

Der kinetische Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf säurekatalytische Reaktionen mit langsamer Wasserstoffionen-Übertragung

Von A. V. WILLI

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bern, Schweiz
(Z. Naturforsch. 16 a, 162—169 [1961]; eingegangen am 31. Oktober 1960)

Der kinetische Deuterium-Isotopeneffekt auf die Reaktion $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Substrat (S)} \rightarrow \text{Produkte}$ wird für verschiedene Modelle des Übergangszustandes, die alle linear sind, mit Hilfe von Zustandssummen näherungsweise berechnet. Es wird auch der Einfluß des Tunneleffektes betrachtet. Als untere Grenze für den Isotopeneffekt ergibt sich: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,6$ bei 25°C . In 4 von 6 heute bekannten Beispielen liegen die experimentellen Werte zwischen 1,7 und 4,3, in den restlichen 2 Fällen sind sie jedoch in der Nähe von 1,0.

Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der den Berechnungen zugrunde liegenden Modelle werden diskutiert.

Die quantitative Anwendung der Theorie des Übergangszustandes¹ auf Reaktionen in Lösung wird dadurch wesentlich erschwert, daß wir heute noch sehr wenig über die strukturellen und energetischen Verhältnisse in den Solvathüllen der Reaktionspartner und des Übergangszustandes wissen. Man kann diese Schwierigkeit vorläufig umgehen, indem man nur solche Beispiele betrachtet, in denen sich die Solvatations-Einflüsse wenigstens zum größten Teil herausheben. Das ist der Fall bei kinetischen Isotopeneffekten, in welchen die Geschwindigkeiten zweier Reaktionen miteinander verglichen werden, die sich nur durch eine Isotopensubstitution in einem der Reaktionspartner voneinander unterscheiden. Eine allgemeine theoretische Behandlung kinetischer Isotopeneffekte ist von BIGELEISEN² durchgeführt worden. Ferner haben LONG und BIGELEISEN³ in einer theoretischen Arbeit auch Lösungsmittel-Isotopeneffekte auf säurekatalytische Reaktionen vom Standpunkt verschiedener Mechanismen aus besprochen.

In dieser Arbeit wird der kinetische D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf eine säurekatalytische Reaktion eingehend behandelt, bei der die Wasserstoffionen-Übertragung vom Hydroxonium-Ion auf das Substrat wirklich den langsamen und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet⁴. Abweichend von der BIGELEISENSCHEN Methode wird hier nicht die TELLER-REDLICHSCHE Produktregel⁵ angewandt, die

zur Substitution von Massen- und Trägheitsmoment-Verhältnissen durch Frequenzverhältnisse führt.

Der Vergleich der Resultate dieser Berechnungen mit experimentellen Daten ermöglicht somit wenigstens einen groben Test der Theorie des Übergangszustandes an Reaktionen in Lösung. Außerdem ist es für die Entscheidung mechanistischer Fragen⁶ von besonderem Wert, wenn man die Grenzen des Bereiches genau kennt, in dem $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ bei geschwindigkeitsbestimmender Wasserstoffionen-Übertragung liegen kann.

Nach der Theorie des Übergangszustandes gilt für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante einer H^+ -Übertragungsreaktion von H_3O^+ auf ein Substrat S:

$$k = \alpha (R T / N_L h) (Q^{\pm} / Q_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot Q_S) e^{-\Delta E_p / RT}. \quad (1)$$

Die Q-Werte sind die Zustandssummen der betreffenden Partikeln. In Q^{\pm} für den Übergangszustand ist wie üblich der Faktor für den Freiheitsgrad der Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate weggelassen¹. ΔE_p bedeutet die Zunahme der potentiellen Energie bei Bildung des Übergangszustandes. Unter der Annahme, daß Transmissionskoeffizienten α und Potentialflächen bei der Isotopensubstitution unverändert bleiben, erhält man für den Isotopeneffekt:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \frac{Q_{\text{D}_3\text{O}^+} \cdot Q_{\text{H}^{\pm}}}{Q_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot Q_{\text{D}^{\pm}}}. \quad (2)$$

¹ S. GLASSTONE, K. I. LAIDLOR u. H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

² J. BIGELEISEN, *Adv. Chem. Phys.* **1**, 18 [1958].

³ F. A. LONG u. J. BIGELEISEN, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 2077 [1959].

⁴ Vorläufige Mitteilung: A. V. WILLI, *Chimia [Schweiz]* **14**, 20 [1960].

^{*} Auszugsweise vorgetragen anlässlich der 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. in Bonn am 26. Mai 1960.

⁵ O. REDLICH, *Z. physik. Chem., Abt. B* **28**, 371 [1935].

⁶ Siehe hierzu: O. REITZ in G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, Band II, Springer-Verlag, Berlin u. Wien 1940. — K. B. WIBERG, *Chem. Rev.* **55**, 713 [1955].



Für jede Zustandssumme gilt bekanntlich:

$$Q = (2 \pi m k T / h^2)^{3/2} (8 \pi^2 k T / h^2)^{3/2} (\pi A B C)^{1/2} s^{-1} \cdot \prod_i [e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})], \quad (3)$$

$$u_i = h c \nu_i / k T.$$

Es ist nun zunächst das Verhältnis Q_{D_3O}/Q_{H_3O} und dann das Verhältnis Q_{H^+}/Q_{D^+} zu ermitteln.

I. Berechnung von Q_{D_3O}/Q_{H_3O}

Für die Hauptträgheitsmomente gilt in hoher Näherung

$$A_{D_3O}/A_{H_3O} = B_{D_3O}/B_{H_3O} = C_{D_3O}/C_{H_3O} = 2. \quad (4)$$

So erhält man

$$Q_{D_3O}/Q_{H_3O} = (22/19)^{3/2} \cdot 2^{3/2} \cdot (Q_{v, D_3O}/Q_{v, H_3O}). \quad (5)$$

Das Verhältnis der Schwingungsanteile der Zustandssummen ist nicht leicht zu ermitteln, da die Schwingungsfrequenzen der freien Ionen H_3O^+ und D_3O^+ (im Gaszustand) bis heute nicht gemessen werden konnten. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit werden hier die folgenden drei verschiedenen Wege beschritten:

A. Man benutzt die von REITZ und FÖRSTER⁷ aus den OH-Kraftkonstanten des Wassers näherungsweise berechneten Schwingungsfrequenzen für H_3O^+ und D_3O^+ . (3500 cm^{-1} bzw. 2600 cm^{-1} für jede der 3 Stretschwingsungen und 1520 cm^{-1} bzw. 1075 cm^{-1} für jede der 3 Deformationsschwingungen.) Es ergibt sich:

$$Q_{D_3O}/Q_{H_3O} = 3,535 e^{+2900/T}.$$

REITZ und FÖRSTER schätzen, daß ihr Resultat für die Nullpunktsenergie-Differenz (und damit der Exponent der obigen Formel) etwa um 10% zu hoch ist.

B. Bei Anwendung der von FALK und GIGUÈRE⁸ in wäßriger Lösung gemessenen IR-Frequenzen von H_3O^+ und D_3O^+ erhält man:

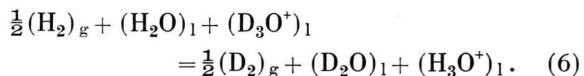
$$Q_{D_3O}/Q_{H_3O} = 3,535 e^{2255/T}.$$

(Die gemessenen Frequenzen gehören zu den zweifach entarteten Schwingungen. Für die Frequenzen der symmetrischen Schwingungen werden hier die

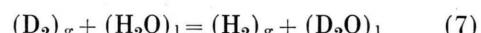
gleichen Werte in die Rechnung eingesetzt wie für die entsprechenden entarteten Schwingungen.)

Das hier erhaltene Resultat ist sicher etwas zu niedrig. Man muß damit rechnen, daß die H(D)-Atome von $H_3O^+(D_3O^+)$ in Lösung Wasserstoffbrücken zu $H_2O(D_2O)$ -Molekülen bilden, und daß demzufolge die Potentialkurven für ihre Stretschwingsungen stark anharmonisch sind. Die gemessenen Frequenzen ergeben dann zu kleine Werte für die Nullpunktsenergien.

C. Als zuverlässigste Methode erscheint uns die folgende, bei der auf die eigentliche statistische Berechnung verzichtet wird. Man geht von der experimentell bestimmten Differenz der Normalpotentiale der H-Elektrode und der D-Elektrode aus. Diese ist ein Maß für die Freie Energie der Reaktion:



Unter Zuhilfenahme der bekannten Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion



hat PURLEE⁹ einen Zahlenwert für die Gleichgewichtskonstante L bei 25°C berechnet:

$$[H_3O^+]^2 [D_2O]^3 / [D_3O^+]^2 [H_2O]^3 = L = 11,0. \quad (8)$$

Nun ist die Differenz der Nullpunktsenergien von H_2O und D_2O im Gaszustand aus spektroskopischen Daten sehr genau bekannt¹⁰, und man kann das Verhältnis der Zustandssummen ohne weiteres berechnen:

$$(Q_{D_2O}/Q_{H_2O})_g = 3,31 \cdot e^{1792/T}.$$

Die Multiplikation mit dem Dampfdruckverhältnis $P_{H_2O}/P_{D_2O} = 1,16$ (bei 25°C)¹¹ liefert einen auf Gleichgewichte in der flüssigen Phase anwendbaren Quotienten:

$$Q_{D_2O}/Q_{H_2O} = 3,31 \cdot e^{1836/T}.$$

Um den Faktor $(20/18)^{3/2} \cdot 2^{3/2} = 3,31$ zu erhalten, wird die Korrektur vollständig in den Exponentialfaktor geschoben. Eine Begründung dafür durch den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckverhältnisses besteht allerdings nicht, und so ist dieses Verfahren nur als Vereinfachung zu betrachten.

⁷ O. REITZ u. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **44**, 45 [1938], Diskussionsbemerkung.

⁸ M. FALK u. P. A. GIGUÈRE, Canad. J. Chem. **35**, 1195 [1957].

⁹ E. L. PURLEE, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 263 [1959]. Dort weitere Referenzen.

¹⁰ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York 1945, S. 282.

¹¹ R. L. COMBS, J. M. GOOGIN u. H. A. SMITH, J. Phys. Chem. **58**, 1000 [1954].

Bei Einsetzen des Wertes für Q_{D_2O}/Q_{H_2O} bei 25 °C in Gl. (8) erhält man ein Resultat für Q_{D_3O}/Q_{H_3O} (= 18 700) bei der gleichen Temperatur. Wenn man wiederum annimmt, daß der präexponentielle Faktor durch das Verhältnis der (Gaszustand-)Translations- und Rotations-Zustandssummen gegeben sein soll, dann erhält man die Temperaturfunktion:

$$Q_{D_3O}/Q_{H_3O} = 3,535 \cdot e^{2556/T}.$$

Dieses Resultat¹² wird für alle weiteren Berechnungen dieser Arbeit benutzt. Es liegt etwa in der Mitte zwischen den unter A. und B. erhaltenen Ergebnissen. Übrigens ist der Exponent 2556/T gerade etwas mehr als 10% kleiner als der aus der Abschätzung von REITZ und FÖRSTER erhaltene Exponent.

II. Berechnung der Grenzen für Q_{H^\pm}/Q_{D^\pm}

Die detaillierte Struktur des Übergangszustandes kann sich von Reaktion zu Reaktion stark ändern. Somit kommen beträchtliche Unterschiede in der Masse, den Trägheitsmomenten und vor allem in den Schwingungsfrequenzen vor, und es ist daher nicht möglich, einen allgemeingültigen Wert für Q_{H^\pm}/Q_{D^\pm} zu berechnen. Dennoch wird hier versucht, die Grenzen zu ermitteln, zwischen denen der Quotient Q_{H^\pm}/Q_{D^\pm} unter bestimmten Bedingungen liegen muß. Dabei soll die einzige Beschränkung in bezug auf die Struktur des Übergangszustandes die Annahme einer linearen oder nahezu linearen Anordnung von H₂O, H⁺ und dem angegriffenen Atom von S bilden.

Masse und räumliche Ausdehnung des Substrates und damit des Übergangszustandes sind gewöhnlich verhältnismäßig groß, so daß die Translations- und Rotations-Anteile der Zustandssummen bei der Isotopensubstitution wenig geändert werden. Wenn das Substrat das Molekulargewicht 100 besitzt, dann beträgt das Verhältnis der Translations-Anteile des Übergangszustandes $(119/122)^{1/2} = 0,965$. Schätzt man, daß das Verhältnis der Rotations-Anteile etwa doppelt so stark von 1 abweicht, dann gelangt man zu:

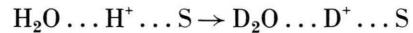
$$\frac{Q_{tr, H^\pm} Q_{rot, H^\pm}}{Q_{tr, D^\pm} Q_{rot, D^\pm}} = 0,90.$$

Mit diesem Wert wird der Einfachheit halber weitergerechnet. Es zeigt sich nämlich, daß in den Schwing-

¹² Streng genommen liefert diese Gleichung nur bei 25 °C einen exakten Wert. Doch sollte der Fehler nur unbedeutend sein, wenn man sich nicht übertrieben weit von dieser Temperatur entfernt.

gungsanteilen der Zustandssummen viel größere Unsicherheiten liegen.

Der Übergangszustand besteht aus $n_S + 4$ Atomen und besitzt daher $3(n_S + 4) - 6 = 3n_S + 6$ Freiheitsgrade der inneren Bewegungen. Nimmt man an, daß die Frequenzen der $3n_S - 6$ Schwingungs-Freiheitsgrade von S durch die Isotopensubstitution



nicht verändert werden, so sind nur noch 12 innere Freiheitsgrade des Übergangszustandes zu diskutieren. Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen läßt es sich leicht ableiten, um was für Bewegungen es sich dabei handelt. Es ist nur noch zu beachten, daß die verschiedenen Eigenschwingungen alle voneinander unabhängig sein müssen, d. h. daß keine durch Linearkombination von anderen der gleichen Liste entstanden sein dürfen.

Die 12 inneren Bewegungen des Übergangszustandes sind in Abb. 1 wiedergegeben. Im folgenden werden sie näher erläutert:

Nr. 1 ist die Überschreitung des Potentialmaximums, d. h. die Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate. Sie trägt nichts zur Zustandssumme des Übergangszustandes bei. (Sie entspricht einer antisymmetrischen Strettschwingung.)

Nr. 2 entspricht einer symmetrischen Strettschwingung, wenn H₂O und S gleiche Partikeln wären. Das Wasserstoffion überschreitet die Potentialschwelle nicht, da bei der Annäherung an S gleichzeitig der Abstand zu H₂O kleiner wird.

Nr. 3 u. 4 sind die seitlichen Schwingungen des übergehenden Protons oder Deuterons in Richtung der beiden Achsen senkrecht auf der Verbindungsgeraden von O und S.

Nr. 5 u. 6 können als antisymmetrische Deformationschwingungen bezeichnet werden. (Es handelt sich nicht um uneigentliche Schwingungen — Rotationen —, sofern nur S mehratomig ist.)

Nr. 7 ist die innere Rotation der H₂O-Gruppierung um die Verbindungsgeraden von O und S als Achse.

Nr. 8 Symmetrische H—O—H-Strettschwingung.

Nr. 9 Antisymmetrische H—O—H-Strettschwingung.

Nr. 10 Symmetrische Deformationsschwingung von H₂O.

Nr. 11 Wackelschwingung („wagging“).

Nr. 12 Verdrehungsschwingung („twisting“) der H₂O-Gruppierung.

Die Frequenz der Eigenschwingung Nr. 2 muß ziemlich klein sein, denn eine verhältnismäßig schwere Masse, die ganze H₂O...H⁺-Gruppierung, bewegt sich relativ zu S. In einem solchen Fall darf die klassische Zustandssumme für die Schwingung, $kT/hc\nu$, angewandt werden, und man erhält für den Beitrag dieses Frei-

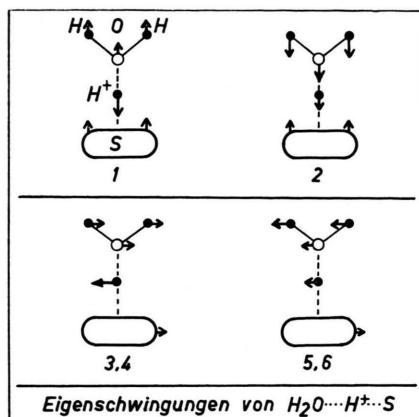


Abb. 1 a.

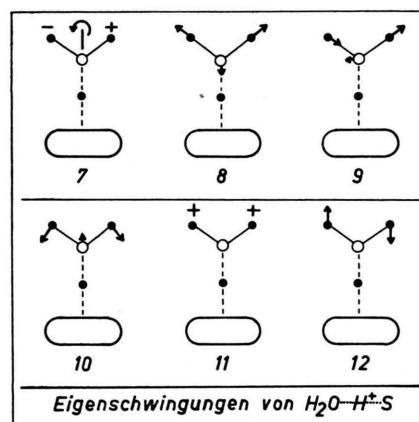


Abb. 1 b.

heitsgrades zum Isotopeneffekt: $(19/22)^{1/2} = 1/1,07$. Nimmt man andererseits an, daß die Rückstellkraft so hoch wie diejenige einer OH-Streckschwingung ist, dann muß die Nullpunktsenergie-Differenz der Schwingungen von $H_2O \dots H^+$ und von $D_2O \dots D^+$ relativ zu S berücksichtigt werden. Bei $25^\circ C$ ergibt sich in diesem Extremfall der Faktor $1/1,13$, der vom Resultat der Anwendung der klassischen Zustandssumme wenig abweicht. Man begeht also sicher keinen bedeutenden Fehler, wenn man mit dem Faktor $1/1,07$ rechnet. Ist die Wechselwirkung des Wasserstoffions mit S viel stärker als die Wechselwirkung mit H_2O , dann bewegt es sich in dieser Eigenschwingung des Übergangszustandes nur sehr wenig relativ zu S, und man erhält $(18/20)^{1/2} = 1/1,055$ als Beitrag zum Isotopeneffekt.

Die gleichen Faktoren, nämlich $1/1,07$ bzw. $1/1,055$ pro Freiheitsgrad, steuern die Eigenschwingungen Nr. 5 und 6 bei. Dort ist die Anwendung der klassischen Zustandssumme auf jeden Fall voll berechtigt, denn es

müssen auch die Kraftkonstanten dieser Biegungsschwingungen klein sein.

Für die Beiträge der Freiheitsgrade Nr. 3 und 4 kommt ein ziemlich breiter Wertebereich in Frage. Sind die Rückstellkräfte klein, dann darf wiederum mit der klassischen Zustandssumme gerechnet werden, was hier zum Resultat $1/V2$ pro Freiheitsgrad führt. Im anderen Extremfall kann die Rückstellkraft so groß wie der Maximalwert für eine tertiäre CH-Deformationsschwingung¹³ ($\nu = 1385 \text{ cm}^{-1}$) sein. Aus der Nullpunktsenergie-Differenz ergibt sich dann der Exponentialfaktor $e^{-568/T}$ für beide Freiheitsgrade zusammen. Bei besonders starker Hemmung der seitlichen Bewegung des Wasserstoffions durch die Summe der Kraftkonstanten für die CH- und die OH-Deformationsschwingungen, die nur in einem Übergangszustand besonders fester Struktur wirksam sein kann, erhält man den Faktor $e^{-748/T}$ für beide Freiheitsgrade zusammen.

Die innere Rotation der H_2O -Gruppierung im Übergangszustand wird hier als ungehemmt betrachtet. Sie trägt den Faktor $1/V2$ zum Isotopeneffekt bei.

Die Beiträge der Eigenschwingungen Nr. 8 – 12 lassen sich ebenfalls durch zwei Extremfälle eingrenzen. Entweder ist die H_2O -Gruppierung nur noch sehr schwach an H^+ gebunden und besitzt fast die gleichen Kraftkonstanten wie freies H_2O – oder sie ist sehr stark gebunden, so daß die ganze Einheit dem H_3O^+ -Ion stark ähnelt.

Im erstgenannten Fall erzeugen die Beiträge der Schwingungen Nr. 8 – 10 zusammen die gleiche Nullpunktsenergie-Differenz wie freies Wasser in der flüssigen Phase und damit den Exponentialfaktor $e^{-1836/T}$. Die Schwingungen Nr. 11 und 12 werden zu freien Rotationen oder genauer: Präzessionsbewegungen des H_2O -Dipols im Feld der Protonen- bzw. Deuteronenladung. Beide Freiheitsgrade zusammen liefern dann den Faktor $\frac{1}{2}$ an den Isotopeneffekt.

Für den zweiten Extremfall (H_3O^+ -Ähnlichkeit) ist eine Berechnung der Zustandssummen-Anteile hier nicht durchführbar, da keine guten Werte für die Nullpunktsenergie-Differenzen der Schwingungen Nr. 8 – 12 bekannt sind. Man weiß jedoch, daß die Frequenzen der OH-Streckschwingungen in H_3O^+ niedriger sind als in H_2O ^{8, 14}. So darf man anneh-

¹³ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1954, S. 213.

¹⁴ R. C. TAYLOR u. G. L. VIDALE, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5999 [1956].

men, daß in diesem Fall höhere Werte für $Q_{\text{H}}^{\neq}/Q_{\text{D}}^{\neq}$ resultieren als im erstgenannten Fall.

III. Der mögliche Wertebereich für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$

Zur Abschätzung der Grenzen des Bereiches der möglichen Werte für den kinetischen Isotopeneffekt werden nun die folgenden 4 Typen von Übergangszuständen betrachtet:

- Das übergehende Proton ist sowohl an H_2O als auch an S nur sehr schwach gebunden.
- Die Bindung von H^+ an H_2O ist im Übergangszustand erst wenig gelockert und die Bindung an S ist erst sehr wenig vorgebildet **.
- Die Bindung von H^+ an H_2O ist bereits sehr stark gelockert und die Bindung an S ist schon stark vorgebildet.
- Beide Bindungen des übergehenden Wasserstoffions sind sehr fest.

Im Fall a befindet sich die H_2O -Gruppierung im H_2O -Zustand und die seitlichen Schwingungen Nr. 3 und 4 besitzen niedrige Frequenzen. Man erhält:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,45 \cdot e^{720/T}.$$

Der Übergangszustand des Falles b ähnelt sehr dem Anfangszustand. In der Zustandssumme Q^{\neq} fällt jedoch der Beitrag der Nullpunktsenergie-Differenz einer OH-Streckschwingung weg. Der Isotopeneffekt läßt sich abschätzen unter Zuhilfenahme der in festem Hydroxonium-perchlorat beobachteten RAMAN-Frequenz¹⁴ ($\nu_1 = 3285 \text{ cm}^{-1}$):

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = e^{675,5/T}.$$

Dieser Fall b ist allerdings sehr unwahrscheinlich, denn gewöhnlich verlaufen Protonenübergänge unter Bildung oder Spaltung von OH-Bindungen viel schneller als solche unter Bildung oder Spaltung von CH-Bindungen. Der höchste Energieberg (Übergangszustand!) sollte also dann überschritten werden, wenn eine CH-Bindung gebildet oder gespalten wird.

Im Fall c befindet sich die H_2O -Gruppierung wiederum im H_2O -Zustand, aber die Schwingungen Nr. 3 und 4 werden vom Maximalwert der Kraftkonstante der CH-Deformation beherrscht:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,96 \cdot e^{152/T}.$$

** Damit ist gemeint, daß im Übergangszustand noch eine starke Wechselwirkung zwischen H^+ und H_2O besteht. Die Bindung ist allerdings schon so weit gelöst, daß die Summe aller auf H^+ einwirkenden Kraftkomponenten in Richtung

Für den Fall d ($\text{H}_2\text{O}\dots$ im H_3O^+ -Zustand, äußerst starke Hemmung der seitlichen H^+ -Schwingungen) ist eine Berechnung des Isotopeneffektes hier nicht möglich, weil die Frequenzen der Schwingungen Nr. 8 – 12 nicht hinreichend genau bekannt sind. Jedoch läßt sich eine Abschätzung eines Tiefstwertes für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$, der sicher nicht unterschritten werden kann, auf folgende Weise durchführen: Bei Bildung des Übergangszustandes fällt zunächst die Nullpunktsenergie einer OH-Streckschwingung weg. Die beiden entarteten Deformationsschwingungen von H_3O^+ werden zur zweifach entarteten seitlichen Schwingung des übergehenden H^+ . Neu hinzu kommen die Nullpunktsenergien der Schwingungen Nr. 11 und 12. Man nimmt nun an, daß sich diese gerade gegen die Nullpunktsenergien der beiden entarteten H_3O^+ -Deformationsschwingungen weghaben. (Tatsächlich sollten die Nullpunktsenergien von Nr. 11 und 12 eher kleiner sein.) Bei Multiplikation von $Q_{\text{D}30}/Q_{\text{H}30}$ mit dem Produkt der Beiträge der Freiheitsgrade Nr. 8 – 12 bleibt dann der Faktor $3,535 \cdot e^{676/T}$ übrig. Folglich wird

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,80 \cdot e^{-72/T}.$$

Der hier in Rechnung gesetzte Extremfall der seitlichen Hemmung der Bewegung von H^+ durch die Summe der Maximalwerte der OH- und der CH-Deformationskraftkonstante bildet eine stark übertriebene Annahme, die praktisch kaum jemals realisiert sein dürfte. Schreibt man den Schwingungen Nr. 3 und 4 nur um 10% kleinere Frequenzen zu, dann fällt bereits der negative Exponent weg, und man erhält:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,80.$$

Numerische Resultate für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ bei verschiedenen Temperaturen in den diskutierten 4 Fällen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Temp. in °C	Fall a	Fall b	Fall c	Fall d
25	5,05	(9,6)	1,60	(1,42) (1,80)
35	4,6	(9,0)	1,57	(1,43) (1,80)
50	4,2	(8,1)	1,54	(1,44) (1,80)
70			1,50	(1,80)
85			1,47	(1,80)

Tab. 1. Berechnete Werte für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ohne Tunnel-Korrektur.

der Verbindungslinie von H_2O und S verschwindet, wobei jedoch senkrecht dazu noch bedeutende Kräfte wirksam sein können.

Reaktion	Kinetik $v =$	Temperatur in °C	k_H/k_D
Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoësäure (HA) in Wasser ¹⁹	$k_H \cdot [A^-] \cdot [H_3O^+]$	50	1,76 ($\pm 0,10$)
Decarboxylierung von p-Aminobenzoësäure (HA) in Wasser ²⁰	$k_H \cdot [HA] \cdot [H_3O^+]$	85	1,7 ($\pm 0,2$)
Zersetzung von Diphenyldiazomethan in Alkohol-Wasser ²¹	$k_H \cdot [Dm] \cdot [H_3O^+]$	30	ca. 2,5
Substitution von T durch H in o-T-p-Kresol (Erster Teilschritt) in Wasser ²²	$k_H \cdot [ArT] \cdot [H_3O^+]$	25	3,6–4,3
Keton-Bildung aus dem Enolat-Ion des Methylacetylectons in Wasser ²³	$k_H \cdot [E^-] \cdot [H_3O^+]$	25	ca. 1,1
Bildung von Nitroäthan aus dem Anion der aci-Form in Wasser ²⁴	$k_H \cdot [A^-] \cdot [H_3O^+]$	5	ca. 1,0

Tab. 2. Gemessene kinetische Isotopeneffekte.

IV. Der Einfluß des Tunneleffektes

Auf Grund der Unschärferelation besteht noch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Partikel einen Potentialwall durchdringt, ohne die zur Überwindung des Gipfels notwendige Energie zu besitzen. Die Häufigkeit dieses Tunneleffektes läßt sich quantenmechanisch berechnen¹⁵. BELL, FENDLEY und HULETT¹⁶ haben ein experimentelles Beispiel für die Wirksamkeit des Tunneleffektes bei einer Protonenübertragungsreaktion gefunden. Bei anderen derartigen Reaktionen hat man selbst durch sehr eingehende Untersuchungen keine Evidenz für den Tunneleffekt erhalten können¹⁷. Offenbar ist in manchen Fällen der Potentialwall nicht dünn genug. Trotzdem sollte bei allen Protonen- oder Deuteronen-Übertragungen die Möglichkeit eines Tunneleffektes beachtet werden. Nach BELL beträgt die Tunneleffekt-Korrektur der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante¹⁵:

$$\lambda_t = 1 + \frac{u_t^2}{24} + \frac{7 u_t^4}{5760} \quad (\text{sofern } u_t < 2\pi),$$

$$u_t = h V_0^{1/2} / k T \pi a (2m)^{1/2}. \quad (10)$$

Darin bedeuten V_0 die Höhe und $2a$ die Dicke des Potentialwalles, der als parabelförmig betrachtet

wird. Für $E = N_L V_0 = 20$ kcal und $2a = 2$ Å ergibt sich bei 50 °C:

$$(\lambda_t)_H = 1,50 \quad \text{und} \quad (\lambda_t)_D = 1,23.$$

k_H/k_D ist dann um den Faktor $(\lambda_t)_H/(\lambda_t)_D = 1,22$ größer. Bei einer Dicke des Walles von $2a = 3$ Å erhält man nur noch $1,19/1,09 = 1,09$ für diesen Zusatzfaktor¹⁸. Andererseits kann der Tunneleffekt unter Umständen recht beträchtlich sein – nämlich dann, wenn der Potentialwall wesentlich dünner als 2 Å ist.

Von den diskutierten 4 Möglichkeiten für die Bindungsverhältnisse im Übergangszustand muß man nur im Fall d unbedingt mit einem sehr bedeutenden Tunneleffekt rechnen, da dort die $H_2O - H^+$ - und die $S - H^+$ -Bindung im Übergangszustand nur wenig verlängert sein können. Der beim Überschreiten des Potentialberges durch das Wasserstoffion zurückzulegende Weg muß dann ziemlich kurz sein. Demzufolge wird k_H/k_D für den Fall d durch den Einfluß des Tunneleffektes viel größer als der aus den Zustandssummen berechnete Wert.

In den Fällen a–c ist die Frage offen, ob bedeutende Tunneleffekte vorkommen oder nicht. Da man über die minimalen Dicken von Potentialwällen

¹⁵ R. P. BELL, The Proton in Chemistry, Cornell University press, Ithaca, N. Y. 1959, S. 205–210. Trans. Faraday Soc. **55**, 1 [1959]. Dort weitere Referenzen.

¹⁶ R. P. BELL, J. A. FENDLEY u. J. R. HULETT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **235**, 453 [1956]. — J. R. HULETT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **251**, 274 [1959]; J. chem. Soc. **1960**, 468.

¹⁷ R. P. BELL u. E. F. CALDIN, Trans. Faraday Soc. **47**, 50 [1951]. — J. B. AINSCOUGH u. E. F. CALDIN, J. Chem. Soc. **1960**, 2407. — E. F. CALDIN u. R. A. JACKSON, J. Chem. Soc. **1960**, 2411, 2413.

¹⁸ Der Einfluß des etwas höheren Potentialwalles (tiefer Nullpunktenergie) für den D^+ -Übergang ist hier nicht be-

rücksichtigt. Er wird allerdings durch den Einfluß der etwas größeren Walldicke zum Teil aufgehoben.

¹⁹ A. V. WILLI, Z. Naturforschg. **13a**, 997 [1958].

²⁰ A. V. WILLI, Z. physik. Chem., Neue Folge (im Druck).

²¹ J. D. ROBERTS u. W. WATANABE, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4869 [1950].

²² V. GOLD, R. W. LAMBERT u. D. P. N. SATCHELL, J. Chem. Soc. **1960**, 2461.

²³ F. A. LONG u. D. WATSON, J. Chem. Soc. **1958**, 2019.

²⁴ S. H. MARON u. V. K. LA MER, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 692 [1939].

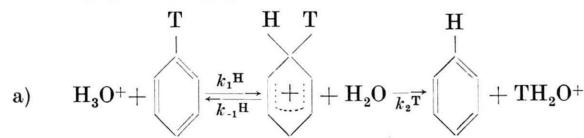
nichts aussagen kann, muß man auch auf die Angabe einer praktisch sinnvollen oberen Grenze für den gesamten Isotopeneffekt verzichten. Die für den Fall c ohne Berücksichtigung des Tunneleffektes berechnete untere Grenze der k_H/k_D -Werte darf jedoch beibehalten werden.

V. Experimentelle Beispiele

Tab. 2 enthält die wenigen bis heute bekannten Beispiele, in denen kinetische Isotopeneffekte auf säurekatalytische Reaktionen mit geschwindigkeitsbestimmender H^+ -Übertragung gemessen worden sind.

Für die säurekatalytische Zersetzung von Diphenyl-diazomethan haben ROBERTS und WATANABE²¹ bei Ersatz von 38% des beweglichen H durch D einen Isotopeneffekt von 1,45 gefunden. Die lineare Extrapolation auf 100% Substitution ergibt $k_H/k_D = 2,5$.

Der aromatische H-Isotopenaustausch ist eine zweistufige Reaktion, die über eine instabile Zwischenstufe verläuft, in der das eintretende und das austretende H-Isotop gleichartig gebunden sind^{25, 26}:



Für die Brutto-Geschwindigkeitskonstante gilt:

$$k = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) . \quad (11)$$

Uns interessiert hier der Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeitskonstante k_1 der eigentlichen Wasserstoffionen-Übertragung. Es müssen daher die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen a, b und c miteinander verglichen werden.



Bei Vernachlässigung sekundärer Isotopeneffekte erhält man²⁶:

$$\frac{k_a}{k_c} = \frac{1 + (k_{-1}H/k_2D)}{1 + (k_{-1}H/k_2T)} = \frac{1+x}{1+x^{1,442}}, \quad (12)$$

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{k_1H}{k_1D} \cdot \frac{1 + (k_{-1}D/k_2T)}{1 + (k_{-1}H/k_2T)} = \frac{k_1H}{k_1D} \cdot \frac{1 + x^{0,442}}{1 + x^{1,442}}. \quad (13)$$

Die zweite Umformung in (12) und (13) gründet sich auf den von SWAIN²⁷ abgeleiteten Zusammenhang zwischen D- und T-Isotopeneffekten bei der Abspaltung von Wasserstoffionen:

$$k^{(H)}/k^{(T)} = (k^{(H)}/k^{(D)})^{1,442}. \quad (14)$$

²⁵ A. J. KRESGE u. Y. CHIANG, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5509 [1959].

²⁶ L. MELANDER u. S. OLSSON, Acta Chem. Scand. **10**, 879 [1956].

Gl. (14) gilt streng, wenn diese Isotopeneffekte nur durch Nullpunktsenergie-Differenzen zustande kommen. Doch sollte der Fehler immer noch unbedeutend sein, wenn neben einem schwachen Tunneleffekt der Nullpunktsenergie-Isotopeneffekt noch den Hauptanteil des gesamten Isotopeneffektes bildet.

Aus den experimentellen Daten von GOLD, LAMBERT und SATCHELL²²: $k_a/k_c = 0,40$, $k_a/k_b = 0,62$ ergibt sich mit Hilfe von (12) und (13): $x = 9,1$ und $k_1^H/k_1^D = 4,3$. Leider ist das auf diese Art berechnete x mit einem viel größeren Fehler behaftet als der Ausgangswert k_a/k_c . Der x -Wert, der der ganzen Nullpunktsenergie-Differenz einer CH-Streckschwingung ($\nu_H = 2900 \text{ cm}^{-1}$) entspricht, beträgt nur 7,75. Daraus erhält man mit Hilfe von Gl. (13): $k_1^H/k_1^D = 3,6$.

VI. Schlußfolgerungen

Vier von den sechs Beispielen der Tab. 2 zeigen Werte für k_H/k_D , die zwischen den Resultaten der Berechnungen für die Fälle a und c liegen. In den beiden Decarboxylierungsreaktionen befinden sich die experimentellen Isotopeneffekte nahe bei der durch Fall c gegebenen unteren Grenze. Anscheinend sind hier die Tunneleffekte so klein, daß sie sich im Isotopeneffekt kaum noch bemerkbar machen. Das ist theoretisch möglich, wenn das Wasserstoffion beim Überschreiten des Potentialberges einen ziemlich langen Weg zurücklegen muß. Die auffallend geringe sterische Hinderung der allgemeinen Säurekatalyse der Decarboxylierung von 4-Aminosalicylat-Ion mit 2,6-Lutidinium-Ion als Protonendonator²⁸ steht damit in Einklang. Offenbar muß das Lutidinium-Ion gar nicht sehr nahe an das Aminosalicylat-Ion heranrücken, damit die H^+ -Übertragung stattfinden kann. Man weiß allerdings nicht, wie weit man diese Schlußfolgerung auf das Verhalten des H_3O^+ -Ions übertragen darf.

In zwei Beispielen liegen die experimentellen k_H/k_D -Werte nahe bei 1, obgleich bei den betreffenden Reaktionen die H^+ -Übertragung sicher im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt abläuft. Es besteht dort also keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Wie erwähnt beruhen die Berechnungen auf der Annahme eines linearen Übergangszustandes. Ein nichtlinearer Übergangszustand muß ganz andere Eigenschwingungen besitzen, und die Bewegung in Richtung der Reaktionskoordinate kann dann nicht mehr einer OH-Streckschwingung des Anfangszustan-

²⁷ C. G. SWAIN, E. C. STIVERS, J. F. REUWER u. L. J. SCHAAD, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5888 [1958].

²⁸ A. V. WILLI, Trans. Faraday Soc. **55**, 433 [1959].

des entsprechen. In einem solchen Fall können die Frequenzen der Schwingungen orthogonal zur Reaktionskoordinate viel höhere Werte annehmen (höher als Deformationsfrequenzen), so daß unter Umständen mit sehr hohen Nullpunktsenergien im Übergangszustand und folglich mit sehr kleinen Isotopeneffekten zu rechnen ist.

Vermutlich darf man im Normalfall annehmen, daß der Übergangszustand eine lineare Struktur besitzt. Abweichungen von der Linearität mögen verschiedene Ursachen haben: zum Beispiel eine

sterische Hinderung besonderer Art oder vielleicht auch die Bildung einer weiteren H-Brücke zwischen H_3O^+ und S über Atome, die an der eigentlichen H^+ -Übertragungsreaktion nicht direkt beteiligt sind (Ringförmiger Übergangszustand).

Der Autor möchte hier Herrn Professor R. P. BELL, F. R. S. (Oxford), für den Hinweis auf den Tunnel-Effekt seinen Dank aussprechen. Ebenso sei den Herren Dr. R. E. ROBERTSON und Dr. J. A. LLEWELLYN vom National Research Council of Canada, Ottawa, für einige wertvolle Hinweise auf Literaturstellen und für die freundliche Überlassung von Photokopien bestens gedankt.

Über Ultrarotempfänger auf der Basis von Phosphoren

Von R. GROTH

Aus dem Laboratorium Aachen der Philips Zentrallaboratorium GmbH

(Z. Naturforsch. 16 a, 169—172 [1961]; eingegangen am 23. November 1960)

Es wird ein Ultrarotempfänger vorgeschlagen, der auf der Stimulierung UR-empfindlicher Phosphore beruht. Das Prinzip eines solchen Empfängers wird erläutert, und es werden experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, die an einem $\text{SrS}-\text{Ce}-\text{Sm}$ -Phosphor gewonnen wurden, mit dem bei Wellenlängen um 1μ eine Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-11}$ Watt erreicht wurde.

In der Entwicklung von Ultrarotempfängern sind in den letzten beiden Jahrzehnten große Fortschritte erzielt worden. Einmal wurden die thermischen Empfänger weiter verbessert, zum anderen wurden lichtelektrische Empfänger hoher Empfindlichkeit entwickelt, wie z. B. die PbS- und InSb-Zellen und die Störstellenphotoleiter auf der Basis von Germanium und Silicium¹.

Grundsätzlich sind auch mit ultrarotempfindlichen Phosphoren leistungsfähige Empfänger möglich. Wenn z. B. in einem solchen Phosphor pro einfallendes UR-Quant ein strahlender Rekombinationsprozeß ausgelöst werden kann und die vom Phosphor emittierten Lichtquanten mit einem Photomultiplier gemessen werden, dann hat ein solcher Empfänger eine hohe Empfindlichkeit, die letzten Endes durch die Rauschvorgänge im Photomultiplier begrenzt wird. Legt man als Abschätzung für den Photomultiplier eine Grenzempfindlichkeit von 100 Quanten/sec (Signal/Rauschverhältnis 1 : 1) zugrunde, dann ergibt sich z. B. für UR-Quanten von 0,2 eV eine Nachweisgrenze von $4 \cdot 10^{-18}$ Watt. Dieser Wert liegt um mehrere Zehnerpotenzen über der Empfindlichkeit der Thermo- und lichtelektrischen Empfänger (10^{-10} bis 10^{-11} Watt). Er ist zwar grundsätzlich

nicht erreichbar, weil er ebenfalls um Zehnerpotenzen über der natürlichen Grenze liegt, die jedem Empfänger durch die Temperaturstrahlung der Umgebung gesetzt sind². Die Abschätzung zeigt jedoch, daß diese Grenze auch dann noch erreicht werden kann, wenn die Quantenausbeute bereits wesentlich kleiner als 1 ist.

I. Meßverfahren

Das Prinzip eines solchen UR-Empfängers ist in Abb. 1 dargestellt. Der folgenden Betrachtung wird das KLASENS-SCHÖNSCHE Phosphormodell zugrunde gelegt.

Ein Isolator mit dem Bandabstand E enthalte durch Dotierung zwei Störstellenniveaus, Aktivatoren A im Abstand ε_A vom oberen Rand des Valenzbandes und Traps T im Abstand ε_T vom unteren Rand des Leitungsbandes. Der Phosphor befindet sich auf so niedriger Temperatur, daß thermische Anregungsprozesse dieser Störstellen vernachlässigt werden können. Füllt man die Traps durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband bzw. den besetzten Aktivatoren und strahlt dann Ultrarot der Energie $h\nu_1$ ein, so können Elektronen optisch

¹ A. R. LAUFER u. a., Proc. Inst. Radio Engrs. 46, 1415 [1959].

² R. L. PETRITZ, Proc. Inst. Radio Engrs. 46, 1458 [1959].