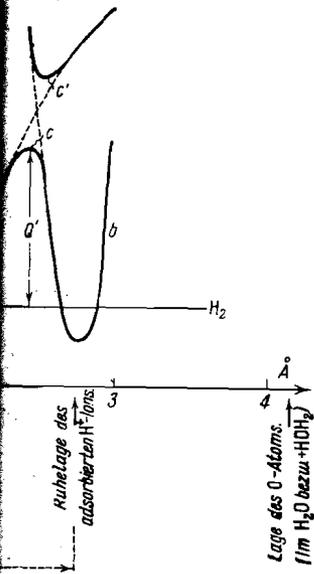
$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_2' + \text{konst.}_{13} \quad (13)$$



die Geschwindigkeitskonstante

$$+ \text{konst}_{14} \quad (14)$$

11) ergeben nach Einsetzen von  
den empirischen Beziehungen für



und Entionisierung) von Wasserstoff  
oberfläche.

prototropen Wirkung von Säuren  
konstanten. Die Beziehungen (12)  
werden.

Elektroden, Elektrolytische Ab-  
und der im vorangehenden Ab-  
Metallflächen vor sich gehenden  
vorgang der elektrolytischen Dis-  
prozess durch Fig. 4 dar, die  
sieht sich auf den Sonderfall  
in Berührung steht.

928) (Zusammenfassend).

Kurve *a* stellt die Potentialkurve des adsorbierten Wasserstoffatoms dar, also der Bindung Ni-H. Der Berechnung der verwendeten Morse-Funktion wurde zugrundegelegt ein Ruhe-Abstand von 1,56 Å sowie eine Dissoziationswärme (*D*) der Ni-H-Bindung von 55 Kal, ferner eine Morsesche  $\alpha$ -Konstante dieser Bindung von 1,45 cm<sup>-1</sup><sup>21</sup>. Als Abstand der Ruhelage des Protons in der Bindung <sup>+</sup>HOH<sub>2</sub> von der Elektronenoberfläche der Metalle wird die Dicke der Doppelschicht eingeführt, die nach der Aussage der elektrochemischen Erfahrungen in der Nähe von 1,5 Å gelegen sein dürfte<sup>22</sup>. Der Radius des Ni-Atoms, der als Abstand der Ni-Kerne von der Elektronenoberfläche angenommen wurde, ist aus den Gitterabmessungen zu 1,25 Å angenommen.

Kurve *b* ist mit der gleichnamigen Kurve in Fig. 1 identisch. Die Niveaudifferenz zwischen den Tiefpunkten der Kurven *a* und *b*, die in Fig. 1 mit  $\gamma$  bezeichnet worden ist, haben wir hier auf Grund approximativer Erwägungen, die in der ausführlichen Mitteilung darzulegen sein werden, mit Null angesetzt.

In der Figur erscheint als ein (in Vergleich zu Fig. 1) neues Element die mit „H<sub>2</sub>“ bezeichnete Gerade, welche das Energieniveau des gasförmigen Wasserstoffs angibt. Von diesem Niveau aus ist die (Brutto-) Aktivierungsenergie *Q'* in der eingezeichneten Weise abzumessen. Der so bestimmte Wert ist freilich nur solange notwendig richtig, als die Besetzung der Metalloberfläche mit H-Atomen gering ist. Die Erfahrung lehrt, dass diese Voraussetzung für Wasserstoff an Platin bei gewöhnlichen Drucken erfüllt ist<sup>23</sup>. Somit dürfte sie auch sonst weitgehend zutreffen, und wir können die Komplikationen, die von einer Sättigung der Oberflächenschicht bedingt sein könnten, zunächst unbehandelt lassen.

Man sieht, dass die in der Figur ausgeführte Konstruktion  $Q' \sim 24$  Kal. ergibt. Da sämtliche Vernachlässigungen, die wir in der hier ausgeführten approximativen Theorie zugelassen haben, eine Erhöhung der berechneten Aktivierungswärme nach sich ziehen, so erscheint die

<sup>21</sup> Vgl. Sherman, Sun a. Eyring, J. Chem. Phys., January 1935. Wir halten den Wert *D* = 55 Kal. für wahrscheinlicher als *D* = 60 Kal.

<sup>22</sup> Vgl. z. B. A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 243 (1933).

<sup>23</sup> J. Horiuti u. M. Polanyi, Trans. Manch. Lit. Phil. Soc., 78, 47 (1933—34).

Übereinstimmung mit den tatsächlich beobachteten Werten von etwa 10 Kal.<sup>24</sup> als ausreichend.

Unter den gemachten Vernachlässigungen ist besonders zu erwähnen der Tunneleffekt, der die beobachtete Aktivierungswärme herabsetzt. Auf diesen Effekt ist schon vor längerer Zeit zur Erklärung der Trennung der Wasserstoffisotope durch Elektrolyse hingewiesen worden<sup>25</sup>. Neuere Beobachtungen die unter Leitung von

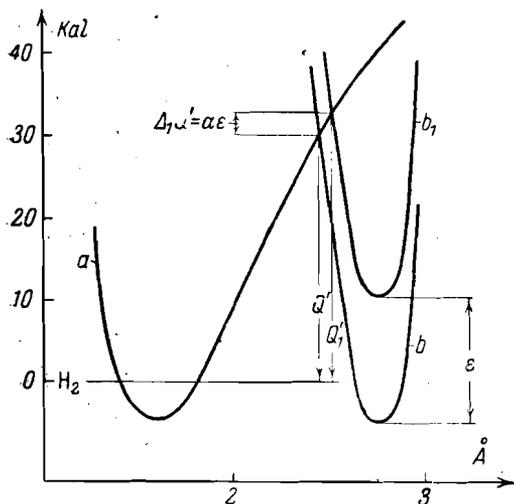


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Aktivierungswärme der Ionisierungs- und Entionisierungsvorgänge:  $\Delta_1 Q' = \alpha \epsilon$  und  $\Delta_2 Q' = -(1 - \alpha) \epsilon$ . (Die „Entartungskurven“  $c$  und  $c'$  sind fortgelassen. Die auf der Abszisse angegebenen Entfernungen sind von der Schicht gerechnet, in der die Atomkerne der Metalle gelegen sind).

Die Betrachtung des Einflusses, den eine an die Elektrode angelegte Spannung auf die Ionisierungsgeschwindigkeit ausübt, führt uns zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff. Wir nehmen näherungsweise an, dass die gesamte Polarisationsspannung ( $\epsilon$ ) zwischen der Elektronenoberfläche des Metalles und der adsorbierten Wasserstoffionenschicht liegt, und dass sie ein homogenes Feld dar-

<sup>24</sup> Ph. B o w d e n, Proc. Roy. Soc., A, 126, 107 (1929).

<sup>25</sup> M. P o l a n y i, Naturwissenschaften, 21, 316 (1933).

<sup>26</sup> Wir sind Herrn A p p l e b e y sehr zu Dank verpflichtet für die Erlaubnis, diese noch unveröffentlichten Ergebnisse hier gebrauchen zu dürfen.

M. P. A p p l e b e y in dem Forschungslaboratorium der Imperial Chemical Industries in Billingham ausgeführt worden sind,<sup>26</sup> haben erwiesen, dass dieser Effekt tatsächlich in hohem Masse wirksam ist. Bei starker Umrührung der Elektrolyten an den Elektroden ergeben sich Trennungsfaktoren von der Grösse 100, die auf keine andere Weise, als durch den Tunneleffekt zu erklären sind. Erwähnt sei hier, dass der Tunneleffekt natürlich auch bei allen vorherbesprochenen Protonübertragungen noch zu berücksichtigen sein wird.

stellt. Auf Abweichungen von dieser Annahme hingewiesen.

Wir haben dann den Potentialkurven Potential zu superponieren, wie dies in Fig. 5 wir den Einfluss dieser Felder auf die Bewegung der Wasserstoffatome vernachlässigen (also annehmen, dass die Wasserstoffatome bei Bindung keinen starken Dipol enthält), ergibt sich lediglich eine Vertikal-Verschiebung des Potentials um den Betrag  $\epsilon$  und zugleich eine leichte Verzerrung durch eine kleine Horizontalverschiebung ihres Maximums.

Die beiden letzteren Effekte wollen wir in dieser Übersicht ausser Acht lassen. Wir erhalten ersichtlich, für den Ionisierungsvorgang

$$\Delta_1 Q' = \alpha \epsilon;$$

für die Ionenabscheidung gilt dagegen, wie

$$\Delta_2 Q' = -(e - \alpha \epsilon) = -\epsilon(1 - \alpha)$$

Setzen wir nun den durch die beiden Effekte verursachten Strom gleich  $i_1$  bzw.  $i_2$ , so muss  $i_1 - i_2$  konstant bleiben, während bei angelegter Spannung

$$i = i_1 - i_2 = \text{konst} \left( e^{-\frac{\alpha \epsilon}{FRT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)\epsilon}{FRT}} \right)$$

Bei stärkerer Spannung kann das eine Glied vernachlässigt werden, und es wird z. B. für den Entladungsvorgang

$$\log i = \frac{(1 - \alpha) \epsilon}{FRT} + \text{konst}$$

Dieses ist die empirisch wohlbekannte Tafel-Gleichung. Die Konstante  $a$  ist meistens zu etwa 0,5 zu nehmen, was dem Falle entspricht, dass die Wasserstoffatome an ihrer Kreuzungsstelle die gleiche Nettopolarisation erfahren. Wir wollen nun prüfen, auf welche Weise die Natur des Metalles sich auf die oben erwähnten Vorgänge auswirkt.

<sup>27</sup> A. F r u m k i n, Z. physik. Chem., A, 100, 1 (1922).

beobachteten Werten von etwa

lassigungen ist besonders zu beobachtete Aktivierungswärme vor längerer Zeit zur Erklärung von Isotopen durch Elektrolyse hingewiesen die unter Leitung von M. P. Applebey in dem Forschungslaboratorium der Imperial Chemical Industries in Billingham ausgeführt worden sind,<sup>26</sup> haben erwiesen, dass dieser Effekt tatsächlich in hohem Masse wirksam ist. Bei starker Umrührung der Elektrolyten an den Elektroden ergeben sich Trennungsfaktoren von der Grösse 100, die auf keine andere Weise, als durch den Tunneleffekt zu erklären sind. Erwähnt sei hier, dass der Tunneleffekt natürlich auch bei allen vorherbesprochenen Protonübertragungen noch zu berücksichtigen sein wird.

en eine an die Elektrode angeübte Geschwindigkeit ausübt, führt uns zur Abcheidung von Wasserstoff. Wir betrachten die gesamte Polarisationsspannung ( $\epsilon$ ) des Metalles und der adsorbierten Protonen als ein homogenes Feld dar-

A. 126, 107 (1929).

A. 21, 316 (1933).

Ich bin zu Dank verpflichtet für die Erlaubnis, die Ergebnisse hier gebrauchen zu dürfen.

stellt. Auf Abweichungen von dieser Annahme hat A. Frumkin<sup>27</sup> hingewiesen.

Wir haben dann den Potentialkurven in Fig. 4 ein lineares Potential zu superponieren, wie dies in Fig. 5 gezeigt wird. Indem wir den Einfluss dieser Felder auf die Energie des adsorbierten Wasserstoffatoms vernachlässigen (also annehmen, dass die NiH-Bindung keinen starken Dipol enthält), ergibt sich als Wirkung des Feldes lediglich eine Vertikal-Verschiebung der Kurve *b* um den Betrag  $\epsilon$  und zugleich eine leichte Verzerrung ihrer Form, die mit einer kleinen Horizontalverschiebung ihres Minimums verbunden ist.

Die beiden letzteren Effekte wollen wir in dieser vorläufigen Übersicht ausser Acht lassen. Wir erhalten dann, wie aus der Figur ersichtlich, für den Ionisierungsvorgang

$$\Delta_1 Q' = \alpha \epsilon; \quad (15)$$

für die Ionenabscheidung gilt dagegen, wie leicht einzusehen,

$$\Delta_2 Q' = -(\epsilon - \alpha \epsilon) = -(1 - \alpha) \epsilon. \quad (16)$$

Setzen wir nun den durch die beiden Elektrodenvorgänge bedingten Strom gleich  $i_1$  bzw.  $i_2$ , so muss  $i_1 - i_2$  für das Ruhepotential verschwinden, während bei angelegter Spannung ein Strom  $i$  auftritt

$$i = i_1 - i_2 = \text{konst} \left( e^{-\frac{\alpha \epsilon}{FRT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)\epsilon}{FRT}} \right). \quad (17)$$

Bei stärkerer Spannung kann das eine dieser Glieder vernachlässigt werden, und es wird z. B. für den Entladungsstrom

$$\log i = \frac{(1-\alpha)\epsilon}{FRT} + \text{konst.} \quad (18)$$

Dieses ist die empirisch wohlbekannte Tafelsche Gleichung. Die Konstante  $\alpha$  ist meistens zu etwa 0,5 gefunden worden. Wir sehen, dass dies dem Falle entspricht, dass die beiden Kurven *a* und *b* an ihrer Kreuzungsstelle die gleiche Neigung haben.

Wir wollen nun prüfen, auf welche Weise ein Wechsel in der Natur des Metalles sich auf die oben erörterten Ionisierungsvorgänge auswirkt.

<sup>27</sup> A. Frumkin, Z. physik. Chem., A, 164, 121 (1933).

Einer Überlegung von A. Frumkin<sup>28</sup> folgend, finden wir in folgender Weise, dass die Energie der an den beiden Elektroden adsorbierten  $H^+$ -Ionen praktisch gleich ist: wir lassen die leitend miteinander verbundenen beiden Metalle in die gleiche Lösung tauchen und bedenken, dass a) keine merkliche spezifische Adsorption für  $H^+$ -Ionen besteht, und b) dass es nur einen sehr geringen (der Peltier-Wärme entsprechenden) Energieunterschied bedingt, ob man ein

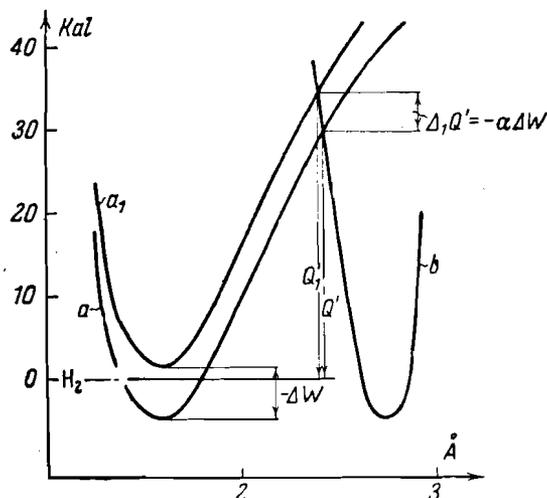


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Adsorptionspotential des Wasserstoffatoms und der Aktivierungswärme der Ionisierungs- und Entionisierungsvorgänge:  $\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$  und  $\Delta_2 Q' = \Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$  (Im Übrigen die Bemerkungen in Fig. 5).

Elektron aus dem einen oder aus dem anderen Metall in die Lösung überführt. Es folgt, dass die Entionisierung eines adsorbierten  $H^+$ -Ions zum freien H-Atom an beiden Metallelektroden mit gleicher Energieänderung verbunden ist<sup>29</sup>.

Wir können also die verschiedenen Metalle charakterisieren lediglich durch die verschiedenen Adsorptionspotentiale des H-Atoms an den verschiedenen Metalloberflächen.

<sup>28</sup> Persönliche Mitteilung.

<sup>29</sup> Mit Bezug auf abweichende Ansichten, die in der Literatur vertreten sind, nämlich, dass in diesem Falle noch die Differenz der Austrittsarbeiten berücksichtigt werden sollte, bemerkt Frumkin folgendes: Befinden sich

Wir denken uns also das Adsorptionspotential zu Metall abgestuft und führen dies durch in unsere Figur ein (Fig. 6), indem wir wieder die Annahme machen, dass die Form der Kurven allein massgebenden Teil die gleiche bleibt, das Minimum sich im Betrage der Änderung des Adsorptionspotentials verschiebt. Die Änderung des Adsorptionspotentials ist die Aktivierungswärme des Ionisierungsprozesses. Die in Fig. 6 ersichtliche Beziehung:

$$\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W.$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Ionenabscheidung an den Metallen erhalten wir, wegen

$$\log k = -\frac{Q'}{RT} + \text{konst.}$$

$$\log k = \frac{\alpha W}{RT} + \text{konst.}$$

Für die Ionenabscheidung haben wir

$$\Delta_2 Q' = \Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$$

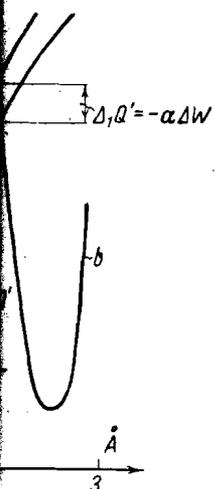
woraus durch eine Überlegung, die derjenigen (16) zu (18) geführt hat, sich die Überspannung des Stromes bei gleicher Polarisation

$$\log i = \frac{\alpha W}{RT} + \text{konst.}$$

Die beiden Gleichungen (21) und (22) sind Erfahrungssätze richtig wieder, wonach

zwei leitend verbundene Metalle im Vakuum (z. B. an den Punkten, welche nahe an ihren Oberflächen liegend ein Potential, welcher der Differenz der Austrittsarbeiten gleich ist. In einer Elektrolytlösung wird dieser Potentialunterschied von Doppelschichten auskompensiert, und es wird ein Stromfluss, aus welchem Metall das Elektron kommt, durch den des  $H^+$ -Ions neutralisiert.

n<sup>28</sup> folgend, finden wir in fol-  
 an den beiden Elektroden  
 ist: wir lassen die leitend  
 in die gleiche Lösung tauchen  
 die spezifische Adsorption für  
 sind sehr geringen (der Peltier-  
 schied bedingt, ob man ein



Adsorptionspotential des  
 Ionisierungswärme der Ioni-  
 sierung:  $\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$   
 Übrigen die Bemer-  
 5).

anderen Metall in die Lösung  
 Ionisierung eines adsorbierten  
 Metallelektroden mit gleicher  
 enen Metalle charakterisieren  
 Adsorptionspotentiale des H-Atoms

en, die in der Literatur vertreten  
 die Differenz der Austrittsarbeiten  
 in folgendes: Befinden sich

Wir denken uns also das Adsorptionspotential ( $W$ ) von Metall  
 zu Metall abgestuft und führen dies durch eine Reihe von Kurven  
 in unsere Figur ein (Fig. 6), indem wir wiederum die vereinfachende  
 Annahme machen, dass die Form der Kurven in ihrem unteren, hier  
 allein massgebenden Teil die gleiche bleibt, während die Höhe des  
 Minimums sich im Betrage der Änderung des Adsorptionspotentials  
 verschiebt. Die Änderung des Adsorptionspotentials wirkt sich auf  
 die Aktivierungswärme des Ionisierungsprozesses aus gemäss der aus  
 Fig. 6 ersichtlichen Beziehung:

$$\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W. \quad (19)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante der Ionisierung an verschiede-  
 denen Metallen erhalten wir, wegen

$$\log k = -\frac{Q'}{RT} + \text{konst}_{15} \quad (20)$$

$$\log k = \frac{\alpha W}{RT} + \text{konst}_{16}. \quad (21)$$

Für die Ionenabscheidung haben wir

$$\Delta_2 Q' = \Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W,$$

woraus durch eine Überlegung, die derjenigen analog ist, welche von  
 (16) zu (18) geführt hat, sich die Überspannungskonstante (Logarith-  
 mus der Stromstärke bei gleicher Polarisation) ergibt:

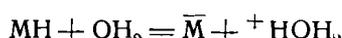
$$\log i = \frac{\alpha W}{RT} + \text{konst}_{17}. \quad (22)$$

Die beiden Gleichungen (21) und (22) geben die qualitativen  
 Erfahrungssätze richtig wieder, wonach a) die spontane Ionisierung

zwei leitend verbundene Metalle im Vakuum, so besteht zwischen zwei  
 Punkten, welche nahe an ihren Oberflächen liegen, ein Potentialabfall (Volta-  
 potential), welcher der Differenz der Austrittsarbeiten bekanntlich gerade  
 gleich ist. In einer Elektrolytlösung wird dieser Potentialabfall durch Bildung  
 von Doppelschichten auskompensiert, und es wird daher auch energetisch belang-  
 los, aus welchem Metall das Elektron kommt, welches die positive Ladung  
 des  $H^+$ -Ions neutralisiert.

von Wasserstoff nur an solchen Metallen stattfindet, die ein hohes Adsorptionspotential für H-Atome besitzen, b) dass die Überspannung an verschiedenen Metallen umso grösser ist, je kleiner das Adsorptionspotential des H-Atoms am Metall ist<sup>30</sup>.

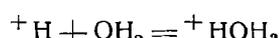
Nehmen wir nun weiter an, man ändert das Lösungsmittel unter Beibehaltung des Elektrodenmaterials. Es ändert sich dann der (in Fig. 1 mit  $\lambda$  bezeichnete und in Fig. 4 mit Null angesetzte) Höhenunterschied der Kurven  $a$  und parallel dazu  $Q$  durch zwei Umstände. Erstens kann sich das Elektrodenpotential um  $\Delta e$  ändern, und eine Änderung von  $Q'$  im Betrage von  $\alpha\Delta e$  bedingen. Zweitens kann sich daneben der Elektrodenprozess ändern, z. B. von



zu



übergehen. Es tritt dann eine Änderung von  $\lambda$  ein im Betrage der Differenz der Wärmetönungen der beiden Prozesse



und



also im Betrage der Differenz der elektrolytischen Dissoziationswärme der verschiedenen „Basen“, an die das Proton angelagert wird; und es gilt

$$\Delta_1 Q' = \alpha\Delta\lambda.$$

Eine nicht unwesentliche Korrektur obiger Beziehungen kann sich ergeben, wenn die Variierung des Elektrodenmetalles oder der flüssigen Phase eine Änderung der Dicke der Doppelschicht bedingt. Nimmt man näherungsweise an, dass diese Dickenänderung  $\Delta\delta$  eine gleichgrosse Änderung von  $h$  nach sich zieht, so folgt

$$-\frac{\Delta_1 Q'}{\Delta\delta} = \alpha f,$$

<sup>30</sup> Ein Mass für die Grösse des Adsorptionspotentials besteht in der Rekombinationsgeschwindigkeit von H-Atomen (M. Polanyi, Z. Elektrochem., 35, 561, 1929); K. F. Bonhöffer (Z. physik. Chem., 113, 199, 1924) hat den Antiparallelismus zwischen Rekombinationsgeschwindigkeit und Überspannung festgestellt.

wo  $f$  die (negative) Steigung der Kurve  $b$  an Kurven  $a$  und  $b$  bedeutet.

Die obige Theorie der Vorgänge an übernimmt die Vorstellung von Erdey Gruz dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss der Doppelschicht auf die Ionisierung und serstoffs. Abweichend von R. W. Gurney stellung in der Richtung weiter, auf die A. Kritik der Gurney schen Theorie hingewie

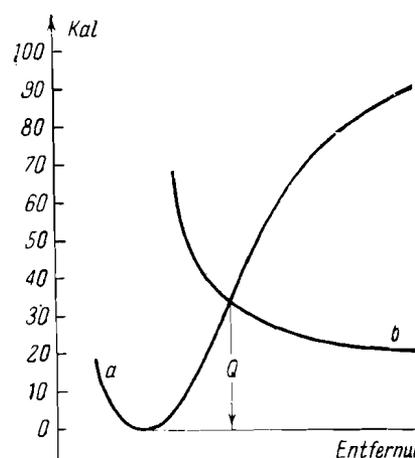
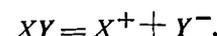


Fig. 7. Energieschema einer elektrolytischen Esterhydrolyse.

4. Katalyse der Esterhydrolyse durch führen zunächst in Fig. 7 das Schema der Hydrolyse an, deren Primärprozess wir uns, ausgeführt, als einfache elektrolytische Dis Fig. 7, die der Arbeit von Ogg und dem ein ist, verwendet die vereinfachte Symbolik der tion



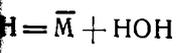
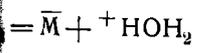
<sup>31</sup> Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik.

<sup>32</sup> R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., (A)

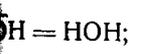
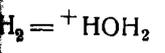
<sup>33</sup> A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 364 (1933)

an Metallen stattfindet, die ein hohes  $\alpha$  besitzen, b) dass die Überspannung umso grösser ist, je kleiner das  $\alpha$  am Metall ist <sup>30</sup>.

an, man ändert das Lösungsmittel oder das Elektrolytenmaterial. Es ändert sich dann der Verlauf in Fig. 4 mit Null angesetzt) und parallel dazu  $Q$  durch zwei Einheiten des Elektrodenpotential um  $\Delta\epsilon$  ändern, die Beträge von  $\alpha\Delta\epsilon$  bedingen. Zweitens die Reaktionsgeschwindigkeit des Elektrolyseprozesses ändern, z. B. von



Änderung von  $\lambda$  ein im Betrage der Änderung der beiden Prozesse



der elektrolytischen Dissoziationswärme  $Q$ , die das Proton angelagert wird; und

$$Q' = \alpha\Delta\lambda.$$

Die Korrektur obiger Beziehungen kann sich durch die Dicke des Elektrodenmetalles oder der flüssigen Doppelschicht bedingt. Wenn diese Dickenänderung  $\Delta\delta$  eine Änderung  $\Delta\lambda$  nach sich zieht, so folgt

$$\frac{\Delta Q'}{\Delta\delta} = \alpha f,$$

des Adsorptionspotentials besteht in der Adsorption von H-Atomen (M. Polanyi, Z. Elektrochem., 1924) (Z. physik. Chem., 113, 199, 1924) hat die Reaktionsgeschwindigkeit und Übertragungsfaktoren

wo  $f$  die (negative) Steigung der Kurve  $b$  an der Kreuzungsstelle der Kurven  $a$  und  $b$  bedeutet.

Die obige Theorie der Vorgänge an der Wasserstoffelektrode übernimmt die Vorstellung von Erdey Gruz und Volmer <sup>31</sup> von dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss des elektrischen Feldes der Doppelschicht auf die Ionisierung und Entionisierung des Wasserstoffs. Abweichend von R. W. Gurney <sup>32</sup> führen wir diese Vorstellung in der Richtung weiter, auf die A. Frumkin <sup>33</sup> in seiner Kritik der Gurney'schen Theorie hingewiesen hat.

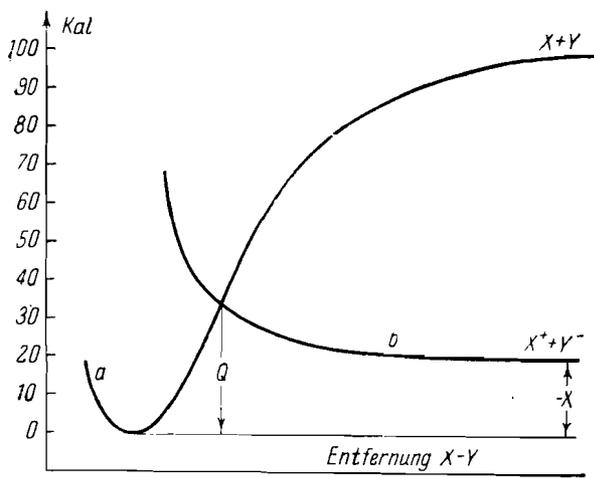
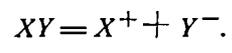


Fig. 7. Energieschema einer elektrolytischen Dissoziation (Neutrale Esterhydrolyse).

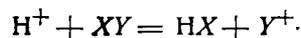
4. *Katalyse der Esterhydrolyse durch Wasserstoffionen.* Wir führen zunächst in Fig. 7 das Schema der neutralen (unkatalytischen) Hydrolyse an, deren Primärprozess wir uns, wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, als einfache elektrolytische Dissoziation vorstellen. Die Figur, die der Arbeit von Ogg und dem einem von uns <sup>4</sup> entnommen ist, verwendet die vereinfachte Symbolik der elektrolytischen Dissoziation



<sup>31</sup> Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, 150, 209 (1930).  
<sup>32</sup> R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., (A) 134, 137 (1931).  
<sup>33</sup> A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 364 (1933).

Die Kurve *a* stellt die Energie im Ausgangszustande dar als Funktion der Elongation des *XY*-Abstandes; Kurve *b* ist die Energie als Funktion des Abstandes der beiden primärgebildeten Ionen  $X^+$  und  $Y^-$ ;  $\chi$  ist die elektrolytische Dissoziationswärme,  $Q$  die Aktivierungswärme.

Demgegenüber haben wir die Säurehydrolyse darzustellen als „positive Ionenreaktion“ im Sinne von

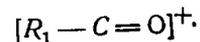


Die entsprechende Figur (8) ist dem Schema der negativen Ionenreaktion  $Z^- + XY = ZX + Y^-$ , die in der soeben erwähnten Arbeit <sup>4</sup> gegeben wurde, ganz analog und ist in analoger Weise zu verstehen. Die Kurven *a'* und *b'* stellen einen Schnitt dar durch den Potentialverlauf der „kritischen Konfiguration“ des Systems. Sie zeigen die Potentialfunktionen im Ausgangszustande, beziehungsweise Endzustande in Abhängigkeit von dem Abstand *XY* bei festgehaltenem Abstand *H—X*; wobei dieser Abstand gerade denjenigen Betrag hat, für den die Aktivierungswärme ihren niedrigsten Wert aufweist.

Das Kurvenstück *e* gibt den Normalwert der Energie des Ausgangszustandes an. (Der Abszissenwert für das Minimum dieser Kurve ist gleichgesetzt dem Abszissenwert des Minimums der Kurve *a*, doch kommt dieser Position keine physikalische Bedeutung zu). Das Kurvenstück *f* gibt die Energie des Endzustandes an; der Vertikalabstand der Minima der Kurven *e* und *a'* stellt die Arbeit ( $L_1$ ) dar, die zur Heranbringung des  $H^+$ -Ions in die „kritische“ Entfernung zum Molekül *XY* aufzuwenden ist; der Vertikalabstand der horizontalen Asymptoten der Kurven *b'* und *f* ist die Energie ( $L_2$ ), die frei wird, wenn nach vollzogener Reaktion und Abführung von  $Y^+$  ins Unendliche die neugebildete Bindung aus der kritischen Konfiguration in den Normalzustand übergeht.

Der Vertikalabstand des Minimums der Kurve *e* von der horizontalen Asymptote von *f* ist die Wärmetönung der Reaktion, während die Energie der Kreuzungsstelle, gemessen von dem Energieniveau des Ausgangszustandes die in die Figur eingetragene Aktivierungswärme  $Q'$  darstellt.

Wendet man dieses Schema auf die Hydrolyse eines Esters an, so bedeutet *HO* die Bindung *O—C* des Sauerstoff und dem damit verbundenem Kohlenstoffatom, *HX* bedeutet dann die *HO*-Bindung des Alkohols und  $Y^+$  ist das Kohlenstoffatom d



Die Ursache der katalytischen Wirkung aus dem Vergleich der Fig. 7 und 8.

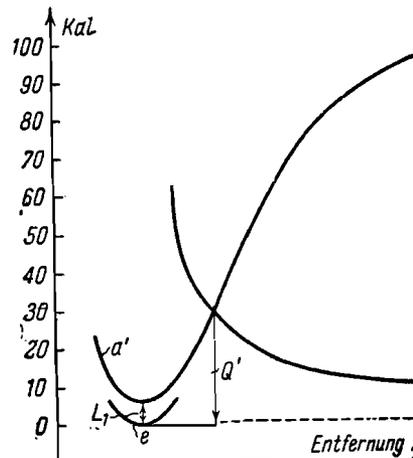


Fig. 8. Energieschema einer durch  $H^+$ -Ionen katalysierten Dissoziation (Esterhydrolyse).

Die Energie  $L_1$ , die bewirkt, dass das  $H^+$ -Ion den Betrag  $L_1$  höher liegt als das Minimum der Anlagerungsenergien  $S_1$  und  $S_2$  des Sauerstoffs und an *O—C* andererseits.  $S_1$  und  $S_2$  sind an



Solvatationswärmen von  $H^+$  in Wasser, beziehungsweise in Ester. Da Säuren in flüssigem Ester gelöst werden, so ist  $L_1$  größer als in wässriger Lösung, so ist  $L_1$  daher  $L_1 \sim S_1 - S_2$  eine positive Grösse.

Ausgangszustande dar als  
des; Kurve *b* ist die Ener  
den primärgebildeten Ionen  
Dissoziationswärme, *Q* die

hydrolyse darzustellen als

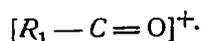
$+ Y^+$ .

Schema der negativen Ionen  
in der soeben erwähnten  
d ist in analoger Weise zu  
einen Schnitt dar durch den  
"ion" des Systems. Sie zeigen  
Zustände, beziehungsweise End-  
zustand *XY* bei festgehaltenem  
gerade denjenigen Betrag hat,  
grigsten Wert aufweist.

Normalwert der Energie des  
wert für das Minimum dieser  
wert des Minimums der Kurve *a*,  
katalytische Bedeutung zu). Das  
Zustandes an; der Vertikal-  
*a'* stellt die Arbeit (*L*<sub>1</sub>) dar,  
die „kritische“ Entfernung  
Vertikalabstand der horizon-  
tal die Energie (*L*<sub>2</sub>), die frei  
und Abführung von  $Y^+$  ins  
aus der kritischen Konfigura-

der Kurve *e* von der hori-  
zontalen der Reaktion, wäh-  
gemessen von dem Energie-  
die Figur eingetragene Akti-

Wendet man dieses Schema auf die Hydrolyse eines Carboxyl-  
esters an, so bedeutet HO die Bindung O-C zwischen dem Brücken-  
sauerstoff und dem damit verbundenem Kohlenstoffatom des Carboxyls;  
HX bedeutet dann die HO-Bindung des hydrolytisch entstehenden  
Alkohols und  $Y^+$  ist das Kohlenstoffatom des Karboniumions



Die Ursache der katalytischen Wirkung des  $H^+$ -Ions ergibt sich  
aus dem Vergleich der Fig. 7 und 8.

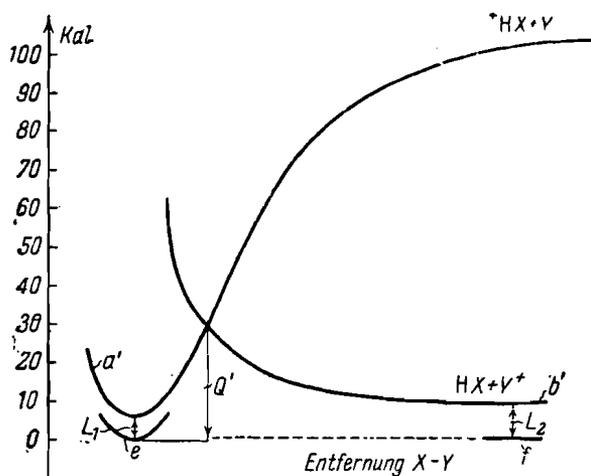


Fig. 8. Energieschema einer durch  $H^+$ -Ionen katalysierten elektro-  
lytischen Dissoziation (Esterhydrolyse).

Die Energie *L*<sub>1</sub>, die bewirkt, dass das Minimum der Kurve *a'* um  
den Betrag *L*<sub>1</sub> höher liegt als das Minimum der Kurve *a*, ist die Diffe-  
renz der Anlagerungsenergien *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> des Protons an H<sub>2</sub>O einerseits  
und an O — C andererseits. *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> sind annähernd gleichzusetzen den

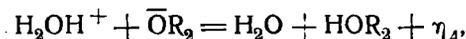
$\begin{array}{c} | \\ C \end{array}$

Solvatationswärmern von  $H^+$  in Wasser, beziehungsweise im (flüssigen)  
Ester. Da Säuren in flüssigem Ester gelöst viel schwächer dissozi-  
lieren als in wässriger Lösung, so ist *S*<sub>2</sub> < *S*<sub>1</sub>, anzunehmen und  
daher *L*<sub>1</sub> ~ *S*<sub>1</sub> — *S*<sub>2</sub> eine positive Grösse.

Was die Formen der Kurven  $a$  und  $a'$  anlangt, so kann man annehmen, dass sie nur wenig verschieden sind. Die Wirkung der Anwesenheit des Protons kann näherungsweise als rein elektrostatisch betrachtet und in Bezug auf die homöopolare Kurve O-C vernachlässigt werden.

Die Kurve  $b'$  ist ihrer Natur nach verschieden von Kurve  $b$ . Während letztere die Abstossung zweier Ionen darstellt, die durch das Eindringen eines Lösungsmittelmoleküls zwischen die Ionen bedingt ist, bedeutet Kurve  $b$  die Abstossung zwischen dem O-Atom einer Hydroxylgruppe und einem Carboniumion. Eine nähere Betrachtung dieser Kräfte lässt erkennen, dass die Kurve  $b'$  etwas steiler verlaufen dürfte als  $b$ . Wir wollen jedoch davon jetzt absehen, und eine vorläufige Analyse des Prozesses unter der Annahme durchführen, dass die Kurven  $b'$  und  $b$  die gleiche Form haben.

Um die Energiehöhe der Asymptote der Kurve  $b'$  zu bestimmen, betrachten wir zunächst die Energiehöhe der Asymptote der Kurve  $f$ , also die Wärmetönung des Prozesses. Diese ist kleiner als die Wärmetönung der einfachen elektrolytischen Dissoziation, und zwar ist der Unterschied, wie man ohne weiteres erkennt, gleich der Reaktionsenergie des Prozesses



also gleich der elektrolytischen Dissoziationswärme des Alkohols in wässriger Lösung.

Zur Festsetzung der Kurve  $b'$  bedarf es nunmehr nur einer Abschätzung der Grösse  $L_2$ . Das ist die Energie, die frei wird, wenn das H-Atom aus dem für die Kurven  $a$  und  $b$  festgehaltenem „kritischen Abstand“ H...O in den Normalabstand der HO Gruppe übergeht. Die Verschiebung entspricht etwa dem Abstandsunterschied zwischen dem koordinativ am Sauerstoff angelagerten Proton und dem homöopolar gebundenen. Über diesen ist leider nicht mehr bekannt, als dass er wenige Zehntel Angström beträgt. Nimmt man ihn (willkürlich) zu etwa 0,2 Å an, so ergibt sich (nach Abzug der Nullpunktenergie)  $L_2 \sim 6$  Kal.

Die Grössenverhältnisse, die sich auf die Weise ergeben, sind in der Fig. 8 dargestellt, wobei  $L_1$  versuchsweise mit 5 Kal. angesetzt worden ist. Wie man durch Vergleich der Fig. 7 und 8 erkennt,

ist die Aktivierungsenergie des katalytischen Prozesses folgender Weise zu berechnen

$$Q' = Q + \alpha L_1 - (1 - \alpha) L_2$$

Gemäss Fig. 8 ergibt sich

$$Q' = Q - 4 \text{ Kal.}$$

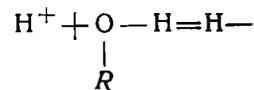
Für solche  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentrationen, bei denen der katalytische Faktor der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion einander gleich sind (also etwa für  $\frac{n}{1} \text{H}^+$ ), ergibt sich eine 1000-fachen Beschleunigung der Reaktion.

Die wirksame Grösse für die  $\text{H}^+$ -Ionenkatalyse ist die Neutralisationswärme  $\eta_A$  des Alkohols. Die Grössen  $L_1$  und  $L_2$  stellen sich der Weise nach. Eine Katalyse kommt für  $\alpha = 0,5$  zustande.

Es folgt, dass nur solche Verbindungen katalysiert werden können, bei denen eine freie Hydroxylgruppe sich mit  $\text{H}^+$ -Ionen zu einer undissoziierten Verbindung vereinigen kann. Soweit die bisherige Erfahrung reicht, ist dies bestätigt.

Die saure Esterhydrolyse ist hier als Katalyse durch die Wirkung der  $\text{H}^+$ -Ionen auf die elektrostatische Wirkung des Esters aufgefasst. Das Feld des Protons übt einen Einfluss aus, der der Wirkung des Protons bei der Ionisierung des adsorbierten H-Atoms analog ist.

Entsprechend ist zu erwarten, dass die Dissoziationen durch  $\text{H}^+$ -Ionen katalysiert werden. Die Dissoziationsgeschwindigkeit eines Alkohols in Ionenreaktion



kurven  $a$  und  $a'$  anlangt, so kann man verschieden sind. Die Wirkung der näherungsweise als rein elektro-

Natur nach verschieden von Kurve  $b$ . g zweier Ionen darstellt, die durch mittelmoleküls zwischen die Ionen  $b$  die Abstossung zwischen dem und einem Carboniumion. Eine nähere erkennen, dass die Kurve  $b'$  etwas für wollen jedoch davon jetzt absehen, des Prozesses unter der Annahme und  $b$  die gleiche Form haben.

Asymptote der Kurve  $b'$  zu bestimmen, erghöhe der Asymptote der Kurve  $f$ , Prozesses. Diese ist kleiner als die elektrolytischen Dissoziation, und zwar ohne weiteres erkennt, gleich der



Dissoziationswärme des Alkohols in

ve  $b'$  bedarf es nunmehr nur einer Das ist die Energie, die frei wird, die Kurven  $a$  und  $b$  festgehaltenem in den Normalabstand der HO Gruppe spricht etwa dem Abstandsunterschiedauerstoff angelagerten Proton und dem diesen ist leider nicht mehr bekannt, Angström beträgt. Nimmt man ihn a, so ergibt sich (nach Abzug der

ie sich auf die Weise ergeben, sind  $L_1$  versuchsweise mit 5 Kal. angesetzt Vergleich der Fig. 7 und 8 erkennt,

ist die Aktivierungsenergie des katalytischen Vorganges  $Q'$  aus  $Q$  in folgender Weise zu berechnen

$$Q' = Q + \alpha L_1 - (1 - \alpha) (\eta_A - L_2).$$

Gemäss Fig. 8 ergibt sich

$$Q' = Q - 4 \text{ Kal.}$$

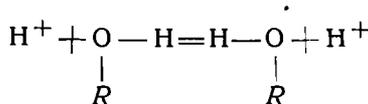
Für solche  $H^+$ -Ionen-Konzentrationen, bei denen der temperaturabhän- gige Faktor der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion einander gleich sind (also etwa für  $\frac{n}{1} H^+$ ), entspricht dies einer etwa 1000-fachen Beschleunigung der Reaktion.

Die wirksame Grösse für die  $H^+$ -Ionen-Katalyse ist nach dieser Theorie die Neutralisationswärme  $\eta_A$  des entstehenden Alkohols. Die Grössen  $L_1$  und  $L_2$  stellen sich der Wirkung von  $(\eta_A)$  entgegen. Eine Katalyse kommt für  $\alpha = 0,5$  zustande, wenn  $L_1 + L_2 < \eta_A$  ist.

Es folgt, dass nur solche Verbindungen durch  $H^+$ -Ionen hydrolysiert werden können, bei denen eine freiwerdende negative Gruppe sich mit  $H^+$ -Ionen zu einer undissoziierten Verbindung vereinigt. Soweit die bisherige Erfahrung reicht, findet man diesen Schluss bestätigt.

Die saure Esterhydrolyse ist hier als eine katalytische Einwirkung der  $H^+$ -Ionen auf die elektrolytische Dissoziation des Esters aufgefasst. Das Feld des Protons übt dieser Annahme gemäss einen Einfluss aus, der der Wirkung des Elektrodenpotentials auf die Ionisierung des adsorbierten H-Atoms analog ist.

Entsprechend ist zu erwarten, dass auch andere elektrolytische Dissoziationen durch  $H^+$ -Ionen katalysiert werden. Die elektrolytische Dissoziationsgeschwindigkeit eines Alkohols sollte im Sinne der positiven Ionenreaktion



beschleunigt vor sich gehen. Ein solcher Effekt könnte mit Hilfe von schwerem Wasserstoff nachgewiesen werden, und es würde seine Auffindung viel dazu beitragen, die obigen Erwägungen auf einen festeren Boden zu stellen.

University of Manchester,  
Department of Chemistry.

Received  
April 17, 1935.

## Valence maximale des éléments des atomes. (III)

Dépendance de la stabilité des hydrures de la structure et de la valence de l'élément

Par B. Ormont

Le sujet, qui nous intéresse actuellement, a été traité dans les publications précédentes<sup>1</sup>, et il existe entre la stabilité des composés chimiques, les qualités qualitatives et quantitatives des électrons de valence, n'a été abordée ni par les théories de Cosmopolis, ni les modèles chimiques, qui, plus tard, ont été basés sur la base.

Il nous semble que pour les estimations de la stabilité, il faut envisager:

a) le nombre général des électrons de valence et leurs nombres quantiques  $n$  (principaux);  
b) le nombre général des électrons de valence qui peuvent produire des liaisons chimiques, les liaisons homopolaires, évalué, p. ex. d'après London, le nombre d'électrons impairs possibles; ce dernier dépend du nombre des „places“ possibles (dans l'enveloppe électronique) et de la valeur des nombres quantiques des électrons de valence. Il faut noter que le nombre des électrons impairs peut être le même que le nombre de doublets qui peuvent réaliser la liaison. Car, dans la formation de la liaison, les électrons de valence donnés tendent à occuper une „place“ dans l'enveloppe électronique formant ainsi un doublet qui occupe la même place.

De cette façon la règle, que nous exposons ci-dessus, est plus générale si, par le nombre des électrons de valence,

<sup>1</sup> B. Ormont, Acta physicochimica U.R.S.S.