

Die Entropien der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Ionisation von Säuren in ihrer Beziehung zur Ionisationskonstante der Säuren

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Dezember 1968)

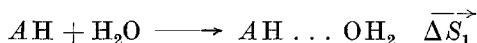
Der Verfasser erschließt mit Hilfe der Ergebnisse der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose die Beziehung der Entropien der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Ionisation von Säuren zur Säurekonstante (Ionisationskonstante), bzw. Basenkonstante (reziproke Ionisationskonstante). Diese Beziehung ist nur von der Säure, bzw. vom Anion abhängig im Gegensatz zur *Brönstedtschen* Gleichung der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose, die die spezielle Beziehung der Katalysekoeffizienten dieser Reaktion zu der Säurekonstante, bzw. Basenkonstante darstellt. Der Verfasser führt den exakten Beweis mit Hilfe seiner kinetisch—thermodynamischen Methode, daß die Summe der *Brönstedtschen* Koeffizienten α und β eins ist, und zeigt die Grenzen der Gültigkeit der *Brönstedtschen* Gleichung für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose auf.

Hydrogen Bond Entropies of the Ionization of Acids and Their Relationship to the Acid Ionization Constant

The results of the general acid-base catalysis of the α -glucose mutarotation have been used by the author to establish a relation between hydrogen bond entropies during dissociation and the acid dissociation constant (ionization constant) and base constant (reciprocal ionization constant), resp. This relation depends only on the acid or its anion, contrary to *Brönstedts* general α -glucose mutarotation acid-base catalysis equation representing the special dependence of catalysis coefficients of this reaction on the ionization constant. The author by means

of his kinetic-thermodynamic method provides unequivocal evidence, that the sum of *Bronsteds* coefficients, i.e. $\alpha + \beta$, is unity. The limits of validity of *Bronsteds* acid-base catalysis α -glucose mutarotation equation are demonstrated.

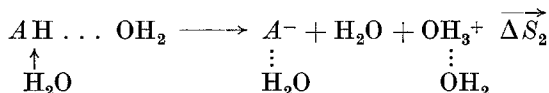
Der Verfasser hat bereits gezeigt¹, daß die Entropieänderung der Wasserstoffbrückenbildung einer Säure HA mit dem Lösungsmittel Wasser



aus der Kinetik der Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose entsprechend der Gleichung

$$\overrightarrow{\Delta S_1} = 4,576 (\log k_W - \log k_{HA}) \quad (1)$$

berechenbar ist. k_W ist der Katalysekoeffizient des Wassers der Mutarotation der α -Glucose, k_{HA} der Katalysekoeffizient der Säure HA der Mutarotation der α -Glucose. Ebenso ist nach dem Verfasser die Entropieänderung der Folgereaktion



durch die Gleichung

$$\overrightarrow{\Delta S_2} = 4,576 (\log k_W - \log k_{A^-}) \quad (2)$$

gegeben. k_{A^-} ist der Katalysekoeffizient des Anions der Mutarotation der α -Glucose.

Diese Gleichung hat zur Voraussetzung, daß die Aktivierungsenthalpie der Anionkatalyse der Glucose-Mutarotation mit der ihrer Wasserkatalyse identisch ist, wie dies beispielsweise für Formiation zutrifft¹. In diesem Falle gilt dann die Beziehung

$$\overrightarrow{\Delta S} = \overrightarrow{\Delta S_1} + \overrightarrow{\Delta S_2} = 4,576 [2 \log k_W - \log k_{HA} - \log k_{A^-}], \quad (3)$$

wobei $\overrightarrow{\Delta S}$ die Entropieänderung der Bruttoionisation ist¹.

$\overrightarrow{\Delta S_1}$ und $\overrightarrow{\Delta S_2}$ sind negative Größen, da k_W kleiner als k_{HA} , beziehungsweise k_{A^-} ist. Um mit positiven Größen rechnen zu können, werden die Entropieänderungen der gegenläufigen Reaktionen $\overleftarrow{\Delta S_1}$ und $\overleftarrow{\Delta S_2}$ in die Gleichungen eingeführt. Die Abhängigkeit der Entropieänderungen

¹ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 1932 (1968).

$\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ vom Logarithmus der Säurekonstante (Ionisationskonstante) K_S , beziehungsweise vom Logarithmus des reziproken Wertes $K_B = \frac{1}{K_S}$, der Basenkonstante, ist eine allgemeinere Beziehung als die von *Brönsted*, da sie unabhängig von der Meßreaktion, der Mutarotation der α -Glucose ist, sondern nur für die Säure, beziehungsweise für das Anion charakteristisch ist. Entsprechend der vorangegangenen Abhandlung¹ ergibt sich bei Gültigkeit der *Brönsted*schen Beziehung folgende lineare Abhängigkeit der Entropieänderung $\overleftarrow{\Delta S}_1$ von dem Logarithmus der Säurekonstante K_S , beziehungsweise der Basenkonstante K_B

$$\overleftarrow{\Delta S}_1 = a + 4,567 \alpha \log K_S \quad (4)$$

oder

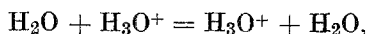
$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = a - 4,567 \alpha \log K_B \quad (4a)$$

Die Bezeichnung $^\circ$ soll zum Ausdruck bringen, daß die *Brönsted*sche Beziehung gilt.

Da für Wasser als Base

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = 4,576 (\log k_W - \log k_W) = 0$$

ist und diesem Entropiewert der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



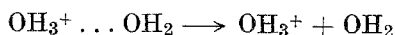
also $\log K_B = 0$ zugeordnet ist, beginnt $\overleftarrow{\Delta S}_2$ im Nullpunkt des Koordinatensystems (Abb. 1).

Daher ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = 4,576 \beta \log K_B \quad (5)$$

Für $\log K_B = \log K_S = 0$ ist $\overleftarrow{\Delta S}_1 = a$.

Somit ist a die Entropieänderung der Wasserstoffbrückenlösung



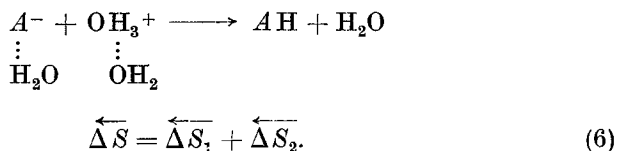
der zu Wasser konjugierten Säure H_3O^{+2} .

$a = \overleftarrow{\Delta S}_1(\text{H}_3\text{O}^+)$ ist nach Gl. 1 für 18°C 14,2.

² In der Abbildung 1 liegen die konjugierten Größen auf derselben Ordinate.

Die auf 18° C umgerechneten Katalysekoeffizienten je Minute nach *Hermann Schmid* und *G. Bauer*³ sind: $k_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,183$, $k_{\text{W}} = 1,41 \cdot 10^{-4}$.

Die Summe der Entropieänderungen $\overleftarrow{\Delta S}_1 + \overleftarrow{\Delta S}_2$ ist die Entropieänderung der Bruttonutralisation



Die Entropieänderung der Bruttonutralisation $\overleftarrow{\Delta S}$ steht mit der Enthalpieänderung $\overleftarrow{\Delta H}$ und der Änderung der freien Enthalpie $\overleftarrow{\Delta G} = -RT \ln K_B$ in folgendem Zusammenhang:

$$\overleftarrow{\Delta S} = \frac{\overleftarrow{\Delta H} - \overleftarrow{\Delta G}}{T} = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + R \ln K_B \quad (7)$$

Bei Gültigkeit der *Brönsted*schen Beziehung kann $\overleftarrow{\Delta S}$ nur von $\ln K_B$ nicht aber von $\overleftarrow{\Delta H}$ abhängen. Daher gilt die *Brönsted*sche Beziehung nur für diejenige Reaktion exakt, bei der $\Delta H = 0$ ist.

$$\overleftarrow{\Delta S}^\circ = R \ln K_B = 4,576 \log K_B \quad (8)$$

Nach den Gl. 5, 6 und 8 ergibt sich

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 4,576 (1 - \beta) \log K_B, \quad (9)$$

was für $\log K_B = 0$

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 0$$

ergibt, während die Gl. 4a für $\log K_B = 0$ zu

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = a$$

führt. Die beiden Größen von $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ unterscheiden sich also um das

³ *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964). Die Katalysekoeffizienten wurden auf 18° C umgerechnet, um den Anschluß mit Resultaten zu erreichen, die aus den Messungen von *Brönsted* und *Guggenheim*⁴ bei 18° C gewonnen wurden. Das Verhältnis des Katalysekoeffizienten zum Katalysekoeffizienten des Wassers — auf das es bei den berechneten Entropiewerten ankommt —, ermittelt aus den Messungen von *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem Verhältnis, das aus den Messungen von *Brönsted* und *Guggenheim*⁴ berechnet wurde. Näheres in der nächsten Veröffentlichung von *Hermann Schmid*.

Entropieniveau, auf das sie bezogen werden. $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ nach Gl. 9 wird auf das Entropieniveau a bezogen, es ist diejenige Entropiegröße, um die a vermindert werden muß, um $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ nach Gl. 4, beziehungsweise 4a zu

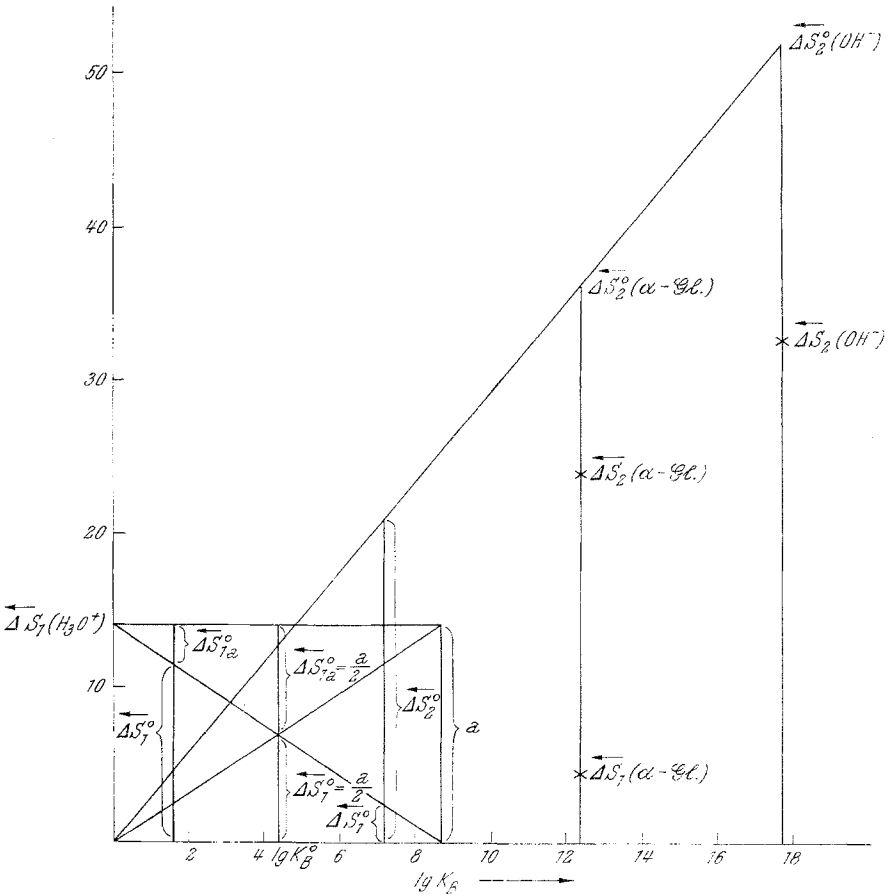


Abb. 1.

erhalten. Sie sei zum Unterschied von $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ nach Gl. 4a mit $\overleftarrow{\Delta S}_{1a}^\circ$ bezeichnet (s. Abb. 1). Nach Abb. 1 sind für $\lg K_B^\circ$ $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ und $\overleftarrow{\Delta S}_{1a}^\circ$ gleich groß, nämlich $a/2$.

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = \frac{a}{2} = a - 4,576 \alpha \log K_B^\circ$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_{1a}^\circ = \frac{a}{2} = 4,576 (1 - \beta) \log K_B^\circ$$

daher

$$\frac{a}{2} = 4,576 \alpha \log K_B^\circ = 4,576 (1 - \beta) \log K_B^\circ$$

$$\alpha = 1 - \beta \quad (10)$$

Das ist die bekannte *Brönstedtsche* Beziehung zwischen α und β . Diese Ableitung ist im Gegensatz zu der allzu flüchtigen und daher nicht einwandfreien Beweisführung in der vorangegangenen Mitteilung¹ exakt. α ist durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{a - \overleftarrow{\Delta S}_1^\circ}{4,576 \log K_B} \quad (11)$$

gegeben. Für Essigsäure, die nach Abb. 1 der vorhergehenden Veröffentlichung¹ die *Brönstedtsche* Gleichung gut erfüllt, ist

$$\alpha = \frac{14,2 - 6,3}{4,576 \cdot 4,76} = 0,36 \quad (12)$$

Aus der vorliegenden Abb. 1 ist zu ersehen, daß für $\log K_B = 2 \log K_B^\circ$

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 0,$$

daß also die $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ -Gerade die Abszisse im Punkte $2 \log K_B^\circ$ schneidet.

$$2 \log K_B^\circ = \frac{a}{4,576 \alpha} = 8,6 \quad (13)$$

Für Säuren über $\log K_B = 8,6$ gilt somit die *Brönstedtsche* Gleichung nicht.

Nach der vorhergehenden Abhandlung¹ ist eine annähernde Gültigkeit der *Brönstedtschen* Gleichung dann gewährleistet, wenn in Gl. 7

$$|\overleftarrow{\Delta H}| \ll |\overleftarrow{\Delta G}| \quad \text{oder} \quad |\overleftarrow{\Delta H}| \ll RT \ln K_B, \quad \text{beziehungsweise}$$

$$\left| \left(\frac{\partial \ln K_B}{\partial T} \right)_P \right| \ll \frac{1}{T} \ln K_B. \quad (14)$$

Nach der vorliegenden Ableitung ist außerdem der entsprechend geringe Unterschied zwischen $\log K_B$ und $\log K_B^\circ$ erforderlich¹². Monochloressigsäure ist ein Beispiel bei dem diese Bedingungen nicht erfüllt sind und wo daher die *Brönstedtsche* Beziehung nicht gilt.

Nach Gl. 6 und 7 ist

$$\overleftarrow{\Delta S} = \overleftarrow{\Delta S}_1 + \overleftarrow{\Delta S}_2 = 4,576 \log K_B + \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T},$$

wobei entsprechend den Gl. 1 und 2

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

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

$$\overleftarrow{\Delta} S = 4,576 [\log k_{HA} + \log k_{A^-} - 2 \log k_W]$$

Für 18° C ist⁴

$$k_{HA} = 6,8 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{A^-} = 5,4 \cdot 10^{-3}$$

$$k_W = 9,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\log K_B = 2,85$$

Daraus errechnet sich für 18° C

$$\overleftarrow{\Delta} S = 16,5^{1, 5}$$

Aus Gl. 3 und 7 ergibt sich für 18° C $\overleftarrow{\Delta} H = 1000 \text{ cal}^1$.

Die *van't Hoff*sche Reaktionsisobare führt zu 930 cal¹. Für 18° C ist $\overleftarrow{\Delta} G = -4,576 T \log K_B = -3800 \text{ cal}^1$.

$|\overleftarrow{\Delta} H|$ ist also gegenüber $|\overleftarrow{\Delta} G|$ nicht zu vernachlässigen und $\log K_B < \log K_B^\circ$. Würde die *Brönsted*sche Gleichung für die Monochloressigsäure gelten, so wäre

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta} S_1^\circ + \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ &= \overleftarrow{\Delta} S^\circ = a - 4,576 \alpha \log K_B + 4,576 \beta \log K_B \\ &= a + 4,576 (1 - 2 \alpha) \log K_B = \\ &= 14,2 + 4,576 (1 - 2 \cdot 0,36) \cdot 2,85 = 17,86^{12} \end{aligned}$$

Ein weiteres Beispiel, bei dem diese Bedingungen für die Gültigkeit der *Brönsted*schen Gleichung nicht erfüllt sind, ist die Hydroxidion-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose⁵.

Für OH⁻ als Base ist dem Entropiewert

$$\overleftarrow{\Delta} S_2 = 4,576 (\log k_{OH^-} - \log k_W)$$

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

⁵ Für 25° C ist $\overleftarrow{\Delta} S = 17,0$. Siehe H. S. *Harned* und B. B. *Owen*, Physical Chemistry of electrolytic solutions, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950. S. 514.

der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante⁶

$$K_B = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{55,56^2}{K_W}$$

zuzuordnen.

Für 18° C $\log K_B = 17,77$.

k_{OH^-} für 18° C wurde aus den folgenden Meßresultaten von *Hermann Schmid* und *G. Bauer*⁸ berechnet:

°C	5	15	25
k_{OH^-} (sec ⁻¹)	9,18	27,8	90,7
k_{OH^-} (min ⁻¹)	550,8	1668	5442
Temperaturkoeff. pro 10° C		3,03	3,26

Es ergibt sich für 18° C je Minute $k_{\text{OH}^-} = 2375^8, 9 k_W$ für 18° C je Minute ergibt sich aus unseren Werten bei verschiedenen Temperaturen³ zu $k_W = 1,41 \cdot 10^{-4}$, daher ist für 18° C

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = 4,576 [\log k_{\text{OH}^-} - \log k_W] = 33,1 \text{ Cl}$$

Wasser ist die zu Hydroxidion konjugierte Säure, für die $\Delta S_1 = 0$ ist, daher ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = \overleftarrow{\Delta S} = 33,1 \text{ Cl} \quad (15)$$

Nach Gl. 7 ist

$$\overleftarrow{\Delta H} = T (\overleftarrow{\Delta S} - 4,576 \log K_B) = 291,15 (33,1 - 4,576 \cdot 17,7) = -13950 \text{ cal}$$

⁶ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **98**, 2097 (1967).

⁷ *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, l. c. S. 581.

⁸ *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 1503 (1965), Z. Naturforsch. **21 b**, 1009 (1966).

⁹ *J. M. Los* und *L. B. Simpson* [Recueil **75**, 267 (1956)] fanden:

°C	0	15	25
k_{OH^-} (min ⁻¹)	400	2500	5000
Temperaturkoeff. pro 10° C		3,39	2,0

Aus dem Temperaturkoeffizienten ist zu ersehen, daß k_{OH^-} von *Los* und *Simpson* bei 15° C unrichtig ist. Der richtige Wert der Aktivierungsenthalpie, der entsprechend den vorausgegangenen Abhandlungen von *Hermann Schmid* und *G. Bauer*² der der Wasserkatalyse ist, liegt zwischen dem Meßwert von *Hermann Schmid* und *G. Bauer* (18,3 kcal)⁷ und dem von *Los* und *Simpson* (16 kcal). In den alkalischen Lösungen liegen nicht nur die Hydroxidionen, sondern auch die Glucosationen vor, so daß sich für diese Ionen die Meßwerte weniger genau ergeben, als für die übrigen Anionen.

Für die Ionisationskonstanten des Wassers bei 15° C und 20° C⁷

$$K_W = 0,4505 \cdot 10^{-14} \dots\dots\dots 15^\circ \text{ C}$$

$$K_W = 0,6809 \cdot 10^{-14} \dots\dots\dots 20^\circ \text{ C}$$

ergibt die *van't Hoff*sche Reaktionsisobare — 14 120 cal.

$$\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = 4,576 \beta \log K_B = 4,576 \cdot 0,64 \cdot 17,7 = 51,8 \text{ Cl}$$

zum Unterschied von

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = 33,1 \text{ Cl.}$$

Nach Gl. 5, 7 und 15 ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = 4,576 (1 - \beta) \log K_B + \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T}$$

daher

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta H} &= T (\overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ) - 4,576 \alpha \log K_B = \\ &= -13\,950 \text{ cal} \dots 18^\circ \text{ C} \end{aligned}$$

Wie aus den nachfolgenden Daten zu ersehen ist, gilt auch für α -Glucose die *Brönstedsche* Gleichung nicht.

Für 25° C ist¹⁰

$$\overleftarrow{\Delta G} = -RT \ln K_B = RT \ln K_S = -16\,770 \text{ cal}$$

$$\overleftarrow{\Delta H} = -8100 \text{ cal}$$

$$\overleftarrow{\Delta S} = \frac{\overleftarrow{\Delta H} - \overleftarrow{\Delta G}}{T} = 29,1 \text{ Cl}$$

Aus $\Delta C_P = 40 \text{ cal grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
errechnet sich für 18° C

$$\overleftarrow{\Delta S} = 28,15 \text{ Cl}$$

$$\overleftarrow{\Delta H} = -8380 \text{ cal}$$

Für 18° C ist

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta S}_2 &= 4,576 [\log k_{A^-} - \log k_W] = \\ &= 4,576 [\log 27,96 - \log 1,41 \cdot 10^{-4}]^{11, 3} \\ &= 24,2 \text{ Cl} \end{aligned}$$

¹⁰ Siehe *E. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry, Pergamon Press, Oxford. 1951, S. 858.

¹¹ k_{A^-} je Min. für 18° C wurde aus den Daten von *Hermann Schmid* und *G. Bauer* [Mh. Chem. **96**, 1507 (1965)] berechnet.

$$\text{daher} \quad \overleftarrow{\Delta S}_1 = \overleftarrow{\Delta S} - \overleftarrow{\Delta S}_2 = 3,95 \text{ Cl}$$

$\overleftarrow{\Delta S}_1 = 3,95$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2 = 24,2$ sind dem $\log K_B = 12,44$ (18°C) zugeordnet (s. Abb. 1).

Aus der thermodynamischen Gleichung $\overleftarrow{\Delta G} = \overleftarrow{\Delta H} - T \overleftarrow{\Delta S}$ ergibt sich der Unterschied zwischen $\overleftarrow{\Delta S}_2$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ &= \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 4,576 \alpha \log K_B - \overleftarrow{\Delta S}_1 \\ \overleftarrow{\Delta H} &= T \left([\overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ] + \overleftarrow{\Delta S}_1 - 4,576 \alpha \log K_B \right) = \\ &= 291,15 (24,2 - 36,4 + 3,95 - 20,45) = -8360 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Über eine Abweichung von der Katalysegleichung des Verfassers, die auf die innere Wasserstoffbrückenbindung im Anion zurückzuführen ist, wird in der nächsten Veröffentlichung berichtet. Über eine weitere Diskussion s.¹²

¹² Für das Absinken von $\overleftarrow{\Delta S}$ unter $\overleftarrow{\Delta S}^\circ$ ist bei Monochloressigsäure nicht $\overleftarrow{\Delta H}$ sondern $\log K_B - \log K_B^\circ$ verantwortlich zu machen. Aus den Gleichungen (4a), (5), (6), (7), (13) ergibt sich nämlich

$$\overleftarrow{\Delta S} - \overleftarrow{\Delta S}^\circ = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 4,576 \cdot 2\alpha [\log K_B - \log K_B^\circ],$$

wobei

$$\overleftarrow{\Delta S} = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 4,576 \log K_B$$

und

$$\overleftarrow{\Delta S}^\circ = 4,576 (\log K_B + 2\alpha [\log K_B^\circ - \log K_B]).$$

Wenn $\frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} \ll 4,576 \log K_B$ und

$$2\alpha [\log K_B^\circ - \log K_B] \ll \log K_B, \text{ ist } \overleftarrow{\Delta S} = \overleftarrow{\Delta S}^\circ$$

Eine ausführliche Diskussion im Rahmen weiterer Beispiele erfolgt später.