

Der Mechanismus der Ionisation des Wassers und seine Beziehung zum Mechanismus der allgemeinen Säure—Basenkatalyse der Glucose-Mutarotation

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. Mai 1967)

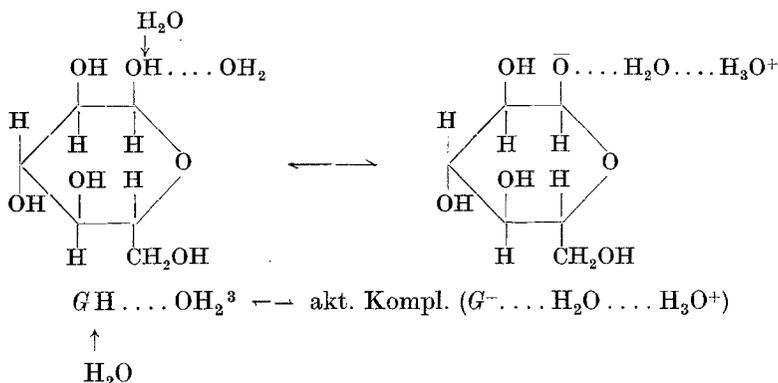
Die Aktivierungsentropie der Ionisation des Wassers wird aus den Aktivierungsentropien der Wasserkatalyse und Hydroxidionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ermittelt. Die Berechnung der einzelnen „Richtungsentropien“ des Hydroniumions und des Hydroxidions beruht auf der Interpretation der Wasserstoffionkatalyse der Glucose-Mutarotation durch den Verfasser. Mit Hilfe der *Eyringschen* Gleichung werden die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsenthalpie der Wasserionisation und die Aktivierungsenthalpie der Reaktion des Hydroniumions mit dem Hydroxidion berechnet.

The activation entropy of the ionisation of water is determined by the activation entropies of the catalysis of the mutarotation of α -glucose by water and by hydroxide ion. The calculation of the single "entropies of direction" of hydrogenion and hydroxide ion is based on the interpretation of the hydrogenion catalysis of the mutarotation of α -glucose by the author. The free activation enthalpy and the enthalpy of the ionisation of water and the activation enthalpy of the reaction of hydrogenion with hydroxideion are calculated by *Eyrings* equation.

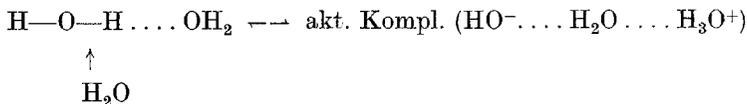
Die Aufklärung der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose durch *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*¹ brachte

¹ *Hermann Schmid*, I.: Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); II. und III.: Mh. Chem. **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, IV.: Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); V. bis IX.: Mh. Chem. **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010 (1965); X. und XI.: Mh. Chem. **97**, 168, 866 (1966); Z. Naturforsch. **21 b**, 1009 (1966). *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **90**, 351 (1966). *Hermann Schmid*, *G. Bauer* und *G. Prähauser*, XII.: Mh. Chem. **98**, 165 (1967).

nicht nur einen wesentlich neuen Einblick in den Mechanismus der Säurekatalysen, sondern erschloß auch den Mechanismus der Ionisation von Säuren. Da sich Wasser als amphotere Substanz nicht nur wie eine schwache Base, sondern auch wie eine schwache Säure verhält, können die Ergebnisse der Kinetik der Glucose-Mutarotation auch auf die Ionisation des Wassers angewendet werden. Nach unseren Untersuchungen der Säurekatalysen der Glucose-Mutarotation geht der Säureionisation die Anlagerung des Lösungsmittels voraus². Glucose gibt als schwache Säure unter Wasserstoffbrückenbindung zunächst ein Hydrolyseprodukt, das mit dem Lösungsmittel Wasser zum ionisierten aktivierten Komplex reagiert.



In Analogie zu diesem Aktivierungsvorgang steht der Aktivierungsprozeß der Ionisation des Wassers.



Für die Wasser- und Hydroxidion-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose wurden folgende Aktivierungsentropien gefunden:

$$\begin{array}{l} G\text{H} \dots \text{OH}_2 = \text{akt. Kompl. } (G^- \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+) \\ \uparrow \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \quad \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^{*1\text{V}} = -24,9 \pm 0,4 \text{ Cl} \quad (1)$$

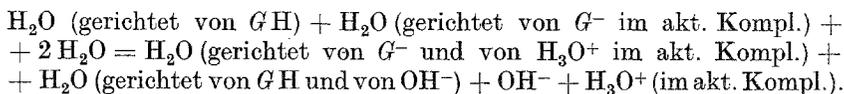
$$\begin{array}{l} G\text{H} \dots \text{OH}_2 \dots \text{OH}^- = \text{akt. Kompl. } (G^- \dots \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \quad \Delta S_{\text{OH}^-}^{*1\text{VI}} = +11,8 \pm 1,1 \text{ Cl} \quad (2)$$

² Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. **97**, 170 (1966), eingegangen 6. Dez. 1965. E. A. Moelwyn-Hughes äußerte in seinem Vortrag am 21. April 1966 an der Technischen Hochschule in Wien die gleiche Anschauung, daß der Ionisation schwacher Säuren die Hydrolyse vorausgeht.

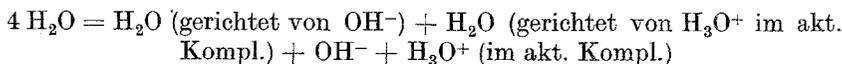
³ GH ist das Symbol für α -Glucose.

$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^*$ ist negativ, da die Ionen des aktivierten Komplexes G^- und H_3O^+ den Lösungsmitteldipol H_2O in Richtung der Kraftlinien des elektrischen Feldes auszurichten trachten. $\Delta S_{\text{OH}^-}^*$ ist hingegen positiv, da die richtende Wirkung des verschwindenden Hydroxidions (und der α -Glucose) größer ist als die des entstehenden Glucosations.

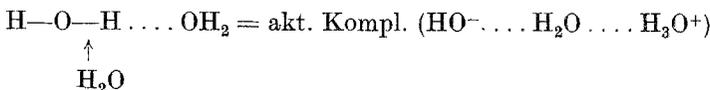
Durch Subtraktion der Gl. (2) von Gl. (1) erhält man:



Weitere Umformung ergibt:



Unter der noch zu beweisenden Annahme, daß die OH^- -Ionen im aktivierten und nicht aktivierten Zustand den gleichen Richtungseffekt auf die Wassermoleküle ausüben, kann die letzte Gleichung in die folgende



transformiert werden. Da diese Gleichung der Aktivierung der Ionisation des Wassers aus der Differenz der Gl. (1) und (2) resultiert, ist die Aktivierungsentropie der Ionisation des Wassers für das Temperaturintervall 15 bis 25° C⁴.

$$\Delta S^* = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^* - \Delta S_{\text{OH}^-}^* = -24,9 - 11,8 = -36,7 \text{ Cl.}$$

Das Fehlerintervall ergibt sich nach Seite 2102 zu:

$$f = \sqrt{(0,4)^3 + (1,1)^2} = \pm 1,17,$$

daher ist für das Temperaturintervall 15 bis 25° C

$$\Delta S^* = -36,7 \pm 1,17 \text{ Cl.}$$

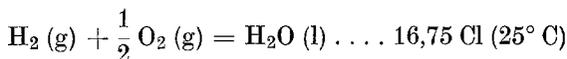
ΔS^* ist stark negativ, da die Ionen des aktivierten Komplexes der Wasserionisation OH^- und H_3O^+ auf den Lösungsmitteldipol H_2O besonders stark richtend wirken. Die Gültigkeit der der Berechnung zugrunde liegenden Annahme, daß die Ionen im aktivierten und nicht aktivierten Zustand den gleichen Richtungseffekt auf die Lösungsmitteldipole ausüben, ist schon aus dem Befunde ersichtlich, daß die Glucosation-

⁴ Da die Aktivierungsentropien in dem untersuchten Temperaturbereiche wenig temperaturabhängig sind, kann ΔS^* der Temperatur von 25° C zugeordnet werden.

katalyse der Mutarotation der α -Glucose ohne Aktivierungsentropie verläuft.^{1 VI}



Weiters ergibt die Berechnung der Entropieänderung der Reaktion $2 H_2O (l) = H_3O^+ + OH^-$ für $25^\circ C$ aus den Bildungsentropien⁵ für Wasser



und für Hydroxidion

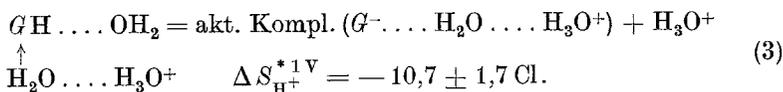


wobei die molaren Entropien für Wasserstoff und Sauerstoff und die Entropie des Hydroniumions Null gesetzt werden,

$$\Delta S = - 35,99 \text{ Cl } ^6,$$

also einen mit ΔS^{*4} innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Wert.

Die Interpretation der Wasserstoffionkatalyse^{1 II, III} der Glucose-Mutarotation von *Hermann Schmid* erlaubt die Berechnung der einzelnen Richtungsentropien der Ionen. Nach dieser Darlegung ist die Wasserstoffionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose nichts anderes als eine Wasserkatalyse, wobei der am aktivierten Komplex beteiligte Lösungsmitteldipol H_2O durch das als Katalysator zugefügte Hydroniumion bereits vorgerichtet ist.



Die Differenz der Gl. (1) und (3) ergibt



⁵ Siehe z. B. *Ulrich-Jost* „Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie“, S. 450, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966.

⁶ Die Umrechnung der Entropieänderungen von H^+ auf H_3O^+ aus den Tabellen von *Ulrich-Jost*⁵ kann auch in nachstehender Weise erfolgen:

- a) $H^+ (aq) + H_2O (l) = H_3O^+ (aq) \quad \Delta S^\circ = - \Delta S_{H_2O}^\circ = - 16,75 \text{ Cl}$
 b) $\frac{1}{2} O_2 (g) + H_2 (g) = OH^- (aq) + H^+ (aq) \quad \Delta S_{OH^-}^\circ = - 2,49 \text{ Cl}$
 c) $\frac{1}{2} O_2 (g) + H_2 (g) = H_2O (l) \quad \Delta S_{H_2O}^\circ = + 16,75 \text{ Cl}$
 b) — c) + a) ergibt $2H_2O (l) = OH^- + H_3O^+ \quad \Delta S = - 35,99 \text{ Cl.}$

daher ist $s_{\text{H}_3\text{O}^+} = -24,9 + 10,7 = -14,2 \text{ Cl (25}^\circ \text{ C)}$

und $s_{\text{OH}^-} = \Delta S^* - s_{\text{H}_3\text{O}^+} = \Delta S_{\text{H}}^* - \Delta S_{\text{OH}}^* = -22,5 \text{ Cl (25}^\circ \text{ C)}^7$

und unter Berücksichtigung des Fehlerintervalls:

$$s_{\text{H}_3\text{O}^+} = -14,2 \pm 1,75 \text{ Cl (25}^\circ \text{ C)}$$

$$s_{\text{OH}^-} = -22,5 \pm 2,03 \text{ Cl (25}^\circ \text{ C)}.$$

Das Ionenprodukt des Wassers ist bei 25° C^8 $1,008 \cdot 10^{-14}$, daraus errechnet sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2 \text{ H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ für 25° C zu

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{55,56^2} = 3,2654 \cdot 10^{-18}.$$

Da der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des Hydroniumions mit dem Hydroxidion nach *Eigen*⁹ bei 25° C $k_1 = (1,4 \pm 0,2) 10^{11}$ je Sekunde ist, ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstante K der Geschwindigkeitskoeffizient der Ionisation des Wassers für 25° C zu $k_2 = (4,57 \pm 0,65) 10^{-7}$ je Sekunde.

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* der Wasserionisation errechnet sich aus der *Eyringschen* Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= 2,3026 RT \left(\log \frac{kT}{h} - \log k_2 \right)^{10} \\ &= 26102 \text{ cal} \end{aligned}$$

und die Aktivierungsenthalpie ΔH^*

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^* = 26102 - 10942 = 15160 \text{ cal.}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* setzt sich also aus zwei kommen-surablen Größen $\Delta H^* = 15 \text{ kcal}$ und $-T \Delta S^* = 11 \text{ kcal}$ zusammen. Das Fehlerintervall wird mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung erhalten. Der Fehler eines Ergebnisses E , das aus einer Reihe von Meßwerten x_i mit den dazugehörigen Fehlern $(f_x)_i$ durch beliebige Rechenoperationen gewonnen wurde, ergibt sich aus der Gleichung:

⁷ Die richtende Wirkung der Wassermoleküle auf einander kann gegenüber dem Richtungseffekt des Hydroxidions vernachlässigt werden.

⁸ Siehe Anmerkung 5, S. 180.

⁹ *M. Eigen* und *L. De Maeyer*, *Z. Elektrochem.* **59**, 986 (1955); *M. Eigen*, *Z. Elektrochem.* **64**, 122 (1960).

¹⁰ $k = \text{Boltzmannsche Konstante}$, $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$.

$$f_E = \sqrt{\sum (f_x)_i^2 \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)^2}^{11}$$

$$f_{\Delta G^*} = \frac{RT}{k_2} f_{k_2}$$

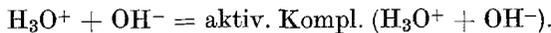
$$f_{\Delta H^*} = \sqrt{f_{\Delta G^*}^2 + (f_{\Delta S^*_{H_2O}}^2 + f_{\Delta S^*_{OH^-}}^2) T^2}$$

Mit Berücksichtigung des Fehlerintervalls erhalten wir

$$\Delta G^* = 26\,102 \pm 84 \text{ cal}$$

$$\Delta H^* = 15\,160 \pm 310 \text{ cal.}$$

ΔH^* ist um 1800 ± 310 cal höher als die Enthalpieänderung der Ionisation des Wassers ΔH_w^{12} . Der die Ionisationsenthalpie übersteigende Betrag von ΔH^* ist genauer aus der Gegenreaktion, also der Reaktion des Hydroniumions mit dem Hydroxidion, zu berechnen.



Da die Entropien der Ionen im aktivierten Komplex denen der freien Ionen gleichzusetzen sind, ist die Aktivierungsentropie des Umsatzes des Hydroniumions mit dem Hydroxidion Null. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^* ist somit gleich der Aktivierungsenthalpie ΔH_1^*

$$\Delta G_1^* = \Delta H_1^* = 2,3026 RT \left(\log \frac{kT}{h} - \log k_1 \right)^{10}$$

Es ergibt sich $\Delta H_1^* = 2247 \pm 85$ cal.

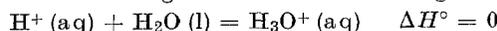
ΔH_1^* ist die Aktivierungsenthalpie, die notwendig ist, Hydroniumion und Hydroxidion einander so nahe zu bringen, daß sie den aktivierten Komplex bilden.

Da das Enthalpieniveau des Wassers um die Enthalpie der Wasserionisation niedriger liegt als das Enthalpieniveau der Ausgangsionen H_3O^+ und OH^- , ist die Aktivierungsenthalpie der Wasserionisation

$$\Delta H^* = 13\,360 + 2247 = 15\,607 \text{ cal.}$$

¹¹ Siehe *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Z. Naturforsch. **21 b**, 1010 (1966).

¹² Die Umrechnung der Enthalpieänderungen von H^+ auf H_3O^+ aus den Tabellen von *Ulrich-Jost*⁵ erfolgt mit Hilfe der Gleichung



$$\Delta H_{H^+}^\circ = 0, \Delta H_{H_2O}^\circ = -68,35 \text{ kcal, daher } \Delta H_{H_3O^+}^\circ = -68,35 \text{ kcal.}$$

Für die Reaktion $2H_2O (l) = H_3O^+ (aq) + OH^- (aq)$

erhalten wir daher mit $\Delta H_{OH^-}^\circ = -54,99$ kcal

$$\Delta H_w = +13,36 \text{ kcal.}$$

Die *Eyringsche* Gleichung für 25° C und 35° C ergibt für die Reaktion des Hydroniumions mit dem Hydroxidion einen Temperaturkoeffizienten des Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 von 1,17; dieser Temperaturkoeffizient ist also diffusionsbedingt, was in Übereinstimmung mit dem niedrigen ΔH_1^* steht. Für die Ionisation des Wassers ist er hingegen wesentlich höher, nämlich 2,43, entspricht also dem Temperaturkoeffizienten eines chemischen Umsatzes zweier Reaktionspartner.

Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des elektronischen Rechenautomaten Ime, der dem Verfasser vom österreichischen Forschungsrat in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde.