

## Die Wasserstoffbrückenbildung als primärer Elementarvorgang bei der Ionisation schwacher Säuren und bei Säure—Basen-Katalysen in wäßriger Lösung<sup>1</sup>

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Mai 1968)

Der primäre Elementarvorgang der Ionisierung schwacher Säuren wurde (auf Grund der Interpretation der Säure—Basen-Katalysen der Glucose-Mutarotation durch den Verfasser) als die exotherme Wasserstoffbrückenbildung der Säure mit dem polaren Lösungsmittel erkannt. Der sekundäre Vorgang ist der endotherme totale Übergang des Protons an das Lösungsmittel. Es wurden die thermodynamischen Größen der beiden Elementarreaktionen für die Ionisierung verschiedener schwacher Säuren in wäßriger Lösung ermittelt und damit ein Beitrag zu der vom Verfasser propagierten „Thermodynamik der Zwischenreaktionen“ geliefert. Die Wasserstoffbrückenbildung bei den allgemeinen Säure—Basen-Katalysen der Glucose-Mutarotation wird im Hinblick auf den Mechanismus der Ionisierung schwacher Säuren erläutert. Weiters werden die Grenzen der Gültigkeit der Brönsted-schen Gleichung für die Säure—Basen-Katalyse der Glucose-Mutarotation aufgezeigt.

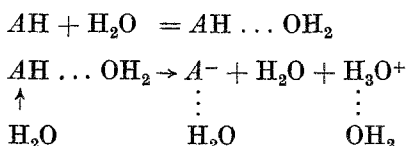
The mechanism of the ionisation of weak acids was elucidated according to the interpretation of the acid—base-catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose by the author. The primary elementary reaction of the ionisation of weak acids is the exothermic formation of the hydrogen bridge of the acid with the polar solvent. The secondary reaction is the endothermic total transfer of the proton to the solvent. The thermodynamic values of both elementary reactions were determined for the ionisation

---

<sup>1</sup> Originalmitteilung bei der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Augsburg am 25. Mai 1968.

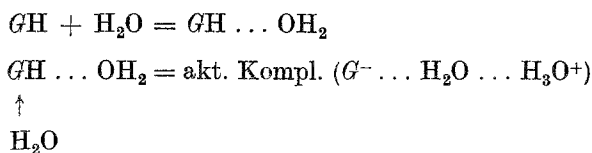
of different weak acids in aqueous solution and in this way a contribution was made to the thermodynamics of intermediate reactions which was propagated by the author. The formation of hydrogen bridge at the acid—base-catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose is discussed from the point of view of the mechanism of ionisation of weak acids. Furthermore the limits of the validity of the *Brönsted* equation for the acid—base-catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose were demonstrated.

Die Theorie des Verfassers über den Mechanismus der Säure—Basen-Katalysen der Glucosemutarotation<sup>2</sup> führte zu der Erkenntnis, daß die Ionisation schwacher Säuren in folgenden Elementarreaktionen vor sich geht:



Die primäre Elementarreaktion ist die Wasserstoffbrückenbildung zwischen der schwachen Säure  $AH$  und dem Lösungsmittel Wasser, die sekundäre Elementarreaktion ist der totale Übergang des Protons zum Wassermolekül beim Zusammenstoß des Primärprodukts mit einem Lösungsmittelmolekül.

Der Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose ist analog diesem Mechanismus:



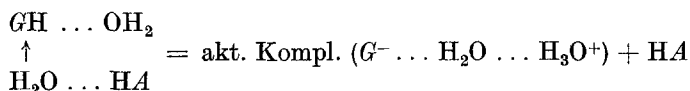
$GH$  ist dabei die  $\alpha$ -Glucose,  $H$  von  $GH$  ist das Wasserstoffatom der dem Brückensauerstoff nächsten Hydroxylgruppe und  $G^-$  ist das Glucosation. Der Katalysekoeffizient  $k_K$  ist durch die *Eyringsche* Gleichung mit der *Boltzmannkonstante*  $k$  und dem *Planckschen* Wirkungsquantum  $h$  gegeben

$$k_K = \frac{kT}{h} \exp \left( -\frac{\Delta H^*}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S^*}{R} \right).$$

Die Aktivierungsenthalpie ist für die Wasserkatalyse ebenso wie für die allgemeinen Säurekatalysen und Anionkatalysen der Glucosemutarotation

<sup>2</sup> Siehe *Hermann Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **90**, 351 (1966), und *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, *Z. Naturforsch.* **21 b**, 1009 (1966); *Mh. Chem.* **97**, 866 (1966), **98**, 165 (1967).

bei 25° C 17 kcal. Aus diesem Befunde schließt der Verfasser, daß die Säurekatalysen und Anionkatalysen der Glucosemutarotation auf dem Mechanismus der Wasserkatalyse beruhen. Die Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse  $\Delta S_W^* = -24,9 \text{ Cl}$  bei 25° C. Der negative Wert der Aktivierungsentropie ist darauf zurückzuführen, daß der am aktivierten Komplex beteiligte Wasserdipol durch Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Ionen des aktivierten Komplexes und dem Wassermolekül ausgerichtet wird<sup>3</sup>. Der Aktivierungsvorgang der Katalyse durch Säuren HA wird als Wasserkatalyse im Sinne der Theorie des Verfassers durch die Gleichung



wiedergegeben. Sind Wassermoleküle durch die als Katalysatoren zugefügten Säuremoleküle infolge Wasserstoffbrückenbildung gemäß der ersten Elementarreaktion der Ionisation schwacher Säuren bereits vorgeordnet, so sind diese in den aktivierten Komplex eintretenden Wassermoleküle durch die Ionen des aktivierten Komplexes weniger auszurichten, daher ist die Aktivierungsentropie der allgemeinen Säurekatalysen der Glucosemutarotation  $\Delta S_{HA}^*$  weniger negativ als die der Wasserkatalyse  $\Delta S_W^*$  ( $-24,9 \text{ Cl}$ ).

Tabelle 1

25° C

Katalysator	$\Delta S_{HA}^*$ , Cl
CH <sub>3</sub> COOH	— 18,9
HCOOH	— 16,2
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	— 10,7

$$\Delta S_{HA}^* = \Delta S_W^* - \Delta S_1$$

$\Delta S_1$  ist die Entropieänderung bei der Ausrichtung der Wassermoleküle durch die Säuren, entspricht also der Entropieänderung der ersten Elementarreaktion der Ionisation schwacher Säuren; sie ist negativ.

<sup>3</sup> Der Verfasser hat bewiesen [*Hermann Schmid*, Mh. Chem. **98**, 2097 (1967)], daß die richtende Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittelmolekül im aktivierten Komplex der Säure—Basen-Katalysen der Glucose-Mutarotation die gleiche ist als außerhalb des aktivierten Komplexes. Die Wasserstoffbrücke wird also im aktivierten Zustand nicht verändert.

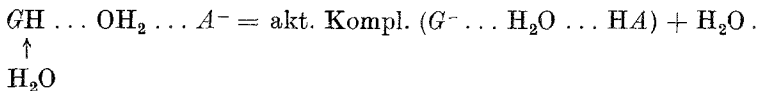
Für den Koeffizienten der Säurekatalyse ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} k_{HA} &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{HA}^*}{R}\right) = \\ &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_W^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta S_1}}{R}\right) \\ &= k_W \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta S_1}}{R}\right). \end{aligned}$$

$k_W$  ist der Katalysekoeffizient des Wassers. Es ist daher die Entropieänderung der ersten Elementarreaktion der Ionisation schwacher Säuren durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\overrightarrow{\Delta S_1} = 4,576 [\log k_W - \log k_{HA}].$$

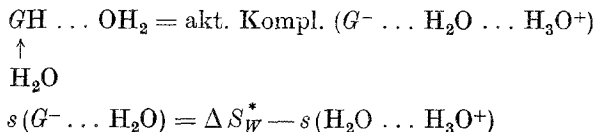
Da die Anionenkatalyse der Glucose-mutarotation in wäßriger Lösung die gleiche Aktivierungsenthalpie wie ihre Wasserkatalyse aufweist, reagieren offenbar die hydratisierten Anionen mit der  $\alpha$ -Glucose in folgender Weise:



Die Aktivierungsentropie der Anionenkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose in wäßriger Lösung  $\Delta S_{A^-}^*$  ist:

$$\Delta S_{A^-}^* = s(\text{G}^- \dots \text{H}_2\text{O}) + s(\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}) - s(\text{A}^- \dots \text{H}_2\text{O}).$$

$s(\text{G}^- \dots \text{H}_2\text{O})$  ist entsprechend der Aktivierungsgleichung für die Wasserkatalyse

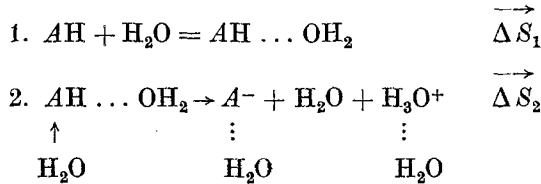


Die Entropieänderung der Wasserstoffbrückenbildung zwischen der äußerst schwachen Säure Glucose und Wasser kann vernachlässigt werden.

Daher

$$\begin{aligned} \Delta S_A^* &= \Delta S_W^* - s(\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+) + s(\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}) - s(\text{A}^- \dots \text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - s(\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}) - s(\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+) - s(\text{A}^- \dots \text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

ist die Entropieänderung der 2. Elementarreaktion der Ionisation schwacher Säuren in entgegengesetzter Richtung  $\overleftarrow{\Delta S_2}$ .

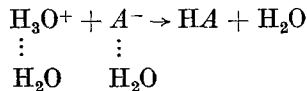


Der Katalysekoeffizient der Anionen ist daher

$$\begin{aligned}
 k_{A^-} &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{A^-}^*}{R}\right) = \\
 &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_W^*}{R}\right) \exp\left(\frac{\overleftarrow{\Delta S_2}}{R}\right) \\
 &= k_W \exp\left(\frac{\overleftarrow{\Delta S_2}}{R}\right)
 \end{aligned}$$

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = 4,576 [\log k_{A^-} - \log k_W]$$

Die Summe von  $\overleftarrow{\Delta S_1} + \overleftarrow{\Delta S_2} = \overleftarrow{\Delta S}$ , wobei  $\overleftarrow{\Delta S}$  die Entropieänderung der Bruttoreaktion



ist.

Für Ameisensäure fanden wir nachstehende Werte (Tab. 2):

Tabelle 2

	15°C	25°C
$k_{HA}$ (je Sek.)	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$
$k_{A^-}$ (je Sek.)	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$8,63 \cdot 10^{-4}$
$k_W$ (je Sek.)	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$
$\overleftarrow{\Delta S_1}$ Cl	8,14	8,15
$\overleftarrow{\Delta S_2}$ Cl	10,3	10,28
$\overleftarrow{\Delta S}$ Cl	18,4	18,4

Die Entropieänderungen sind in dem untersuchten Temperaturintervall von der Temperatur nicht merklich abhängig. Wir können daher

die Entropieänderungen aus den von *Brönsted* und *Guggenheim*<sup>4</sup> bei 18° C gemessenen Werten der Katalysekoeffizienten berechnen und mit den von uns bei 15° C und 25° C gewonnenen Werten unmittelbar vergleichen (Tab. 3).

Tabelle 3

	$K_s \cdot 10^4 (18^\circ \text{C})$	$\overleftarrow{\Delta S}_1 = - \overrightarrow{\Delta S}_1$		
		Cl		
		15° C	18° C	25° C
Monochloressigsäure	13,9		8,48	
Mandelsäure	4,3		8,12	
Ameisensäure	1,79	8,14	7,7	8,15
Phenyllessigsäure	0,5		6,7	
Essigsäure	0,175	6,3	6,4	6,4
Propionsäure	0,132		6,13	
Trimethyllessigsäure	0,100		5,96	

Je größer die Ionisationskonstante der Säure, also je stärker die Säure ist, um so größer ist  $\overleftarrow{\Delta S}_1$ , um so negativer ist  $\overrightarrow{\Delta S}_1$ , um so mehr werden die Lösungsmittelmoleküle infolge Wasserstoffbrückenbildung gerichtet. Es besteht mit Ausnahme von Monochloressigsäure eine lineare Beziehung zwischen  $\overleftarrow{\Delta S}_1$  und  $\log K_S$  (Abb. 1).

Die Bestimmung von  $\overleftarrow{\Delta S}_2^5$  aus der Anionkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = 4,576 [\log k_{A^-} - \log k_W]$$

erfolgt in dieser Abhandlung nur für solche Säuren, bei denen Identität der Summe  $\overleftarrow{\Delta S}_1 + \overleftarrow{\Delta S}_2$  mit  $\overleftarrow{\Delta S}$ , der Entropieänderung der Bruttoreaktion der Ionenassoziation  $\overleftarrow{\Delta S}$ , besteht. Dies trifft für die drei ersten Säuren der Tab. 4 zu. Die übrigen Säuren werden in der nächsten Abhandlung erörtert.

<sup>4</sup> *J. N. Brönsted* und *E. A. Guggenheim*, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2554 (1927).

<sup>5</sup> Die Aufklärung des Unterschieds zwischen dem in der Abhandlung des Verfassers in *Mh. Chem.* **99**, 522 (1968) mit  $-\Delta S_2$  zu bezeichnenden Betrag für Essigsäure und dem nach Gleichung

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = 4,576 [\log k_A - \log k_W]$$

berechneten  $\overleftarrow{\Delta S}_2$  erfolgt in der nächsten Abhandlung.

Tabelle 4

	$K_s \cdot 10^4$	$\overleftarrow{\Delta S_2}$	$\overleftarrow{\Delta S_1} + \overleftarrow{\Delta S_2}$	$\overleftarrow{\Delta S(25^\circ\text{C})}^6$
Monochloressigsäure	13,9	8,0	16,45	17,0
Mandelsäure	4,3	9,39	17,5	
Ameisensäure	1,79	10,23	17,95	17,6
Phenyllessigsäure	0,5	10,63	17,35	
Essigsäure	0,175	11,2 <sup>5</sup>	17,6	22,1
Propionsäure	0,132	11,3	17,45	22,8
Trimethyllessigsäure	0,100	11,54	17,57	

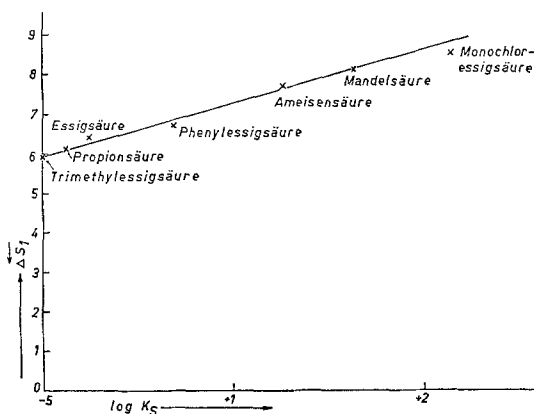


Abb. 1

Die richtende Wirkung der Säure auf die Wassermoleküle ist als reversibler Prozeß mit

$$\overrightarrow{\Delta G_1} = \overrightarrow{\Delta H_1} - T \overrightarrow{\Delta S_1} = 0^7$$

verknüpft. Die dabei auftretende Entropieabnahme ist sonach gleich der Enthalpieabnahme dividiert durch die absolute Temperatur

$$\overrightarrow{\Delta H_1} = T \overrightarrow{\Delta S_1}.$$

Daher ist

$$\overrightarrow{\Delta G_2} = \overrightarrow{\Delta H_2} - T \overrightarrow{\Delta S_2} = \overrightarrow{\Delta G} = -RT \ln K_S$$

$$\overrightarrow{\Delta H_2} = T \overrightarrow{\Delta S_2} - RT \ln K_S \text{ (Tab. 5).}$$

<sup>6</sup> H. S. Harned und B. B. Owen, *Physic. Chem. of Electrolytic Solutions* 514; Reinhold, New York 1950.

<sup>7</sup> Hermann Schmid, *Mh. Chem.* **99**, 522 (1968).

Tabelle 5

18°C

	$K_S \cdot 10^4$	$\xrightarrow{\quad} \Delta G_2$	$\xrightarrow{\quad} \Delta S_1$	$\xrightarrow{\quad} \Delta H_1$	$\xrightarrow{\quad} \Delta H_2$	$\xrightarrow{\quad} \Delta H_1 + \Delta H_2$
		cal	Cl	cal	cal	cal
Monochloressigsäure	13,9	3800	— 8,48	— 2470	1470	— 1000
Mandelsäure	4,3	4490	— 8,12	— 2360	1760	— 600
Ameisensäure	1,79	5000	— 7,7	— 2355	2020	— 335
Phenyllessigsäure	0,5	5730	— 6,7	— 1950		
Essigsäure	0,175	6340	— 6,4	— 1862		
Propionsäure	0,132	6500	— 6,13	— 1783		
Trimethyllessigsäure	0,100	6670	— 5,96	— 1735		

Während die Bildung der Wasserstoffbrücke unter Enthalpieabnahme erfolgt, also ein exothermer Prozeß ist, ist der totale Übergang des Protons zum Lösungsmittel Wasser ein endothermer Vorgang. Die Enthalpieänderung der Bruttoreaktion  $\xrightarrow{\quad} \Delta H = \xrightarrow{\quad} \Delta H_1 + \xrightarrow{\quad} \Delta H_2$  ist bei Mandelsäure und Ameisensäure schwach negativ, da der absolute Wert von  $\Delta H_1$  etwas größer als  $\Delta H_2$  ist. Mit Ausnahme von Monochloressigsäure ist der absolute Betrag von  $\Delta H$  gegenüber dem absoluten Betrag von  $\Delta G$  sehr klein.

Besonders hervorzuheben ist, daß der Katalysekoeffizient der Säurekatalysen und Anionkatalysen in wäßriger Lösung das Produkt zweier Faktoren ist. Der eine Faktor ist für alle diese Katalysen derselbe, nämlich der Geschwindigkeitskoeffizient der durch Wasser katalysierten Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose, während der andere Faktor von der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose völlig unabhängig ist und einzig und allein von der Säurestärke bzw. Basenstärke des Katalysators abhängig ist:

$$k_{HA} = k_W \exp \left( - \frac{\xrightarrow{\quad} \Delta S_1}{R} \right)$$

$$k_{A^-} = k_W \exp \left( \frac{\xleftarrow{\quad} \Delta S_2}{R} \right).$$

Die Säurestärke kann in zwei Maßen gemessen werden, nämlich durch die Größe  $-\xrightarrow{\quad} \Delta S_1$  oder durch die Gleichgewichtskonstante der Ionisation



der schwachen Säure  $K_S$ . Nach Abb. 1 besteht zwischen den beiden Maßen die Beziehung:

$$-\overleftarrow{\Delta S}_1 = a_1 + \alpha_1 \ln K_S.$$

Es ergibt sich daher:

$$k_{\text{HA}} = k_W \exp(a + \alpha \ln K_S) = k_W e^a K_S^\alpha = \text{prop } K_S^\alpha.$$

Das ist die bekannte *Brönstedtsche* Gleichung.

Ebenso gilt

$$\begin{aligned} k_{A^-} &= k_W \exp\left(\frac{\overleftarrow{\Delta S}_2}{R}\right) = k_W \exp(b + \beta \ln K_B) = \\ &= k_W e^b K_B^\beta = \text{prop}' K_B^\beta. \end{aligned}$$

Die Beziehung zwischen den Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  folgt aus dem Produkt der beiden Katalysenkoeffizienten:

$$k_{\text{HA}} \cdot k_{A^-} = k_W^2 e^{(a+b)} K_S^\alpha K_B^\beta = k_W^2 \exp\left(\frac{\overleftarrow{\Delta S}_1 + \overleftarrow{\Delta S}_2}{R}\right)$$

und aus der Gleichung für die Entropieänderung der Bruttoreaktion der Ionenassoziation:

$$\overleftarrow{\Delta S} = \frac{\overleftarrow{\Delta H} - \overleftarrow{\Delta G}}{T} = \frac{\overleftarrow{\Delta H} + RT \ln K_B}{T}.$$

Es ergibt sich daher

$$a + b = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{RT}$$

und

$$K_S^\alpha \cdot K_B^\beta = K_B;$$

also

$$K_S^\alpha = K_B^{1-\beta}.$$

Das ist die bekannte Beziehung von  $\alpha$  und  $\beta$  nach *Brönsted*. Das Produkt  $k_{\text{HA}} \cdot k_{A^-}$  wäre also nicht nur von der Säurestärke  $K_S$  (beziehungsweise  $K_B = \frac{1}{K_S}$ ), sondern auch von der Enthalpieänderung der Bildung der Säure aus ihren Ionen abhängig. Die *Brönstedtsche* Gleichung, nach der die Katalysekoeffizienten  $k_{\text{HA}}$  und  $k_{A^-}$  nur von der Säurestärke (be-

ziehungsweise Basenstärke) abhängig sind, erhält man nur dann, wenn nach der Gleichung:

$$\ln k_{HA} + \ln k_A^- = 2 \ln k_W + \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{RT} + \ln K_B$$

$$\frac{\overleftarrow{\Delta H}}{RT} \ll \ln K_B$$

$$|\Delta H| \ll -RT \ln K_S$$

$$\left| \left( \frac{\partial \ln K_S}{\partial T} \right)_P \right| \ll -\frac{1}{T} \ln K_S.$$

Den Tabellen von *Landolt-Börnstein* wurden folgende Ionisationskonstanten organischer Säuren entnommen, bei denen diese Ungleichung erfüllt ist:

Tabelle 6

 $K_S \cdot 10^4$ 

°C	10	15	20	25	30	35
Ameisensäure	1,73	1,75	1,77	1,77	1,77	1,75
Essigsäure <sup>8</sup>	0,173	0,175	0,175	0,175	0,175	0,173
Propionsäure <sup>8</sup>	0,133	0,134	0,134	0,134	0,133	0,131

Bei Monochloressigsäure ist hingegen eine deutliche Abhängigkeit der Ionisationskonstante von der Temperatur zu erkennen.

Tabelle 7

 $K_S \cdot 10^3$ 

°C	0	10	15	20	25	30	35	40
Monochloressigsäure	1,53	1,49	1,43	1,39	1,36	1,31	1,26	1,23

Wie die logarithmische Darstellung der Abhängigkeit des Katalysekoeffizienten von der Ionisationskonstante zeigt (Abb. 2), stimmt die *Brönstedtsche* Gleichung für die Monochloressigsäure nicht mehr.

<sup>8</sup> Diskussion über Essigsäure und Propionsäure erfolgt in der nächsten Abhandlung.

Aus der Gleichung der Katalysekoeffizienten

$$\ln k_{HA} + \ln k_{A^-} = 2 \ln k_W + \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{RT} + \ln K_B$$

errechnet sich für  $18^\circ \text{C}$   $\overrightarrow{\Delta H} = -1002$  cal. Aus der *van 't Hoff*schen Reaktionsisobare errechnet sich für  $18^\circ \text{C}$   $\overrightarrow{\Delta H} = -930$  cal und für  $\overrightarrow{\Delta G}$  ergibt sich  $\Delta G = -RT \ln K_S = +3800$  cal.  $|\Delta H|$  ist also gegenüber  $|\Delta G|$  nicht mehr zu vernachlässigen.

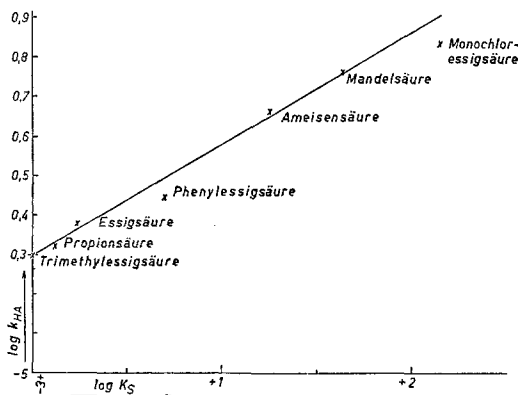


Abb. 2

Die Kinetik der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose ist von jeher als wichtiger Beleg für die Gültigkeit der *Brönsted*schen Gleichung angesehen worden<sup>9</sup>.

Die vorliegende Arbeit, in der im Sinne der vom Verfasser propagierten Thermodynamik der Zwischenreaktionen<sup>10</sup> in erster Linie die thermodynamischen Größen der Wasserstoffbrückenbildung bei der Ionisation schwacher Säuren und bei den Säure—Basen-Katalysen der Glucose-Mutarotation bestimmt wurden, erbringt also auch die Grenzen der Gültigkeit der *Brönsted*schen Gleichung für die Säure—Basenkatalysen der Glucose-Mutarotation.

<sup>9</sup> Siehe *Hermann Schmid*, Handbuch der Katalyse VII, S. 11, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Springer-Verlag Wien (1943).

<sup>10</sup> *Hermann Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).