

RÉSUMÉ.

L'hydrogénation de la vanilline, en présence d'acide acétique et de charbon palladié, à la pression atmosphérique et à la température du laboratoire, donne, à côté du créosol, une forte proportion de méthyl-2-dioxy-4', 5-diméthoxy-3', 4-diphénylméthane.

La synthèse de l'éther diméthylrique de la benzophénone correspondante a été effectuée par la réaction du chlorure de l'acide 6-méthylvératrique avec le vétratrol.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

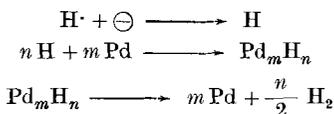
Laboratoires scientifiques de la *S. A. L. Givaudan & Cie.*,  
Vernier-Genève.

66. Interpretation der neueren Versuche über die sekundäre  
Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode

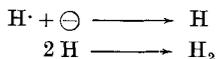
von **D. Reichstein**.

(29. III. 39.)

Seit der Entdeckung der sekundären Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode (*Reichstein*<sup>1)</sup>) sind nun bald 30 Jahre vergangen. Nach jenen Beobachtungen entsteht zuerst bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung, die keine Schwermetalle enthält, an der Palladium-Kathode eine Lösung von Wasserstoff im Palladium, wobei der Wasserstoff adsorptiv gebunden ist, oder zum Teil in Form von Palladiumhydrid ( $\text{Pd}_m\text{H}_n$ ) vorliegt. Die Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs an der Elektrolyse geschieht auf einem Umwege, nämlich durch den Zerfall des Palladiumwasserstoffs, was man z. B. durch die Vorgänge



formulieren kann, während eine primäre Wasserstoff-Entwicklung zu formulieren wäre:



Dass es sich hier nicht um eine Hypothese, sondern tatsächlich um eine sekundäre Wasserstoff-Entwicklung handelt, erkennt man daran, dass nach der Stromunterbrechung die Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Dauer der Elektrolyse

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **16**, 933 (1910).

und der Stromdichte noch längere Zeit weiter dauert, während die EMK der Elektrode dabei bis auf den Wert des Normalpotentials der Wasserstoff-Elektrode von Atmosphärendruck sinkt. Die Ursache des hohen Anstieges der Polarisierung während der Elektrolyse besteht somit darin, dass der Wasserstoff nur sehr träge die Elektrode verlassen kann (= Kompensationsvorgang der Polarisierung) und sich dadurch in derselben ansammelt. Auch wenn die Palladiumelektrode mit Wasserstoff stark übersättigt ist, entwickelt sich der gasförmige Wasserstoff bei der Elektrolyse auf dem Umwege der primären Bildung des Palladium-Wasserstoffs und des Zerfalls des letzteren.

Zur Klarheit möge hier der Begriff der Übersättigung näher erläutert werden. Die Palladiumelektrode befindet sich in einem offenen Gefäss, und dennoch wird in dieselbe durch die Elektrolyse Wasserstoff eingepresst, der im Verteilungsgleichgewicht einem Gasdruck von mehreren Milliarden Atmosphären entsprechen würde. Dass es sich um so hohe Drucke handelt, erkennt man aus der EMK der Elektrode. Aber auch diese hohe EMK kann bei Vergrößerung der kathodischen Stromdichte weiter steigen; die Übersättigung wächst, und nur nach der Stromunterbrechung entwickelt sich gasförmiger Wasserstoff, und die EMK sinkt. Man erkennt, dass auch jetzt der Vorgang



viel rascher verläuft, als der Vorgang



Der Begriff „Übersättigung“ wird also hier in dem Sinne gebraucht, dass die seitens der Elektrode aufgenommene Wasserstoff-Menge im Verteilungsgleichgewicht einem Gasdruck entsprechen würde, der um das Mehrfache den Atmosphärendruck übersteigt; dabei ist aber die „Grenzsättigung“ (das Zehnfache des Volumens im Falle der Platinelektrode) noch nicht erreicht.

Diese Versuche haben seinerzeit unseren Vorstellungen von der Elektrolyse und allgemein von der Kinetik der heterogenen Systeme ihren eigenartigen Stempel aufgedrückt<sup>1)</sup>. Unter anderem liess sich die Abscheidung von Zink bei Zugabe von Zinkionen zum Elektrolyten der Palladiumelektrode mit Hilfe einer ad hoc eingeführten Hypothese beschreiben, die darin besteht, dass durch kleine Zinkmengen die Geschwindigkeit des Vorganges



herabgesetzt wird (Verdrängungsprinzip). Diese Hypothese hat sich im Laufe der Zeit als sehr fruchtbar erwiesen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *F. Foerster*, Z. El. Ch., Sammelreferat, **17**, 884 (1911), besonders *A. F. Walter von Escher*, Diss. Dresden unter Leitung von *F. Foerster* usw.

<sup>2)</sup> *Reichstein*, Z. El. Ch. 1. c. (1910); **19**, 674, 914 (1913) usw., zuletzt **37**, 365 (1931); *Helv.* **20**, 644 (1937).

Anderseits aber waren die Vorstellungen, die sich konsequenterweise aus der sekundären Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode ergeben hatten, so eigenartig, dass es damals hiess, abzuwarten: vielleicht liege ein falscher Gedankenschluss vor; vielleicht werde die Vorstellung von der sekundären Wasserstoff-Entwicklung durch andere Versuche widerlegt und die Palladium-Elektrode stelle einen Ausnahmefall dar.

Nun wurde aber im Laufe der vergangenen Jahre kein einziger Versuch bekannt, der sich mit dem geschilderten Bild der Elektrolyse im Widerspruch befinden würde. Es geschah vielmehr folgendes: Vor ca. 2 1/2 Jahren haben *G. Masing* und *G. Laue*<sup>1)</sup> meine älteren Palladium-Versuche an der Platin-Elektrode verifiziert, indem sie festgestellt haben, dass nach der Stromunterbrechung die Platin-Kathode noch längere Zeit Wasserstoff entwickelt; mit Hilfe einer sinnreichen Anordnung haben diese Forscher dann die im stationären Zustand der Polarisierung seitens der Platin-Kathode aufgenommene Wasserstoff-Menge in Abhängigkeit von der Polarisierungsspannung gemessen.

Diese Versuche berechtigen es, tiefer in das Bild der sekundären Wasserstoff-Entwicklung einzudringen, zumal, wie die Herren *Masing* und *Laue* gestehen, die Doppelschicht-Theorie der Polarisierung, die sie vertreten, nicht imstande ist, diese quantitativen Versuche zu interpretieren.

Im folgenden mögen bedeuten:

- $y_1$ — die Menge des metallischen Palladiums (bzw. Platins) in seinem eigenen Adsorptionsraume (= Elektrodenvolumen);
- $y_2$ — die Menge des Palladiumhydrids  $Pd_mH_n$  (bzw. des Platinhydrids) im Adsorptionsraume;
- $x$ — die Menge des aktiven (= atomaren) Wasserstoffs im Adsorptionsraume;
- $\vartheta$ — die Konzentration des Palladiumhydrids (bzw. des Platinhydrids) im Innern der Elektrode und
- $p$ — derjenige Druck des Wasserstoffs im Gasraume, der sich mit  $\vartheta$  im Gleichgewichte befindet.
- $z$ — diejenige Konzentration des atomaren Wasserstoffs im Innern der Elektrode, die sich mit  $x$  im Adsorptionsgleichgewichte befindet;  $l_2$  und  $l_3$  sind die Adsorptionskoeffizienten des Hydrids und des atomaren Wasserstoffs und  $a$  die Adsorptionskonstante.

Nach dem Verdrängungsprinzip gilt:

$$y_1 + y_2 + x = a \dots \dots \dots (1)$$

Es gelten weiter die Gleichungen der Adsorptionsisotherme:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_2}{d\vartheta} &= l_2 (a - y_2) \dots \dots \dots (2) \\ y_2 &= a (1 - e^{-l_2 \vartheta}) \dots \dots \dots (3) \end{aligned} \right\} 2)$$

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **178**, 1 (1936) (Novemberheft).  
<sup>2)</sup> *Reichinstein*, Z. El. Ch. **21**, 371 (1915): Monographie: Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Zürich und Leipzig 1916, Verlag Gebr. *Leemann & Co.*, S. 51.

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{a l_3 z}{s_0 + l_2 \vartheta + l_3 z} \dots \dots \dots (4) \\ y_2 &= \frac{a l_2 \vartheta}{s_0 + l_2 \vartheta + l_3 z} \dots \dots \dots (5) \end{aligned} \right\} 1)$$

wo  $s_0$  analog den Werten  $l_2 \vartheta$  und  $l_3 z$  die Transmasse des adsorbierenden Stoffes darstellt.

Wir betrachten nun den Fall, bei dem das Hydrid nicht durch kathodische Polarisation entsteht, sondern dadurch, dass wir uns das Metallblech vom gasförmigen Wasserstoff umspült denken, und werfen die Frage auf: Wie wird sich  $x$  ändern, wenn wir den Wasserstoff-Druck im Gasraume, folglich sowohl  $\vartheta$  wie auch  $y_2$ , wachsen lassen werden? Berücksichtigt man, dass das Hydrid die Muttersubstanz des atomaren Wasserstoffs darstellt, so ist man geneigt, anzunehmen, dass nicht nur im Innern des Metalls, sondern auch im Adsorptionsraume, wo  $x$  und  $y_2$  sich gegenseitig verdrängen, immerhin  $x$  mit  $y_2$  wachsen wird, und nur  $y_1$  dabei abnehmen wird. Dieser Typus der  $x = f(\vartheta)$ -Funktion möge kurz als der Symbat-Typus dieser Funktion bezeichnet werden.

Geht man dagegen aus der mechanistischen Darstellung des Adsorptionsvorganges im Sinne der dynamischen Verdrängungstheorie aus, gemäss der durch die Erhöhung von  $\vartheta$ , folglich von  $y_2$ , sich die Tiefe des Adsorptionsraumes<sup>2)</sup> verkleinert, was das Sinken von  $y_1$  erklärt, so kommt man zum Resultat, dass sich dabei  $x$  symbat mit  $y_1$  verhalten wird, woraus folgt, dass mit steigendem  $\vartheta$ -Wert  $x$  sinken wird. Dieser Typus der  $x = F(\vartheta)$ -Funktion möge kurz als der Komplementär-Typus dieser Funktion bezeichnet werden.

Dieser Funktionstypus ist schon dadurch von Interesse, dass bei der kathodischen Polarisation nicht die  $\text{Pd}_m\text{H}_n$ -Verbindung die Muttersubstanz des atomaren Wasserstoffs darstellt, sondern der letztere durch die Entladung der H-Ionen entsteht. Im Falle der Ausbildung des atomaren Wasserstoffs im Adsorptionsraum eines in der Wasserstoff-Atmosphäre befindlichen Metallblechs lässt sich der Komplementär-Typus so interpretieren, dass die Ausbildung von  $x$  unzertrennbar mit  $y_1$ , d. h. mit der Tiefe des Adsorptionsraumes, wie oben bereits angedeutet wurde, verbunden ist. Handelt es sich um die elektromotorische Wirksamkeit eines zum Teil in einer Wasserstoff-Atmosphäre und zum Teil in einem Elektrolyten befindlichen Metallblechs, so ist der Adsorptionsraum (= Elektrodenraum) derjenige Raum, in dem nicht nur das Hydrid, sondern auch die Bestandteile des Elektrolyten adsorbiert sind; es besteht zweifelsohne eine adsorptive Bindung zwischen den adsorbierten H-Ionen, dem adsorbierten Lösungsmittel und den Palladium-Atomen, die auch

<sup>1)</sup> Reichinstein, Z. physikal. Ch. **107**, 123 (1923).

<sup>2)</sup> Reichinstein, Z. El. Ch. **33**, 122, 455 (1927); **37**, 365 (1931).

nach der kathodischen Entladung der H<sup>+</sup>-Ionen weiterbesteht, insofern der atomare Wasserstoff dort verbleibt, was seine Verbundenheit mit der Tiefe des Adsorptionsraums erklärt.

Zusammenfassend erhalten wir jetzt folgendes Bild von dem Vorgang der Elektrolyse: Neben einer festeren Bindung des Wasserstoffs mit dem Palladium (= Palladiumhydrid von der Konzentration  $y_2$  im Elektrodenvolumen) existiert dort eine lockere Pd-H-Verbindung von der Konzentration  $x$ , die primär durch den Strom gebildet wird und aus der das Hydrid entsteht. Diese lockere Verbindung stellt den primär elektromotorisch wirksamen Stoff dar: sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sie unzertrennbar mit der Menge  $y_1$  des festen Stoffes in seinem eigenen Adsorptionsraum verbunden ist, und so wie  $y_1$  fällt  $x$  mit wachsendem  $y_2$ -Wert.

Wird nun der Komplementär-Typus der  $x = F(\vartheta)$ -Funktion durch die Erfahrung bestätigt, so gewinnen wir ein neues Argument für das Bild der sekundären Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode, was sich aus folgender Betrachtung ergibt.

Man denke sich einen Kompromiss zwischen den Vorstellungen der primären und der sekundären Wasserstoff-Entwicklung, wie folgt:

Ein Teil des primär entladenen Wasserstoffs möge gasförmigen Wasserstoff entwickeln, während ein anderer Teil von Palladium zu Hydrid gebunden sein möge. Dagegen lässt sich folgendes einwenden:

1. Ist die Palladiumelektrode in bezug auf Wasserstoff leer, so entweicht noch bei beträchtlicher Stromdichte überhaupt kein gasförmiger Wasserstoff in die Luft; so gut wie der gesamte Wasserstoff wird vom Palladium gebunden; aus dem Polarisationspotential der Elektrode erkennt man, dass Palladium jetzt depolarisierend auf den Vorgang der Elektrolyse wirkt. Sollten dabei kleine H<sub>2</sub>-Mengen vom Elektrolyten aufgelöst werden, so ist jedenfalls dieser Kompensationsvorgang so langsam, dass der Ansammlung des Wasserstoffs in der Palladium-Elektrode nichts im Wege steht, und die Polarisation steigt.

2. Liefert die Elektrolyse im stationären Zustande gasförmigen Wasserstoff, so entwickelt sich unmittelbar nachweisbar gasförmiger Wasserstoff aus dem Hydrid, nicht nur bei der Unterbrechung des Stromes, sondern auch bei der Schwächung des Stromes, der dabei also die unabhängige, die Spannung aber die abhängige Veränderliche darstellt<sup>1)</sup>.

3. Die Abscheidung von Zink bei der Zugabe von Zinkionen zu dem Elektrolyten kann nur so interpretiert werden, dass durch kleine Zinkmengen die depolarisierende Wirkung des Palladiums gehemmt wird; die Palladium-Elektrode ist nicht nur in dem Sinne ein Depolari-

<sup>1)</sup> Vide „die Widerstandsmethode der Stromdichte-Spannungskurven“ bei Reichstein, Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur, Leipzig, Barth, 1930, S. 175.

sator, dass sie den Wasserstoff bindet, sondern auch in dem Sinne, dass sie die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff erleichtert.

4. Sollte man trotz dieser Einwände das Kompromiss-Bild der Elektrolyse als berechtigt betrachten, so folgt doch aus der oben entwickelten Vorstellung der Komplementär-Funktion, dass der primär durch die Elektrolyse entladene Stoff nicht atomarer Wasserstoff ist, sondern bereits eine (lockere) Adsorptionsverbindung zwischen Wasserstoff und Palladium. Auch von diesem Standpunkte ist die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff sekundär.

Eine Kupfer-Kathode wird durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff aufgerauht, was wiederum nur durch eine primär gebildete Kupfer-Wasserstoff-Verbindung erklärt werden kann. Auch in diesem Falle darf also die Elektrode als Depolarisator des Vorganges der Wasserstoff-Entwicklung betrachtet werden (= sekundäre Wasserstoff-Entwicklung). Der Vergleich der Stromdichte-Spannungskurve der Kupfer-Kathode mit derjenigen der Blei-Kathode lässt die depolarisierende Wirkung des Kupfers plausibel erscheinen!

Es mögen nun die Gleichungen des Komplementär-Typus der  $x = F(\vartheta)$ -Funktion und vor allem ihre Näherungs-Gleichungen der galvanischen Polarisation entwickelt werden.

Zuvor sei noch die folgende Bemerkung eingeschaltet.

Entspricht einem grossen  $H_2$ -Druck im Gasraume ( $p_1$ ) die Gleichgewichtsmenge  $x_1$  und einem kleineren  $H_2$ -Druck im Gasraume ( $p_2$ ) die Gleichgewichtsmenge  $x_2$ , so ist, weil  $x_2 > x_1$ , die *Nernst'sche* Gleichung der Konzentrationskette zu formulieren:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{x_2}{x_1} \dots \dots \dots (6)$$

wo  $E$  die EMK der gedachten Konzentrationskette,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten. Demnach ist die EMK einer hoch kathodisch polarisierten Palladium-Elektrode, im Falle dass der Elektrolyt keine Schwermetalle enthält und nur aus verdünnter Schwefelsäure bzw. aus verdünnter Alkalilauge besteht, durch die Beziehung darstellbar:

$$E = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{x} \dots \dots \dots (7)$$

wo  $A$  eine Konstante darstellt.

Wird nun mit der Kurzschlussmethode<sup>1)</sup> gearbeitet und der Palladium-Elektrode kathodisch eine konstant bleibende Spannung aufgezwungen, so fällt die Stromstärke mit der Zeit, bis sie schliesslich einen konstanten Wert annimmt. Die Theorie der sekundären Wasserstoff-Entwicklung erklärt dieses Verhalten folgendermassen:

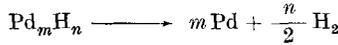
Die zeitliche Anhäufung der Hydridkonzentration der Elektrode ist zwar ceteris paribus der Stromstärke proportional, aber die Zer-

<sup>1)</sup> *Reichinstein*, Grenzflächenvorgänge, S. 174.

setzung des Hydrids arbeitet dem Vorgange der Anhäufung entgegen:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = K_0 i - v$$

wo  $K_0$  einen Koeffizienten und  $v$  die Geschwindigkeit der Zersetzung des Hydrids darstellt gemäss der Beziehung



Im stationären Zustande der Elektrolyse ist

$$\frac{d\vartheta}{dt} = 0$$

woraus folgt:

$$K_0 i - v = 0 \quad \dots \dots \dots (8)$$

Im Falle der Gültigkeit des monomolekularen Gesetzes der chemischen Kinetik der homogenen Systeme, kann  $v$  proportional dem  $y_2$ -Wert gesetzt werden, was ergibt:

$$K_0 i - K y_2 = 0 \quad \dots \dots \dots (9)$$

wo  $K$  den Proportionalitätsfaktor darstellt. Um die Näherungsgleichung für den stationären Zustand der Elektrolyse bei hoher Polarisierung zu erhalten, vernachlässigen wir nun in der Gleichung (1) den  $y_1$ -Wert und formulieren zuerst mit Hilfe der Gleichung (3) die  $x = F(\vartheta)$ -Funktion:

$$x = a e^{-l_2 \vartheta} \quad \dots \dots \dots (10)$$

Die Vereinigung von (7) und (10) liefert:

$$E = A_1 + \frac{RT \cdot l_2}{F} \cdot \vartheta = A_1 + A_2 \cdot \vartheta \quad \dots \dots \dots (11)$$

wo  $A_1$  und  $A_2$  die zusammengezogenen Konstanten sind.

Um die  $E = f(i)$ -Funktion zu erhalten, vereinigen wir die Gleichung (9) mit der Gleichung (3), was liefert:

$$\frac{K_0 i - K a}{K} = -e^{-l_2 \vartheta} \quad \dots \dots \dots (12)$$

woraus folgt:

$$l_2 \vartheta = \ln \left( \frac{K_0 i - K a}{K} \right) \quad \dots \dots \dots (13)$$

Die Vereinigung von (13) mit (11) ergibt:

$$E = A_1 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{K_0 i - K a}{K} \right)$$

Die Division des Zählers und Nenners durch  $K_0$  liefert endlich:

$$E = A_3 + \frac{RT}{F} \ln (i - A_4) \quad \dots \dots \dots (14)$$

wo  $A_3$  und  $A_4$  neue Konstanten sind.

Analog lassen sich mit Hilfe der Adsorptionsisothermen (4) und (5) die allgemeinen Gleichungen der galvanischen Polarisierung ableiten.

Von besonderem Interesse ist die Gleichung (11). Weil für die Funktion  $\vartheta = f(p)$  in einem grossen Abstand von der Grenzsättigung die weitgehende Gültigkeit des *Henry'schen* Gesetzes postuliert werden darf<sup>1)</sup>, so besagt die Gleichung (11), dass im stationären Zustande der Elektrolyse die Polarisationsspannung geradlinig mit demjenigen gedachten Druck des Wasserstoffs im Gasraume verläuft, der mit der Hydridkonzentration der Elektrode im Verteilungsgleichgewicht stehen würde. Daraus folgt: Die Polarisationsspannung verläuft geradlinig mit der seitens der Elektrode aufgenommenen Wasserstoffmenge. Dieser Befund der Verdrängungstheorie wird in hohem Grade von der Erfahrung bestätigt.

Die Versuche von *Masing* und *Laue* wurden an einer Platin-kathode mit der Kurzschlussmethode durchgeführt. Sie ergaben, dass einer Polarisationserhöhung von 0,1 Volt die Zunahme der Wasserstoffmenge von 0,005 cm<sup>3</sup> entspricht. Da die Dicke der Kathode 0,01 cm war, und das Volumen 0,0177 cm<sup>3</sup>, so entspricht diese Menge etwa 30 Volumprozent. Diese Forscher haben ihre Versuche bis zu einer Polarisation von 1,3 Volt (d. h. bis zum Gasdruck des Verteilungsgleichgewichtes von 10<sup>44</sup> Atmosphären) verfolgt, und dabei verlief die Polarisation geradlinig mit der aufgenommenen H<sub>2</sub>-Menge. Die Verdrängungstheorie hat somit hier einen Erfolg zu verzeichnen, wie es selten einer naturwissenschaftlichen Theorie zuteil wird: sie liefert eine exakte Wiedergabe der Erfahrung auf einer Distanz zwischen einer Atmosphäre und 10<sup>44</sup> Atmosphären!

Zum Schluss möge der gesamte Mechanismus des Elektroden-vorganges an der Kathode mit Hilfe eines Gedankenexperimentes erörtert werden, das aber auf konkreten Versuchen mit Hilfe des Messapparates der Kinetik der Elektrodenvorgänge beruht<sup>2)</sup>.

Ein kathodischer Stromstoss von sehr kurzer Dauer (= Primärkreis) möge der Palladiumelektrode Wasserstoff verschaffen. Danach wird der Primärkreis unterbrochen und der Wasserstoff mit Hilfe der Kommutator-Anordnung des Messapparates in einem Sekundärkreis als stromlieferndes System ausgenützt, wonach wiederum die Umschaltung den Primärkreis schliesst usw. In beiden Kreisen befinden sich Coulombmeter oder Ampèremeter, welche es erlauben, die Strommengen der beiden Kreise miteinander zu vergleichen.

Nach dem oben Entwickelten möge der im Elektrodenvolumen entladene Wasserstoff dort im Moment der Entladung bereits in Form einer adsorptiven Verbindung mit den Palladium-Atomen vor-

<sup>1)</sup> Die Versuche von *Masing* und *Laue* wurden bis zu einer relativ hohen kathodischen Polarisation von 1,3 Volt verfolgt, und dabei wurde weniger als die Hälfte der Wasserstoff-Grenzsättigung erreicht, die sich auf das Zehnfache des Platinvolumens erstreckt.

<sup>2)</sup> *Reichstein*, Z. El. Ch. **19**, 384 (1913).

liegen. Diese lockere Verbindung verwandelt sich aber daselbst zum Teil in eine festere Form. Der Wasserstoff der letzteren kann auf zwei Wegen das Elektrodenvolumen verlassen:

1. Der Wasserstoff der festeren Verbindung kann aus dem Elektrodenvolumen in die Tiefe der Elektrode wie ein Wagen auf einer Zahnradbahn oder wie festes Benzophenon über einer Quecksilberoberfläche (= „zweidimensionales Druckgefälle“) nach den Versuchen von *Volmer* und *Adhikari*<sup>1)</sup> wandern; im Sinne der dynamischen Verdrängungstheorie besteht dabei der Vorgang der Verdrängung darin, dass ein Fremdstoff (= Ballast, z. B. kleine Zinkmengen, die gleichzeitig an der Kathode abgeschieden werden) die Geschwindigkeit dieser Wanderung herabsetzt<sup>2)</sup>.

2. Der Wasserstoff der Palladiumwasserstoffverbindung des Elektrodenvolumens kann dort in Palladium und gasförmigen Wasserstoff zerfallen. Dieses Gedankenexperiment gibt die Möglichkeit, drei Phasen zu unterscheiden:

I. Die Strommenge des kathodischen Stromstosses im primären Stromkreis ist sehr gross; aber die Dauer dieses Stromstoffes, sowie die Dauer seiner Entladung im sekundären Stromkreis sind sehr klein, so dass während dieser Zeiten beide freiwillig verlaufenden Vorgänge, die den Wasserstoff aus dem Elektrodenvolumen verschwinden lassen, praktisch noch nicht eingetreten sind. Ist *ceteris paribus* der *Ohm*'sche Widerstand des sekundären Kreises sehr gering, so ist die Strommenge des primären Kreises gleich der Strommenge des sekundären Kreises.

II. Die Dauer des primären Stromstosses wird *ceteris paribus* vergrössert, so dass ein Teil des adsorptiv gebundenen Wasserstoffs in die Tiefe der Elektrode abwandert, während die Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs noch nicht begonnen hat. Jetzt wird es von der Dauer des sekundären Kreises abhängen, ob dort nur diejenige Strommenge, die dem Wasserstoff des Elektrodenvolumens entspricht, entwickelt wird, oder bei sehr grosser Dauer des sekundären Kreises der Wasserstoff aus der Tiefe der Elektrode in das Elektrodenvolumen nachgeliefert wird und sich im sekundären Kreise elektromotorisch betätigt. Auch in diesem Falle werden die Strommengen beider Stromkreise einander gleich sein.

III. Die Dauer des primären Stromstosses wird weiterhin *ceteris paribus* vergrössert, aber durch Vergrösserung der Entladungszeit dafür, gemäss der oberen Ausführungen, gesorgt, dass nicht nur der Wasserstoff des Elektrodenvolumens, sondern der Wasserstoff der gesamten Elektrode sich elektromotorisch betätigen könnte; jetzt

<sup>1)</sup> *Volmer* und *Adhikari*, Z. physikal. Ch. **119**, 46 (1926).

<sup>2)</sup> Siehe die Zusammenfassung in der Monographie *Reichinstein*, Grenzflächenvorgänge, S. 63, 411, 414.

liefert die Differenz der Strommengen beider Stromkreise sowie die Dauer des primären Stromstosses ein Mass für die in die Luft verschwundene Wasserstoff-Menge, folglich auch ein Mass für die Geschwindigkeit des Vorganges der Zersetzung von Palladium-Wasserstoff.

#### Zusammenfassung.

Ausgehend von der Vorstellung der sekundären Wasserstoffentwicklung an der Kathode wurden mit Hilfe der Adsorptionsisotherme der statischen Verdrängungstheorie die Gleichungen der galvanischen Polarisierung abgeleitet. Sie führten zum Resultat, dass die Polarisierungsspannung im stationären Zustande der Elektrolyse geradlinig mit der seitens der Elektrode aufgenommenen Wasserstoffmenge verläuft, was durch die Versuche von *Masing* und *Laue* in hohem Grade bestätigt wurde.

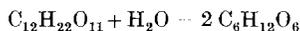
Zürich, März 1939.

### 67. Rapport entre la vitesse d'inversion du saccharose et l'activité des ions hydrogène dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure

par M. Duboux et J. Roehat.

(30. III. 39.)

Dans une publication antérieure, *Duboux* et *Mermoud*<sup>1)</sup> ont recherché, en étudiant la réaction d'inversion du saccharose



sous l'influence de l'acide chlorhydrique relativement concentré, dans quelle mesure se vérifiait la relation

$$k_H = \frac{k}{a_H} \quad (1)$$

exprimant la proportionnalité entre la constante  $k$  de vitesse de réaction et l'activité  $a_H$  des ions  $H^+$  dans des solutions de  $HCl$  0,1-n. à 3,6-n. Les résultats obtenus, bien que satisfaisants en première approximation, n'ont cependant pas confirmé rigoureusement la relation précédente, les auteurs ayant observé une variation de 23 % du coefficient  $k_H$  dans les milieux où soit l'activité des ions  $H^+$ , soit les constantes de vitesse augmentaient dans le rapport de 1 à 320 environ. La conclusion qui se dégageait de cette étude était qu'à défaut de proportionnalité stricte entre  $k$  et  $a_H$ , il y avait tout au moins un parallélisme étroit entre les variations de ces deux grandeurs.

<sup>1)</sup> Helv. 11, 583 (1928).