

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/>)

CS-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

SCIENTIFIC AND TECHNICAL PUBLICATIONS

Hydros zu Formaldehyd und Wasser. Untersuchungen über das Verhalten der Alkylhydroperoxyde. Unter diesen Bedingungen kann die Bildung des Zwischenprodukts auftretenden Monooxyd (3) so klein sein, dass als Hauptzerfallspfad angenommen werden kann.⁸

Zusammenfassung

Der Zerfall von Methylhydroperoxyd wurde in einer Stickstoffatmosphäre nach einer gründlichen Analyse der Zerfallsprodukte

des Methylhydroperoxyds treten auf: Formaldehyd, Ameisensäure, Sauerstoff, Wasser, während Wasserstoff und Stickstoff in den Mengenverhältnissen der Zerfallsprodukte unabhängig von der Temperatur. Die Abhängigkeit dieser Zahlen wurde durch die Zerfall von Methylhydroperoxyd in 2 Richtungen mit ziemlich gleichem Geschwindigkeitskoeffizienten zerfällt.

Die Resultate wurden ein Zerfallsschema aufgestellt, die chemischen Untersuchungen bestätigen.

Die Aktivierungsenergie $E_1 = 10950$ kcal/mol für die folgenden Reaktionen (1) und (2) und die Zerfall von Formaldehyd und Monooxydimethylperoxyd, Methylalkohol weiter zerfällt; dieser Vorgang ist unabhängig von der Temperatur über die 2. Zerfallsrichtung (3), nämlich den Zerfall zu Methyl-

Zeitung Chemie,
Katalyse,

Eingegangen am
10. April 1935.

Alkylhydroperoxyde (vgl. Rieche, Alkylhydroperoxyde, 1931) kann man annehmen, dass die Zerfallsreaktion zu einem Gleichgewicht verläuft, sondern zu einem Gleichgewicht 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 Fertigstellung der genauen Ausarbeitung, welche unter Berücksichtigung aller erfassbaren Faktoren auch eine genauere Begründung unserer Vorstellungen darlegen soll, im Hinblick auf den Umfang des Materials, 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 homogener Reaktionen von Ogg und Polanyi¹ an. Diese Theorie ist bisher angewendet worden auf die Reaktionen von Alkalimetalldämpfen mit organischen Halogenverbindungen¹, sowie auf die Reaktionen von Alkalimetalldämpfen mit den Halogenen² und den Halogenwasserstoffen³, ferner auf die Reaktionen von Na₂-Molekülen mit Halogenatomen². Ausserdem liegen vor Anwendungen auf eine Gruppe von Ionenreaktionen in Lösungen, nämlich auf die elektrolytische Dissoziation und Hydrolyse organischer Halogenverbindungen und auf die Substitution organischer Halogenverbindungen durch Halogenionen⁴. Weitere Untersuchungen über Substitution orga-

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

² Unveröffentlichte Resultate von Ogg u. Polanyi.

³ M. G. Evans u. A. G. Evans, Trans. Farad. Soc. im Druck.

⁴ 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 Berthelot'schen 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.

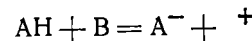
Es liegt auf der Hand, dass diese Abhängigkeit noch weiterer Verallgemeinerung fähig ist. Am nächsten liegt seine Anwendung auf solche Reaktionen, die formal ebenso behandelt werden können wie die ionogenen Reaktionen⁵. Man erkennt leicht, dass es für eine solche Behandlung notwendig ist, dass die Werte 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

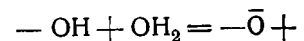
1. *Elektrolytische Dissoziation und unmittelbar verwandte Erscheinungen.* Wir betrachten hier nur elektrolytische Dissoziation von Säuren. Den Begriff einer Säure AH wenden wir im Sinne von

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

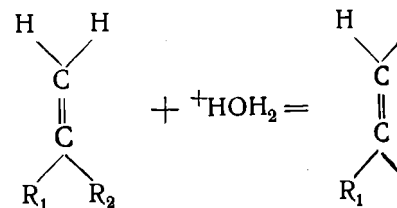
T. M. Lowry⁶ auf alle Protonendonoren an. den Übergang



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

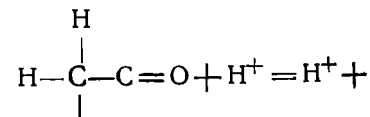


Eng verwandt mit diesem Prozess ist auf „anionoide“ Körper, z. B. bei Anlagerung von Stoffen (HX) an Doppelbindungen, bei denen



anzunehmen ist. Solche Prozesse spielen in der Chemie eine ausgedehnte Rolle, die sich aber vor bestimmten Grenzen lässt⁷.

2) *Prototropie.* T. M. Lowry hat mit diesem Begriff die Änderung eines Wasserstoffatoms bezeichnet, die eine Gruppe von tautomeren Umwandlungen zum Ausdruck bringt. Spielweise ein Keton in die Enolform überzuführen, ist Prototropie in einer Anlagerung eines H-Atoms unter gleichzeitiger Abspaltung eines H-Atoms. Die Reaktionsgleichung



⁶ T. M. Lowry, J. Chem. Soc., **123**, 828 (1901).

⁷ Die neueste Übersicht über dieses Gebiet gibt Ingold [Chem. Rev., **15**, 225 (1934)]. Ingold hat es als „nucleophil“ bezeichnet.

ionen sind ebenfalls ausgeführt
nicht 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
t 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-
heit gegeben, die auch für die
tionen mit Vorteil angewendet

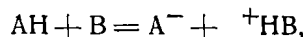
se Abhängigkeit noch weiterer
ten liegt seine Anwendung auf
behandelt werden können wie
nt leicht, dass es für eine solche
Werte der Raumkoordinaten des
arten liegen müssen, die diesel-
nd Endzustande besitzen. Wir
s auch als zureichende Bedin-
schen Aktivierungsenergie und

a. Ein Überblick

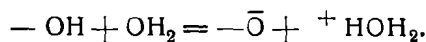
unmittelbar verwandte Erschei-
elektrolytische Dissoziation von
H wenden wir im Sinne von

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

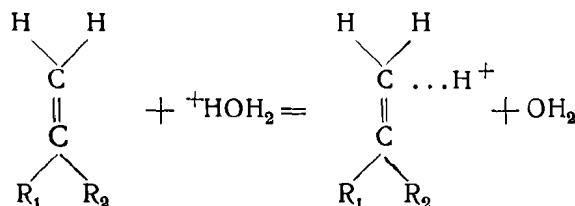
T. M. Lowry⁶ auf alle Protonendonoren an. Es handelt sich also um
den Übergang



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

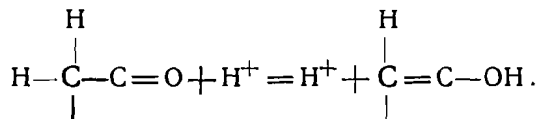


Eng verwandt mit diesem Prozess ist der Angriff von H^+ -Ionen
auf „anionide“ Körper, z. B. bei Anlagerungen von Halogenwasser-
stoffen (HX) an Doppelbindungen, bei denen primär die Reaktion



anzunehmen ist. Solche Prozesse spielen in der organischen Chemie
eine ausgedehnte Rolle, die sich aber vorderhand noch scharf ab-
grenzen lässt⁷.

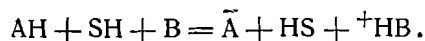
2) *Prototropie*. T. M. Lowry hat mit diesem Namen die Wan-
derung eines Wasserstoffatoms bezeichnet, welche einer ausgedehnten
Gruppe von tautomeren Umwandlungen zugrunde liegt. Wenn bei-
spielweise ein Keton in die Enolform übergeht, so besteht die Proto-
tropie in einer Anlagerung eines H-Atoms an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



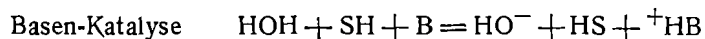
⁶ T. M. Lowry, J. Chem. Soc., 123, 828 (1923).

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

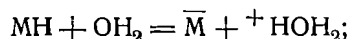
Von Lowry⁸ und Brönsted⁹ wurde darauf hingewiesen, dass das angelagerte Proton einem Komplex entnommen wird und das abgespaltene einem anderen Komplex angelagert wird. Der erstere Komplex wird als Säure (AH) bezeichnet, der letztere als Base (B). Führt man weiter für die beiden tautomeren Formen des Substrates (S) die Bezeichnungen SH und HS ein, so ergibt sich als allgemeines Schema der Prototropie



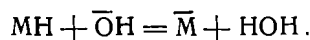
In einem amphoteren Medium wie Wasser kann die Katalyse der Umwandlung durch Basen bzw. Säuren durch Gleichungen dargestellt werden, in denen das Wasser abwechselnd die Rolle der Base oder der Säure spielt.



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 werden⁹. Einem Vorschlag von A. Frumkin¹⁰ folgend, der sich auf seine Untersuchungen¹¹ 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

⁸ Brönsted, Rec. Trav. Chim., **42**, 718 (1923).

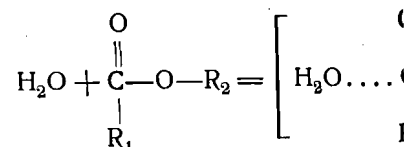
⁹ Horiuti u. Polanyi, Nature, **132**, 819 (1933).

¹⁰ A. Frumkin, Z. physik. Chem., A **160**, 116 (1932).

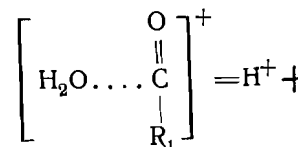
¹¹ A. Frumkin, Sow. Phys., **4**, 245 (1933); Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., A, **147**, 125 (1930).

Auflösung) von Wasserstoff. A. Frumkin, die wir in der Folge näher begründen werden, hat 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 Erdey Gruz und Volmer¹², denen wir uns anschließen wollen.

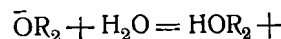
4) *Die katalytische Hydrolyse von Estern.* Auf der Weise in diesen Zusammenhang. Die katalytische Hydrolyse fassen wir als eine elektrolytische Dissoziation auf.



Auf diesen Primärvorgang sollen folgen

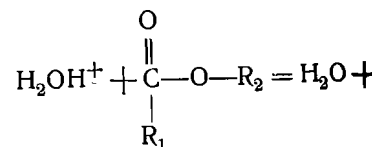


und



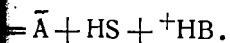
Die katalytische Wirkung des H^+ -ions besteht in der Erleichterung des Primärvorganges durch Anlagerung der Sauerstoffbrücke des Esters. Wir haben zwei Phasen:

Anlagerung des Protons

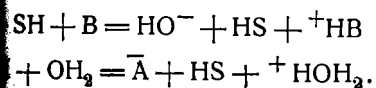


¹² Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, **147**, 125 (1930).

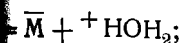
sted⁸ wurde darauf hingewiesen, dass der Komplex entnommen wird und das Komplex angelagert wird. Der erstere bezeichnet, der letztere als Base (B). Die tautomeren Formen des Substrates HS ein, so ergibt sich als allgemeines



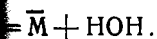
Wie Wasser kann die Katalyse der Säuren durch Gleichungen dargestellt werden, wechselnd die Rolle der Base oder



geeignete Metalloberflächen, in wässriger Lösung, führen molekularen Wasserstoff an. Eine Ionisierung, die von Nernst des Elektrodenpotentials postuliert, schwerem Wasserstoff experimentell bestätigt von A. Frumkin¹⁰ folgend, der die Adsorptionseigenschaften der Oberflächen wir diesen Prozess in Analogie setzen. Als Säurerest tritt hier nach dem Schema



abgetrennt werden:



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

Chem., 42, 718 (1923).

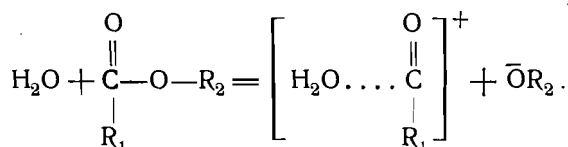
Nature, 132, 819 (1933).

Chem., A 160, 116 (1932).

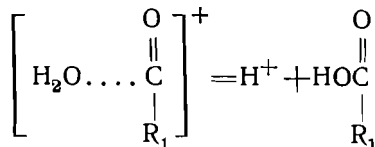
Chem., 245 (1933); Bruns u. Frumkin, Z.

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 Spannungsgleichung und den Gesetzen der Säure-Basen-Katalyse her. Seine Überlegung stützt sich auf die Vorstellung von Erdey Gruz und Volmer¹², denen wir uns in der Folge ebenfalls anschließen wollen.

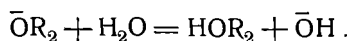
4) Die katalytische Hydrolyse von Estern bringen wir in folgender Weise in diesen Zusammenhang. Die unkatalysierte Hydrolyse fassen wir als eine elektrolytische Dissoziation auf im Sinne



Auf diesen Primärvorgang sollen folgen die Reaktionen

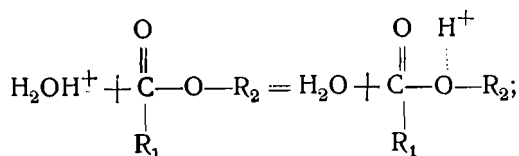


und



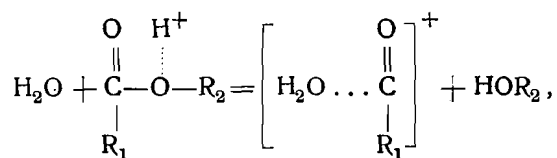
Die katalytische Wirkung des H^+ -ions soll bestehen in einer Erleichterung des Primärvorganges durch Anlagerung eines Protons an die Sauerstoffbrücke des Esters. Wir haben dann folgende Reaktionsphasen:

Anlagerung des Protons

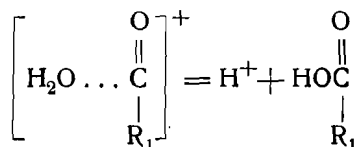


¹² Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, 150, 209 (1930).

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

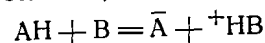
1. *Elektrolytische Dissoziation von Säuren—Protonübertragung auf anionische Moleküle.* An der elektrolitischen Dissoziation von Säuren können wir unsere Methode am einfachsten darlegen. Wir werden daher diese Reaktion eingehend besprechen, obwohl eine praktische Anwendung auf die elektrolitische Dissoziationsgeschwindigkeit 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 Brown¹³ für die OH-Gruppen des Zuckers fest-

¹³ Bonhöffer und Brown, Z. physik. Chem., B. 23, 171 (1933).

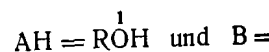
gestellt worden ist, eine Handhabe zur Messung der Säure-Dissoziation besitzt, und wir somit von experimentellen Daten zur Prüfung werden. Ausserdem hat man in den Untersuchungen auf anionische Moleküle ein Material, auf die man die Theorie anzuwenden wolle. Wir wollen hier aus dem Grunde nicht eingehen,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

Das Potentialschema für die elektrolitische Dissoziation einer Säure AH kann als Spezialfall des Schemas betrachtet werden, das in einer früheren Arbeit¹⁴ für die elektrolitische Dissoziation im allgemeinen aufgestellt worden ist.

Man beschreibt diesen Fall,



zweckmässigerweise als den Übergang des Systems von einem Zustand zu einem anderen. Ist z. B.



so sind die Zentren die beiden Sauerstoffatome. Wir denken uns die beiden Zentren in der Lage, die die Potentialkurve *a* stellt die Energie der homöopolaren Bindestellung dar, d. h. im Minimum dieser Kurve gibt die Ruhelage an. Potentialkurve *b* stellt die

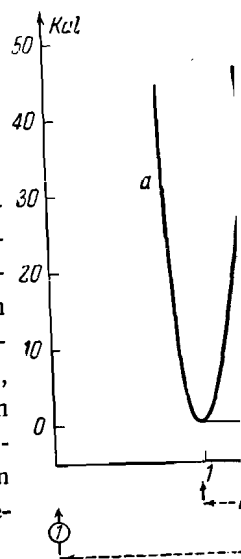
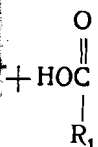
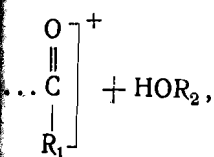


Fig. 1. Energieschema.

¹⁴ J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J.



Wie man sich diese vier im Einzelnen vorstellen kann.

Die Anordnung der Aktivierungsenergien des Protons.

Der Zusammenhang zwischen elektrophilen Säuren und Basen und ihrer

Reihenfolge für die Wasserstoffreihe der Metalle.

Die katalytische Wirkung von

Die einzelnen Reaktionen

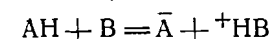
Säuren—Protonübertragung auf
Die Dissoziation von Säuren
kann man darstellen. Wir werden
darlegen, obwohl eine praktische
Protonenübertragungsgeschwindigkeit von
Zt. noch nicht vorgenommen
ist, da man neuerdings
berechtigt, da man neuerdings
ein Wasserstoffatom der Säuren
ermittelt, wie sie zuerst von
OH-Gruppen des Zuckers fest-

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

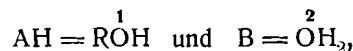
gestellt worden ist, eine Handhabe zur Messung der Geschwindigkeit der Säure-Dissoziation besitzt, und wir somit vermutlich bald in Besitz von experimentellen Daten zur Prüfung unserer Theorie gelangen werden. Ausserdem hat man in den Untersuchungen über die Protonübertragung auf anionische Moleküle 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 Arbeit¹⁴ 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 γ 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

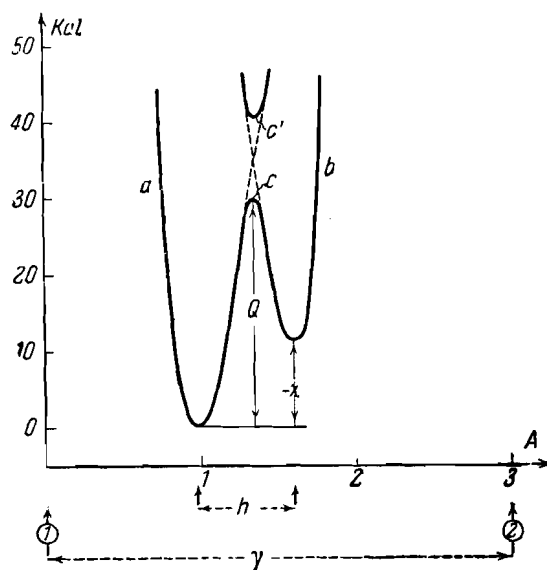


Fig. 1. Energieschema eines Protonenüberganges zwischen zwei Zentren 1 und 2

¹⁴ 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 O—H in der Hydroxylgruppe zu 0,97 Å angenommen ist, während die Entfernung ${}^+\text{H—OH}_2$ 1,4 Å betragen soll¹⁴. Die Potentialkurven sind Morse-Funktionen, berechnet unter den numerischen Annahmen: Potentielle Energien (D) der Bindungen $D_{\text{OH}} = 117$ ¹⁵ $D_{{}^+\text{HOH}_2} = 270$ ¹⁶; 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 —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 χ der Minima der Kurven a und b die Wärmetönung der Reaktion, also die elektrolytische Dissoziationswärme der Säure (η) 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 —OH und ${}^+\text{HOH}_2$ in freiem Zustande, also ausserhalb des Lösungsmittels und unbeeinflusst durch die gegenseitige Nachbarschaft gelten würde. Für die —OH-Bindung ist diese Näherung unbedenklich; für die ${}^+\text{HOH}_2$ -Bindung liegt aber

¹⁵ Mulliken, Rev. Mod. Physics, 4, 1 (1932).

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

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

Wie man leicht erkennt, wirkt die vernachlässigte elektrostatische 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 können dies umsomehr gelten lassen, da das vernachlässigte Glied in den weiteren Prozessen, zu denen wir in Fig. 1 übergehen, keine oder doch nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

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

Hinsichtlich des tatsächlichen Wertes von γ haben wir Grund kristallographischer Untersuchungen an Flüssigkeiten in gewissen Fällen, die dazu neigen, ein Wasserstoffatom zu enthalten (Protonendonoren), sowie Gruppen, die Wasserstoffatome annehmen (Protonacceptoren) sind vielfach stark negativ geladene Zentren befindliche Proton bewirkt. Neben in der Form einer sogenannten „Wasserstoffbindung“ ist als Grundlage des Wasserstoffatomismus erkannt worden. Der Abstand der OH-Gruppen vielfach festgestellt worden. Es ergibt sich der Wert 2,5—2,6 Å für den Kernabstand. Führt man in Fig. 1 $\gamma = 2,5 \text{ Å}$ ein, so wird die Ruhelage des Protons in seinen beiden Minimumen praktisch zusammen. Wir kommen so zu dem Ergebnis, dass die elektrolytische Dissoziation von Alkoholen sowie der Alkohole und vermutlich auch der hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ein reiner Protonentransfer ist.

¹⁷ W. H. Zachariassen, J. Chem. Phys., 3, 271 (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 Temperatur, die die Entfernung O—H in der Kurve *a* ist, während die Entfernung in der Kurve *b* ist. Die Potentialkurven sind Morse'schen Annahmen: Potentielle Energie $D_{+HOH_2} = 117 \cdot 10^3$ cal/mole, $D_{-HOH_2} = 270 \cdot 10^3$ cal/mole, $\omega = 3660$ cm⁻¹ angenommen und die Konstante von Morse berechnet. Die „Aufspaltung“ an den Kreuzungspunkten, sind in willkürlicher Weise gewählt. Am nächsten die —OH-Bindung der Kurve *a* bis zur Abzweigung der weiteren Elongation des Protons. Das Maximum dieser Kurve erreicht die Freigabe von Energie entlastet.

durch den Vertikalabstand zwischen dem Maximum der Kurve *a* und dem Maximum der Kurve *b* (schematische) Vertikalabstand χ der Aktivierung der Reaktion, also die wahre Aktivierungssäure (η) definiert. Als „wahre Aktivierungssäure“ χ 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 ⁺HOH₂ in freier Lage und unbeeinflusst durch die Dissoziation würde. Für die —OH-Bindung der Kurve *a* liegt die ⁺HOH₂-Bindung liegt ab

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

zweifelloso eine merkliche Vernachlässigung darin vor, dass wir die elektrostatische Anziehung — \bar{O} und ⁺HOH₂ unberücksichtigt lassen.

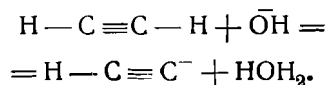
Wie man leicht erkennt, wirkt die vernachlässigte elektrostatische Anziehung im Sinne einer Herabsetzung der Aktivierungswärme. Auf Grund der Berechnungen, die später veröffentlicht werden, können wir sagen, dass trotz dieses Einflusses das in Fig. 1 dargelegte Gesamtbild im allgemeinen zu Recht besteht. Wir können diese Näherung sosehr 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 γ (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 $\frac{dQ}{dh} \sim 66$ Kal./Å.

Hinsichtlich des tatsächlichen Wertes von γ kann man sich auf Grund 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 hydroxylhaltiger 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-Atome¹⁷. Führt man in Fig. 1 $\gamma = 2,5$ Å ein, so wird *h* = 0,1 Å; d. h. die Lagen des Protons in seinen beiden möglichen Zuständen fallen praktisch zusammen. Wir kommen so zu dem Resultat, das in Fig. 2 anschaulicht ist, dass die elektrolytische Dissoziation von Wasser, wie der Alkohole und vermutlich auch der organischen Säuren in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ein reiner Elektronenvorgang ist.

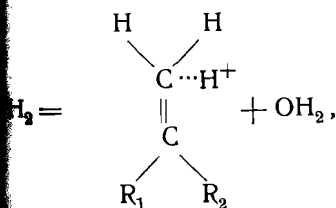
¹⁷ W. H. Zachariassen, J. Chem. Phys., 3, 158 (1935) dortselbst ältere Literatur. Vgl. auch Bernal und Fowler, l. c.

den wir bei anderer Gelegenheit weiter
 ung 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
 ist¹⁸, 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 beobachtet¹⁹. 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 —OH Gruppen mit abgestuften
 Dissoziationswärmen $\eta_1 = -\chi$. Da wir das Lösungsmittel (B) als
 konstant annehmen, so hängt $\eta_1 = -\chi$ nur von D_{OH} ab: eine Ab-
 stufung der χ -Werte muss sich in einer identischen Abstufung der
 D-Werte widerspiegeln. Wenn wir ferner den Bereich, in dem χ
 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 χ ergibt sich also das in
 Fig. 3 veranschaulichte Bild. Jeder Änderung $-\Delta\chi$ entspricht eine Än-
 derung ΔQ , 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-

¹⁹ 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 χ verändert wird. Hält man $h = \text{konst.}$, so ändert sich Q wiederum um den Betrag:

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

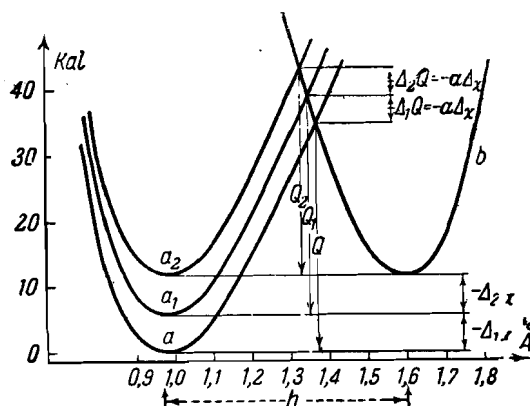
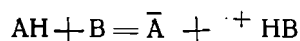


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Aktivierungswärme: $\Delta Q = -\alpha \Delta \chi$; $\alpha < 1$. Die Kurven a_1 und a_2 sind durch Vertikalverschiebung der Kurve a erhalten. (Die „Entartungskurven“ c und c' sind fortgelassen). Die auf der Abszisse angegebenen Entfernungen sind von Zentrum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

Im Falle der Variierung der Basen ist natürlich die Abstufung von $-\chi$ entgegengesetzt gleich der Abstufung der elektolytischen Dissoziationswärmen 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 elektolytischen Dissoziationswärmen η_1 und η_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 beobachtet worden ist, und die im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Katalyse abgeleitet werden soll.

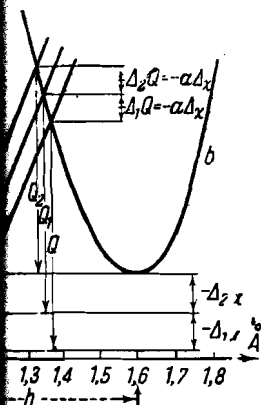
Eine direkte Bestätigung dafür, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit bei Verringerung der Dissoziationswärme der „Base“ anwächst (Gleichung 4), kann man an der Dissoziationsgeschwindigkeit von Azetylen erhalten, die beschleunigt wird.

2. Tautomere Umwandlung; Säure-Base-Katalyse. Die tautomere Umwandlung einer Säure in eine Base ist eine elektolytische Darstellung der tautomeren Umwandlung. Dieser Vorgang analog zur elektolytischen Dissoziation werden kann.

nen 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

$-\alpha\Delta\chi$.



zwischen Wärmetönung und $-\alpha\Delta\chi$; $\alpha < 1$. Die Kurve zeigt Verkalverschiebung der Entartungskurven c und c' der Abszisse angegebenen Zentrum 1 gerechnet; vgl. 1 u. 2.

en ist natürlich die Abstufung von Abstufung der elektrolytischen Disso-

$-\Delta\chi$.

onsprozess

$\bar{A} + \text{HB}$

konstanten K_1 und K_2 der Säure zu den zugehörigen elektrolytischen

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

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

$$\log K_1 = \frac{\chi}{RT} + \text{konst}_1 \quad (1)$$

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

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

$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_1 + \text{konst}_3 \quad (3)$$

$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_2 + \text{konst}_4. \quad (4)$$

Setzt man noch für die Geschwindigkeitskonstante k

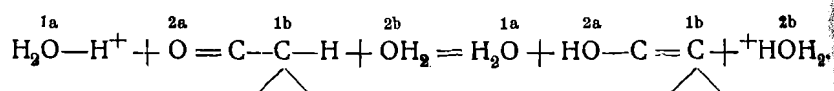
$$\log k = -\frac{Q}{RT} + \text{konst}_5, \quad (5)$$

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 λh ($\lambda < 1$) bedeuten, dass das erste Proton sich um λh_1 verschoben hat, während zugleich das zweite Proton eine Verschiebung λh_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 χ und Q weiterhin die Wärmetönung bzw. die Aktivierungsenergie bedeuten.

Wenn nun die gleiche tautomere Umlagerung vorgenommen wird, unter Anwendung einer Reihe verschiedener Säuren (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 α' alternativ $1 - \alpha$ zukommt.

Setzt man für die Beziehung der Dissoziations-
entsprechenden 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

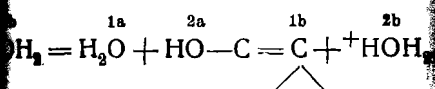
$$\frac{Q}{RT} = -\alpha \log K_1 + \text{konst.}$$

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

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

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

haben wir jetzt vier. Z. B.



und $1b$ wird je ein Proton abgelöst bzw. $2b$ angelagert. Nehmen wir an, dass $1b$ und $2b$ während des Prozesses, so können wir den Protonenübergang beschreiben, welche die gleiche Anzahl von Protonen angibt. Der Vorgang kann auf zwei Weisen dargestellt werden. Wenn die Anzahl der Protonen h_1 beträgt, während die Anzahl der Neutronen n_1 eine Änderung der Abszissen-Koordinaten λh ($\lambda < 1$) bedeuten, dass das System verschoben hat, während zugleich das System λh_2 erfährt. Eine Änderung der Abszissen-Koordinaten h bringt also beide Protonen von dem Zustand $1b$ zum Zustand $2b$.

bedeuten jetzt die Gesamtenergie des
den gleichzeitigen Protonenverschie-
erhin die Wärmetönung bzw. die 'Ak-

Automere Umlagerung vorgenommen. Die verschiedenen Säuren (AH , $A'H \dots$) bleibt natürlich h_2 konstant. Nehmen wir $h_1 \sim \text{konst.}$ bleibt, so tritt in Fig. 1 für die Variation der Säure bei h_1 beschrieben haben. Es ändert sich die Änderung kann dargestellt werden, der Betrag der Bindungsenergien (D), durch die Kurve a im Betrage $-\Delta\%$. Die Folge von Fig. 3 ersichtlich) eine Änderung der Lage

$$= -a\Delta\chi,$$

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

| | | |
|----------------------------------|--------|---------------------|
| Änderung der Dissoziationskonst. | K_1 | von AH |
| " " | K_2 | von ${}^+\text{HB}$ |
| " " | K'_1 | von HS |
| " " | K'_2 | von SH, |

und wir können für jede dieser Änderungen

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

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

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

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

so wird

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

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

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

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

so folgt für die Aktivierungsenergie

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

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

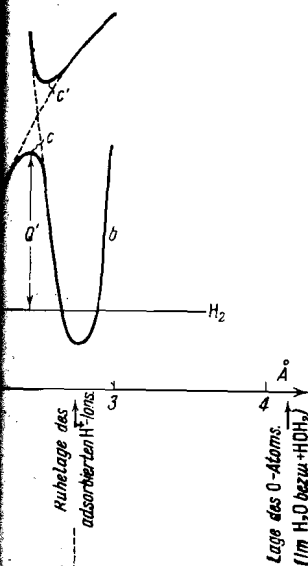
$$\frac{Q}{RT} = \alpha \log K_1' + \text{konst}_{12} \quad (12)$$

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

die Geschwindigkeitskonstante

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

11) ergeben nach Einsetzen von
den empirischen Beziehungen für



und Entionisierung) von Wasserstoff
oberfläche.

ototropen Wirkung von Säuren
nstanten. Die Beziehungen (12)
rden.

Elektroden, Elektrolytische Ab-
und der im vorangehenden Ab-
Metallflächen vor sich gehenden
organg der elektrolytischen Dis-
prozess durch Fig. 4 dar, die
sieht sich auf den Sonderfall
r 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 $1,56 \text{ \AA}$ sowie eine Dissoziationswärme (D) der Ni-H-Bindung von 55 Kal , ferner eine Morsesche α -Konstante dieser Bindung von $1,45 \text{ cm}^{-1}$ ²¹. Als Abstand der Ruhelage des Protons in der Bindung $^+HOH_2$ von der Elektronenoberfläche der Metalle wird die Dicke der Doppelschicht eingeführt, die nach der Aussage der elektrochemischen Erfahrungen in der Nähe von $1,5 \text{ \AA}$ gelegen sein dürfte²². Der Radius des Ni-Atoms, der als Abstand der Ni-Kerne von der Elektronenoberfläche angenommen wurde, ist aus den Gitterabmessungen zu $1,25 \text{ \AA}$ 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 γ 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_2 “ 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 ist²³. 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 $Q' \sim 24 \text{ Kal}$. 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

²¹ Vgl. Sherman, Sun a. Eyring, J. Chem. Phys., January 1935. Wir halten den Wert $D = 55 \text{ Kal}$. für wahrscheinlicher als $D = 60 \text{ Kal}$.

²² Vgl. z. B. A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 243 (1933).

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

Übereinstimmung mit den tatsächlich beobachteten Werten von etwa 10 Kal.²⁴ 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 worden²⁵. Neuere Beobachtungen die unter Leitung von

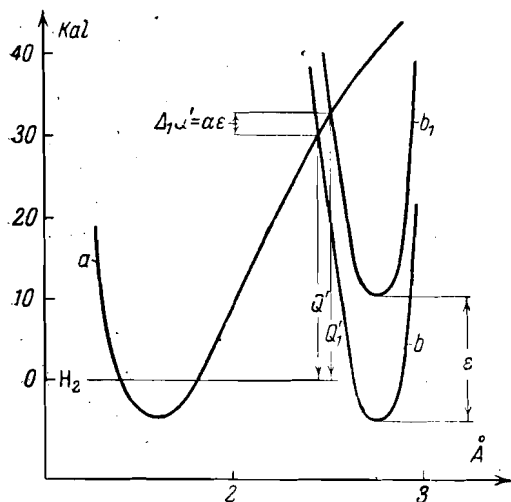


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Aktivierungswärme der Ionisierungs- und Entionisierungsvorgänge: $\Delta_1 Q' = \alpha \epsilon$ und $\Delta_2 Q' = -(1 - \alpha) \epsilon$. (Die „Entartungskurven“ c und c' sind fortgelassen. Die auf der Abszisse angegebenen Entfernungen sind von 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 (ϵ) zwischen der Elektronenoberfläche des Metalles und der adsorbierten Wasserstoffionenschicht liegt, und dass sie ein homogenes Feld dar-

²⁴ Ph. Bowden, Proc. Roy. Soc., A, 126, 107 (1929).

²⁵ M. Polanyi, Naturwissenschaften, 21, 316 (1933).

²⁶ Wir sind Herrn Applebey sehr zu Dank verpflichtet für die Erlaubnis, diese noch unveröffentlichten Ergebnisse hier gebrauchen zu dürfen.

M. P. Applebey in dem Forschungslaboratorium der Imperial Chemical Industries in Billingham ausgeführt worden sind,²⁶ 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 berücksichtigen den Einfluss dieser Felder auf die Bewegung der Wasserstoffatome vernachlässigen (also annehmen, dass die Bindung keinen starken Dipol enthält), ergibt sich lediglich eine Vertikal-Verschiebung des Potentials um den Betrag ϵ und zugleich eine leichte Verzerrung durch eine kleine Horizontalverschiebung ihres Minimums.

Die beiden letzteren Effekte wollen wir in der folgenden Übersicht ausser Acht lassen. Wir erhalten dann für den Ionisierungsvorgang

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

für die Ionenabscheidung gilt dagegen, wie

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

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 A die Ionenabscheidung

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

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 α ist meistens zu etwa 0,5 anzunehmen, was dem Falle entspricht, dass die Wasserstoffatome an ihrer Kreuzungsstelle die gleiche Neigung haben, sich an der Elektrode zu adsorbieren oder zu dissoziieren.

Wir wollen nun prüfen, auf welche Weise die Natur des Metalles sich auf die oben erwähnte Gleichung auswirkt.

²⁷ A. Frumkin, Z. physik. Chem., A, 100, 109 (1923).

beobachteten Werten von etwa

lassungen ist besonders zu beobachtete Aktivierungswärme vor längerer Zeit zur Erklärung von Wasserstoffatomen durch Elektrolyse hingewiesen, die unter Leitung von M. P. Applebey in dem Forschungslaboratorium der Imperial Chemical Industries in Billingham ausgeführt worden sind,²⁶ 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.

ten eine an die Elektrode angewandte Geschwindigkeit ausübt, führt zur Abscheidung von Wasserstoff. Wir sehen, dass die gesamte Polarisationsspannung (ϵ) des Metalles und der adsorbierten Protonen 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. Frumkin²⁷ 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 ϵ 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 α 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.

²⁷ A. Frumkin, Z. physik. Chem., A, 164, 121 (1933).

Einer Überlegung von A. Frumkin²⁸ 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

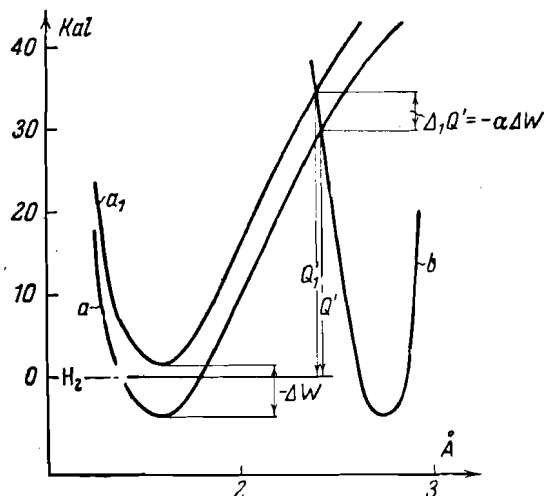


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Adsorptionspotential des Wasserstoffatoms und der Aktivierungswärme der Ionisierungs- und Entionisierungsvorgänge: $\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$ und $\Delta_2 Q' = \Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$ (Im Übrigen die Bemerkungen in Fig. 5).

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 ist²⁹.

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

²⁸ Persönliche Mitteilung.

²⁹ 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 verschiebt. Die Änderung des Adsorptionspotentials ist die Aktivierungswärme des Ionisierungsprozesses. Fig. 6 ersichtlichen Beziehung:

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

Für die Geschwindigkeitskonstante der Ionisierung 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

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

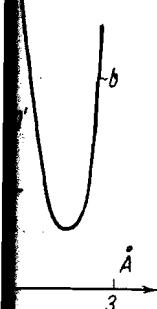
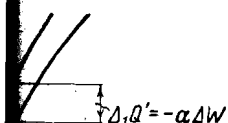
woraus durch eine Überlegung, die derjenigen (16) zu (18) geführt hat, sich die Überspannung der Stromstärke bei gleicher Polarisation ergibt:

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

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

zwei leitend verbundene Metalle im Vakuum bei gleichen Potentialen (z. B. bei gleichen Austrittsarbeiten), welche nahe an ihren Oberflächen liegen (z. B. bei gleicher Differenz der Austrittsarbeiten), in einer Elektrolytlösung dieselbe Stromstärke ausgeben. In einer Elektrolytlösung wird dieser Unterschied von Doppelschichten auskompensiert, und es wird festgestellt, dass das Elektron aus dem Metall, aus welchem Metall das Elektron kommt, des H^+ -Ions neutralisiert.

n²⁸ folgend, finden wir in fol-
an den beiden Elektroden
h ist: wir lassen die leitend
in die gleiche Lösung tauchen
e spezifische Adsorption für
nen sehr geringen (der Peltier-
chied bedingt, ob man ein



Adsorptionspotential des
Lösungswärme der Ioni-
sierung: $\Delta_1 Q' = -\alpha \Delta W$
Übrigen die Bemer-
kung 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
mkin 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 verschiedenen 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 (Logarithmus der Stromstärke bei gleicher Polarisierung) ergibt:

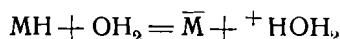
$$\log i = \frac{\alpha W}{RT} + \text{konst}_{17}. \quad (22)$$

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

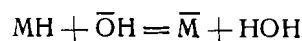
zwei leitend verbundene Metalle im Vakuum, so besteht zwischen zwei Punkten, welche nahe an ihren Oberflächen liegen, ein Potentialabfall (Volta-potential), welcher der Differenz der Austrittsarbeiten bekanntlich gerade gleich ist. In einer Elektrolytlösung wird dieser Potentialabfall durch Bildung von Doppelschichten auskompensiert, und es wird daher auch energetisch belanglos, 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 ³⁰.

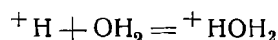
Nehmen wir nun weiter an, man ändert das Lösungsmittel unter Beibehaltung des Elektrodenmaterials. Es ändert sich dann der (in Fig. 1 mit λ bezeichnete und in Fig. 4 mit Null angesetzte) Höhenunterschied der Kurven a und parallel dazu Q durch zwei Umstände. Erstens kann sich das Elektrodenpotential um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



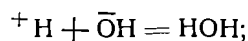
zu



übergehen. Es tritt dann eine Änderung von λ 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

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

³⁰ 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

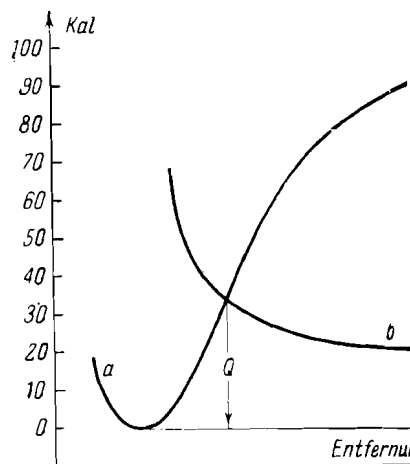
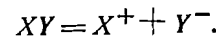


Fig. 7. Energieschema einer elektrolytischen Esterhydrolyse).

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



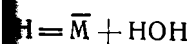
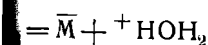
³¹ Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., 113, 199, 1924.

³² R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., (A), 113, 199, 1924.

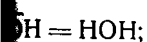
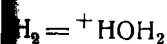
³³ A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 364 (1933).

an Metallen stattfindet, die ein hohes ϕ besitzen, b) dass die Überspannung umso grösser ist, je kleiner das ϕ am Metall ist ³⁰.

an, man ändert das Lösungsmittel in Fig. 4 mit Null angesetzte) und parallel dazu Q durch zwei als Elektrodenpotential um $\Delta\phi$ ändern, Beträge von $\alpha\Delta\phi$ bedingen. Zweitens den Prozess ändern, z. B. von



Änderung von χ ein im Betrage der beiden Prozesse



der elektrolytischen Dissoziationswärme die das Proton angelagert wird; und

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

korrektur obiger Beziehungen kann sich des Elektrodenmetalles oder der flüssigen Dicke der Doppelschicht bedingt. dass diese Dickenänderung $\Delta\delta$ eine nach sich zieht, so folgt

$$\frac{A_1 Q'}{\Delta\delta} = \alpha f,$$

des Adsorptionspotentials besteht in der H-Atomen (M. Polanyi, Z. Elektrochem., r (Z. physik. Chem., 113, 199, 1924) hat kombinationsgeschwindigkeit und Über-

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 ³¹ von dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss des elektrischen Feldes der Doppelschicht auf die Ionisierung und Entionisierung des Wasserstoffs. Abweichend von R. W. Gurney ³² führen wir diese Vorstellung in der Richtung weiter, auf die A. Frumkin ³³ in seiner Kritik der Gurney schen Theorie hingewiesen hat.

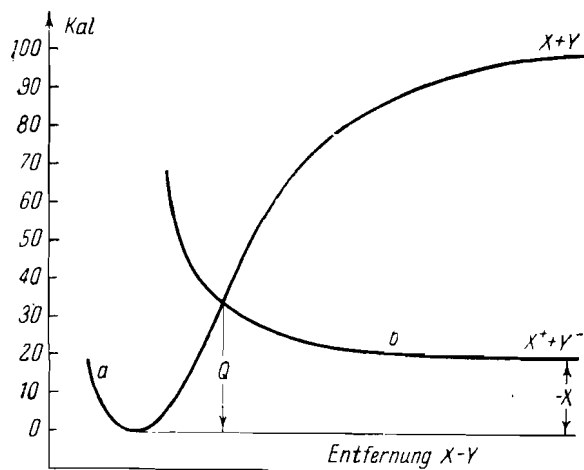
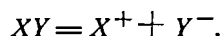


Fig. 7. Energieschema einer elektrolytischen Dissoziation (Neutrale Esterhydrolyse).

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 ⁴ entnommen ist, verwendet die vereinfachte Symbolik der elektrolytischen Dissoziation



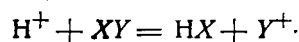
³¹ Erdey Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A, 150, 209 (1930).

³² R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc., (A) 134, 137 (1931).

³³ 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^- ; χ ist die elektrolytische Dissoziationswärme, Q die Aktivierungswärme.

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

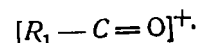


Die entsprechende Figur (8) ist dem Schema der negativen Ionenreaktion $Z^- + XY = ZX + Y^-$, die in der soeben erwähnten Arbeit ⁴ gegeben wurde, ganz analog und ist in analoger Weise zu verstehen. Die Kurven a' und b' stellen einen Schnitt dar durch den Potentialverlauf der „kritischen Konfiguration“ 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 von Estern an, so bedeutet HO die Bindung $O-C$ des Sauerstoffs und dem damit verbundenem Kohlenstoffatom. HX bedeutet dann die HO -Bindung des Alkohols und Y^+ ist das Kohlenstoffatom des Esters.



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

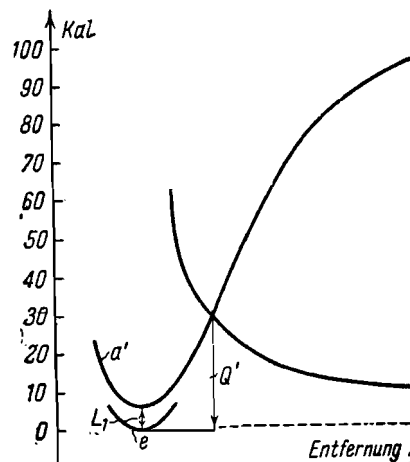


Fig. 8. Energieschema einer durch H^+ -Ionen katalysierten Dissoziation (Esterhydrolyse).

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 Esters an $O-C$ andrerseits. S_1 und S_2 sind an



Solvatationswärmen von H^+ in Wasser, beziehungsweise in flüssigem Ester. Da Säuren in flüssigem Ester gelöst werden 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

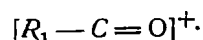
$+Y^+$.

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
rt des Minimums der Kurve *a*,
statische Bedeutung zu). Das
Zustandes an; der Vertikal-
a' stellt die Arbeit (*L*₁) dar,
die „kritische“ Entfernung
Vertikalabstand der horizon-
tal ist die Energie (*L*₂), die frei
und Abführung von *Y*⁺ ins
aus der kritischen Konfigura-

der Kurve *e* von der hori-
zontalen Linie 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.

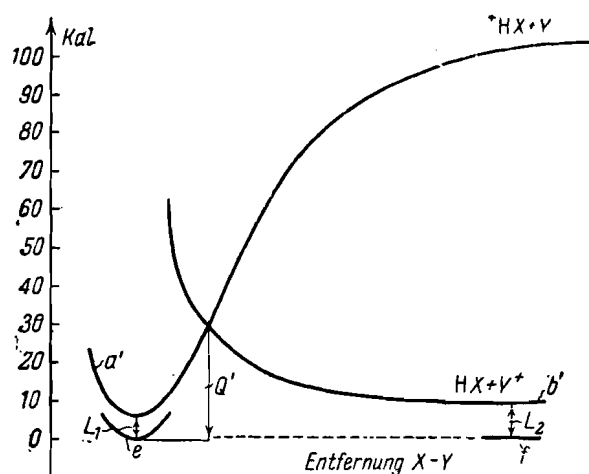


Fig. 8. Energieschema einer durch *H*⁺-Ionen katalysierten elektrolitischen Dissoziation (Esterhydrolyse).

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

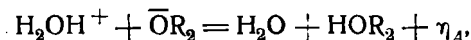


Solvationswärmern von *H*⁺ in Wasser, beziehungsweise im (flüssigen) Ester. Da Säuren in flüssigem Ester gelöst viel schwächer dissoziieren als in wässriger Lösung, so ist *S*₂ < *S*₁, anzunehmen und daher *L*₁ ~ *S*₁ — *S*₂ eine positive Grösse.

Was die Formen der Kurven α und α' 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 α 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 Nullpunktsenergie) $L_2 \sim 6$ 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

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

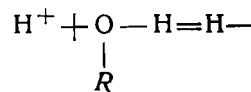
Für solche H^+ -Ionen-Konzentrationen, bei denen der katalytische Faktor der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion einander gleich sind (also etwa für $\frac{n}{1} \text{H}^+$), beträgt die Beschleunigung der Reaktion 1000-fache.

Die wirksame Grösse für die H^+ -Ionenkatalyse ist die Neutralisationswärme η_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 H^+ -Ionen zu einer undissoziierten Verbindung vereinigen lässt. Soweit die bisherige Erfahrung reicht, ist dies bestätigt.

Die saure Esterhydrolyse ist hier als Katalyse durch die Wirkung der H^+ -Ionen auf die elektrophile Substitution am Ester aufzufassen. Das Feld des Protons übt einen Einfluss aus, der der Wirkung des Protons bei der Ionisierung des adsorbierten H-Atoms analog ist.

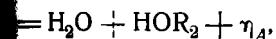
Entsprechend ist zu erwarten, dass die Dissoziationen durch H^+ -Ionen katalysiert werden. Die Dissoziationsgeschwindigkeit eines Alkohols in Ionenreaktion



Kurven a und a' anlangt, so kann man verschieden sind. Die Wirkung der näherungsweise als rein elektrostatische auf die homöopolare Kurve $O-C$

Natur nach verschieden von Kurve b . Die Kurve b stellt die durch das mittelmoleküls zwischen die Ionen b die Abstossung zwischen dem und einem Carboniumion. Eine nähere Erkenntnis erkennen, dass die Kurve b' etwas von der Kurve b abweicht, wir wollen jedoch davon jetzt absehen, dass der Prozess unter der Annahme dass a und b die gleiche Form haben.

Asymptote der Kurve b' zu bestimmen, die Energiehöhe der Asymptote der Kurve f , des Prozesses. Diese ist kleiner als die elektrolitische Dissoziation, und zwar ohne weiteres erkennt, gleich der



Dissoziationswärme des Alkohols in

Die Kurve b' bedarf es nunmehr nur einer. Das ist die Energie, die frei wird, wenn die Kurven a und b festgehaltenem in den Normalabstand der HO Gruppe entspricht etwa dem Abstandsunterschied zwischen dem Sauerstoff angelagerten Proton und dem Proton, diesen ist leider nicht mehr bekannt, der Strom beträgt. Nimmt man ihn an, so ergibt sich (nach Abzug der

Die 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

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

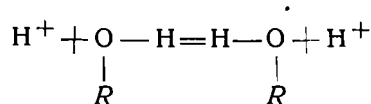
Für solche H^+ -Ionen-Konzentrationen, bei denen der temperaturabhängige Faktor der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion einander gleich sind (also etwa für $\frac{n}{1} H^+$), entspricht dies einer etwa 1000-fachen Beschleunigung der Reaktion.

Die wirksame Grösse für die H^+ -Ionen-Katalyse ist nach dieser Theorie die Neutralisationswärme η_A des entstehenden Alkohols. Die Grössen L_1 und L_2 stellen sich der Wirkung von (η_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 elektrolitische 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 elektrolitische Dissoziationen durch H^+ -Ionen katalysiert werden. Die elektrolitische 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 précédentes¹, et il existe entre la stabilité des composés chimiques, qualitatives et quantitatives des électrons de valence, n'a été abordée ni par les théories de Cosmopolis, les modèles chimiques, qui, plus tard, ont été établies sur 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 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. De noter que le nombre des électrons impairs peut être même le nombre de doublets qui peuvent réaliser la liaison. Car, dans la formation de la liaison, les électrons donnés tendent à occuper une „place“ dans l'enveloppe, formant ainsi un doublet qui occupe la même place.

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

¹ B. Ormont, Acta physicochimica U.R.S.S.