

Die Entropien der Wasserstoffbrückenbindungen bei der Ionisation von Säuren in ihrer Beziehung zur Ionisationskonstante der Säuren¹, II².

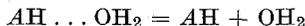
Von

Hermann Schmid

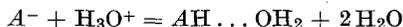
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. Februar 1970)

Verf. zeigt, daß anstelle der *Brönsted*schen linearen Beziehung des Logarithmus des Koeffizienten der Säurekatalyse der α -Glucose-Mutarotation zum Logarithmus der Säurekonstante (Ionisationskonstante) die lineare Beziehung der Entropieänderung der Wasserstoffbrückenlösung der hydratisierten Säure



zum Logarithmus der Basenkonstante (reziproke Ionisationskonstante der Säure) und anstelle der *Brönsted*schen linearen Beziehung des Logarithmus des Koeffizienten der Anionkatalyse der α -Glucose-Mutarotation zum Logarithmus der Basenkonstante die lineare Beziehung der Entropieänderung der Reaktion:



zum Logarithmus der Basenkonstante tritt.

Nach einer vom Verf. aufgestellten Gleichung tragen zu den Abweichungen von diesen linearen Beziehungen verschiedene Ursachen bei. Es wird gezeigt, daß für Acetation (Propionation), Formiation (Monochloressigsäure) und Benzoation jedesmal eine andere dieser Ursachen maßgeblich ist.

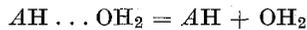
Hydrogen Bond Entropies of the Ionisation of Acids and Their Relationship to the Acid Ionisation Constant, II

The author has replaced the *Brönsted* linear relation of the logarithm of the catalysis coefficient of the acid in the acid—base

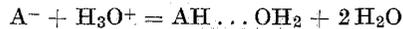
¹ 2. Teil der Originalmitteilung bei der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Frankfurt am Main am 16. Mai 1969. 1. Teil: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 1654 (1969). Siehe Ber. Bunsenges. **73**, 916 (1969).

² I.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 851 (1969). Die Symbole sind bei I und II die gleichen.

catalysis of the α -glucose mutarotation to the logarithm of the acid ionisation constant by the linear relation of the entropy change for the breaking of the hydrogen bond of the hydrated acid



to the logarithm of the base constant (reciprocal acid ionisation constant) and the *Brönsted* linear relation of the logarithm of the anion catalysis coefficient in the acid-base catalysis of the α -glucose mutarotation to the base constant by the linear relationship of the entropy change of the reaction



to the logarithm of the base constant.

According to an equation, which is derived by the author, various causes contribute to the deviations from these linear relations. It is shown, that for acetate (propionate), formate (monochloroacetic acid) and benzoate in each case another cause is determining.

Die *Brönsted*sche Beziehung für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse wird bekanntlich durch die Gleichungen

$$\log k_{HA} = C_{HA} + \alpha \log K_S = C_{HA} - \alpha \log K_B \quad (1)$$

und

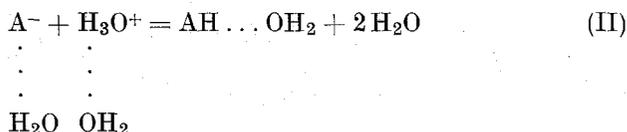
$$\log k_{A^-} = C_{A^-} + \beta \log K_B \quad (2)$$

wiedergegeben, wobei k_{HA} und k_{A^-} die Koeffizienten der Säure- bzw. Anionkatalyse der α -Glucosemutarotation, K_S die Ionisationskonstante der Säure (Säurekonstante), K_B der reziproke Wert von K_S (Basenkonstante), C_{HA} , C_{A^-} , α und β Konstanten für die gegebene Reaktion in einem bestimmten Lösungsmittel bei festgelegter Temperatur und für Katalysatoren von gleichem Typus sind³. Die Beziehung (1) für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse der α -Glucosemutarotation in wäßriger Lösung wird vom Verfasser durch die lineare Beziehung der Entropieänderung $\overleftarrow{\Delta S_1}^2$ der Wasserstoffbrückenlösung der hydratisierten Säure



zum Logarithmus der Basenkonstante K_B , die Beziehung (2) für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse der α -Glucosemutarotation in wäßriger Lösung durch die lineare Beziehung der Entropieänderung $\overleftarrow{\Delta S_2}^2$ der Reaktion:

³ Siehe z. B. *Hermann Schmid*, Hb. Katalyse, hrsg. von *G. M. Schwab*, VII, S. 8, Springer-Verlag, Wien (1943).



zum Logarithmus der Basenkonstante K_B ersetzt.

Nach den vorliegenden Reaktionsgleichungen sind die Beziehungen von $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ zum Logarithmus der Basenkonstante einzig und allein ein Charakteristikum der betreffenden Säure. $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ werden wohl durch die Koeffizienten der Wasserkatalyse, Säurekatalyse und Anionkatalyse der α -Glucosemutarotation k_W , k_{HA} , k_{A^-} bestimmt:

$$\overleftarrow{\Delta S}_1 = R \ln \frac{k_{HA}}{k_W}, \quad (3)^4$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_W}; \quad (4)^4$$

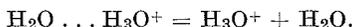
da aber nur die Quotienten der Katalysekoeffizienten der α -Glucosemutarotation $\frac{k_{HA}}{k_W}$ und $\frac{k_{A^-}}{k_W}$ in die Entropiegleichungen eingehen, fällt die Beziehung zur Mutarotation der α -Glucose heraus. Die linearen Beziehungen von $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ zum Logarithmus der Basenkonstante K_B werden durch die Gleichungen

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = a - \alpha R \ln K_B \quad (5)^2$$

und

$$\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = \beta R \ln K_B \quad (6)^3$$

wiedergegeben. Die Null bei $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ soll das Zeichen dafür sein, daß die linearen Beziehungen von $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2$ zu $\ln K_B$ gelten. a ist die Entropieänderung bei der Lösung der Wasserstoffbrücke des hydratisierten Oxoniumions



Sie wird aus der Wasserstoffionenkatalyse und der Wasserkatalyse der α -Glucosemutarotation nach Gl. (3) bestimmt². Zufolge der Abhandlung I² des Verfassers ist

$$a = 2 \alpha R \ln K_B^\circ, \quad (7)$$

wobei K_B° die Basenkonstante K_B ist, bei der entsprechend den Gl. (5) und (7) gilt:

⁴ Hermann Schmid, Mh. Chem. **99**, 1932 (1968).

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 2 \alpha R \ln K_B^\circ - \alpha R \ln K_B \quad (8)$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = \alpha R \ln K_B^\circ. \quad (9)$$

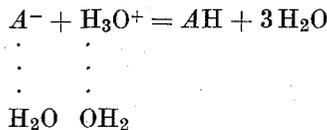
Für

$$K_B = K_B^\circ \text{ ist } \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = \beta R \ln K_B^\circ \quad (10)$$

und

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ + \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = (\alpha + \beta) R \ln K_B^\circ. \quad (11)$$

Da nach den Gl. (9) und (10) an der Stelle K_B° $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$ und $\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ$ nur von K_B° abhängig sind, ist auch deren Summe $\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ + \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = \overleftarrow{\Delta S}^\circ$ an der Stelle K_B° einzig und allein eine Funktion von K_B° . Daher ist für die lineare Beziehung von $\overleftarrow{\Delta S}^\circ$ zu $\ln K_B^\circ$ erforderlich, daß die Enthalpieänderung $\overleftarrow{\Delta H}$ der Reaktion (I) + (II)



entsprechend der thermodynamischen Gleichung

$$\overleftarrow{\Delta S}^\circ = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + R \ln K_B^\circ \quad (12)$$

null ist. Dann ist

$$\overleftarrow{\Delta S}^\circ = R \ln K_B^\circ. \quad (13)$$

Gl. (11) und Gl. (13) ergeben²

$$\alpha + \beta = 1. \quad (14)$$

Nach der vorhergehenden Veröffentlichung des Verfassers⁵ ist

$$\beta = \frac{\overleftarrow{\Delta S}_{\text{OH}^-}}{\overleftarrow{\Delta S}_{\text{OH}^-} + \overleftarrow{\Delta S}_{\text{aq}}} \quad (15)$$

und daher aus Gl. (14) und (15)

$$\alpha = \frac{\overleftarrow{\Delta S}_{\text{aq}}}{\overleftarrow{\Delta S}_{\text{OH}^-} + \overleftarrow{\Delta S}_{\text{aq}}}. \quad (16)$$

$\overleftarrow{\Delta S}_{\text{OH}^-}$ errechnet sich aus Gl. (4) für $A^- = \text{OH}^-$. Es ist die Entropieänderung der Reaktion des hydratisierten Hydroxidions mit dem

⁵ Hermann Schmid, Mh. Chem. **101**, 194 (1970).

hydratisierten Oxoniumion zu Wasser, das mit den umgebenden Wassermolekülen durch Wasserstoffbrücken verbunden ist. ΔS_{aq} ist die Entropieänderung der Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers

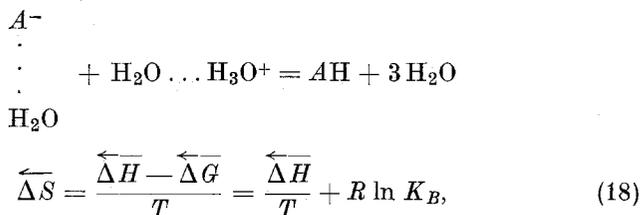


Die Koeffizienten α und β sind demnach thermodynamisch fundierte Größen.

Nach den Gl. (8), (6) und (14) ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ + \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = R \ln K_B + 2 \alpha R (\ln K_B^\circ - \ln K_B). \quad (17)$$

Die Entropieänderung der Bruttoreaktion:



daher ist die Bruttoabweichung von den obigen Beziehungen nach den Gl. (18) und (17)

$$\overleftarrow{\Delta S} - (\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ + \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ) = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2 \alpha R (\ln K_B - \ln K_B^\circ)^6. \quad (19)$$

Für Säuren, die die lineare Beziehung von $\overleftarrow{\Delta S}_1$ zu $\log K_B$ befolgen, für die also $\overleftarrow{\Delta S}_1 = \overleftarrow{\Delta S}_1^\circ$, ergibt sich für die Abweichung $\overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ$ der gleiche Ausdruck:

$$\overleftarrow{\Delta S}_2 - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2 \alpha R (\ln K_B - \ln K_B^\circ). \quad (20)$$

Weisen Anionen innere Wasserstoffbrückenbindungen auf, so tragen diese ebenfalls zur Abweichung von der linearen Beziehung des Ausdrucks $R \ln \frac{k_{A^-}}{k_W}$ zum Logarithmus der Basenkonstante K_B bei.

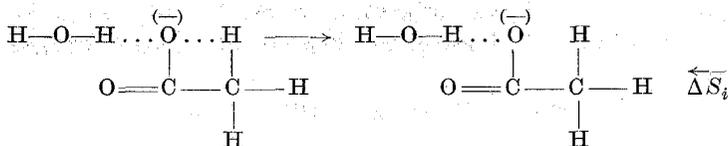
Die Reaktion des hydratisierten Anions mit dem hydratisierten Oxoniumion zur nicht hydratisierten Säure



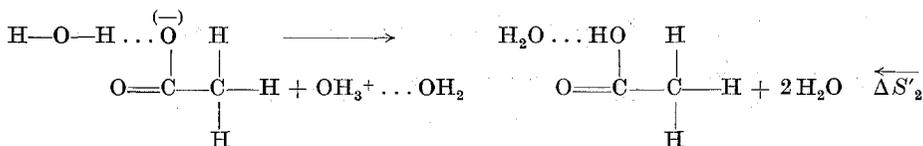
mit der gesamten Entropieänderung $\overleftarrow{\Delta S}$ ist z. B. für das Acetation in folgende Teilvorgänge zerlegbar¹:

⁶ Hermann Schmid, Mh. Chem. **100**, 860 (1969).

1. Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung:



2. Reaktion des aktivierten Acetations mit hydratisiertem Oxoniumion:



3. Lösung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Essigsäure und Wasser:



Daher ist

$$\overleftarrow{\Delta S} = \overleftarrow{\Delta S_i} + \overleftarrow{\Delta S'_2} + \overleftarrow{\Delta S_1} \quad (21)$$

$$\overleftarrow{\Delta S_i} = \frac{\overleftarrow{\Delta H_i}}{T}, \quad (22)$$

wenn $\overleftarrow{\Delta H_i}$ der zur Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse der α -Glucosemutarotation zusätzliche Betrag der Aktivierungsenthalpie der Anionkatalyse ist¹.

$$\overleftarrow{\Delta S'_2} = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_W} \quad (23)$$

$$\overleftarrow{\Delta S_1} = R \ln \frac{k_{\text{HA}}}{k_W}, \quad (3)$$

wobei k_{A^-} der Koeffizient der Anionkatalyse, k_W der der Wasserkatalyse, k_{HA} der der Säurekatalyse der α -Glucosemutarotation ist.

Daher ist:

$$\overleftarrow{\Delta S_i} + \overleftarrow{\Delta S'_2} + \overleftarrow{\Delta S_1} - (\overleftarrow{\Delta S_1}^\circ + \overleftarrow{\Delta S_2}^\circ) = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2\alpha R (\ln K_B - \ln K_B^\circ) \quad (24)$$

und wenn, wie es bei Essigsäure zutrifft,

$$\overleftarrow{\Delta S_1} = \overleftarrow{\Delta S_1}^\circ,$$

ergibt sich für die Abweichung des Ausdrucks

$$R \ln \frac{k_{A^-}}{k_W} = \overleftarrow{\Delta S_2'}$$

von der linearen Beziehung zum Logarithmus der Basenkonstante K_B

$$\overleftarrow{\Delta S_2'} - \overleftarrow{\Delta S_2^\circ} = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2\alpha R(\ln K_B - \ln K_B^\circ) - \overleftarrow{\Delta S_i} \quad (25)$$

Liegt eine innere Wasserstoffbrückenbindung des Anions vor, dann ist also in der Gl. (20) $\overleftarrow{\Delta S_2}$ durch $\overleftarrow{\Delta S_2'} + \overleftarrow{\Delta S_i}$ zu ersetzen.

Die Ionisationskonstante der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen ist durch die nachstehende Gleichung⁷ gegeben:

$$\log K_S = -1170,48 \frac{1}{T} + 3,1649 - 0,013399 T.$$

Daraus errechnet sich aus der *van't Hoff*schen Isobare die Ionisationsenthalpie $\overrightarrow{\Delta H}$ (Tab. 1).

Tabelle 1

Temp., °C	$\overrightarrow{\Delta H}$ cal	$-\log K_S$	$\overrightarrow{\Delta G} = -RT \ln K_S$ cal	$\overrightarrow{\Delta S} = \frac{\overrightarrow{\Delta H} - \overrightarrow{\Delta G}}{T}$ Cl
18	+ 162,5	4,755	+ 6330	- 21,2
20	+ 93,9	4,755	+ 6370	- 21,4
25	- 89,1	4,74	+ 6460	- 22,0

Das Vorzeichen von $\overrightarrow{\Delta H}$ kommt nach der vom Verfasser propagierten Thermodynamik der Zwischenreaktionen⁸ dadurch zustande, daß die Ionisation der Säuren in 2 Stufen erfolgt, in die exotherme Wasserstoffbrückenbildung zwischen der Säure und dem Wasser und in den endothermen totalen Übergang des Protons zum Wasser⁹. Die beiden Enthalpieänderungen kompensieren sich bei der „Inversionstemperatur“, die bei 22,4° C liegt.

Für 20° C¹ ist:

⁷ Formeln für K_S in *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, hrsg. von K. H. und A. M. Hellwege, K. Schäfer und E. Lax, II/7, 847 ff., J. Springer, Berlin (1960).

⁸ Hermann Schmid, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).

⁹ Hermann Schmid, Mh. Chem. **99**, 522 (1968).

$$\overleftarrow{\Delta} S_1 = 6,3 \pm 0,06 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta} S_2' = 11,3 \pm 0,04 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta} S_i = 3,2 \pm 0,8 \text{ Cl}.$$

Nach Gl. (5) und (3) ist

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta} S_1^\circ &= 4,576 \log \frac{k_{\text{H}_3\text{O}^+}}{k_W} - 4,576 \alpha \log K_B = \\ &= 4,576 \log \frac{3,76 \cdot 10^{-3}}{2,90 \cdot 10^{-6}} - 4,576 \cdot 0,36 \cdot 4,755 = \\ &= 14,2 - 7,8 = 6,4 \text{ Cl}^{10}. \end{aligned}$$

Für Essigsäure gilt somit die lineare Beziehung von $\overleftarrow{\Delta} S_1$ zum Logarithmus der Basenkonstante.

Nach Gl. (6) ist

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ &= \beta R \ln K_B = 4,576 \cdot 0,64 \cdot 4,755 = 13,9 \text{ Cl}, \\ \overleftarrow{\Delta} S_2' - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ &= 11,3 - 13,9 = -2,6 \text{ Cl}. \end{aligned}$$

Andererseits ist nach Gl. (25)

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta} S_2' - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ &= -\frac{93,9}{293,15} + 0,72 \cdot 4,576 (4,755 - 4,3)^{10} - 3,2 = \\ &= -0,32 + 1,5 - 3,2 = \\ &= -2,0 \text{ Cl}. \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen den beiden $(\overleftarrow{\Delta} S_2' - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ)$ -Werten ist auf den Unterschied zwischen der Summe $\overleftarrow{\Delta} S_1 + \overleftarrow{\Delta} S_2' + \overleftarrow{\Delta} S_i = 20,8 \text{ Cl}$ und $\overleftarrow{\Delta} S = 21,4 \text{ Cl}$ zurückzuführen. Die Fehlerfortpflanzungsrechnung ergab für die Entropiesumme $20,8 \pm 0,8 \text{ Cl}^1$. Der Unterschied der beiden $(\overleftarrow{\Delta} S_2' - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ)$ -Werte liegt demnach innerhalb des Fehlerintervalls der Entropiesumme.

Da der Betrag von $\overleftarrow{\Delta} S_i$ zehnmal größer als $\frac{\overleftarrow{\Delta} H}{T}$ ist, ist die Unterschreitung des $\overleftarrow{\Delta} S_2^\circ$ -Wertes in erster Linie auf die innere Wasserstoffbrückenbindung des Acetations zurückzuführen.

¹⁰ 14,2 aus den Katalysekoeffizienten $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ und k_W bei verschiedenen Temperaturen für 20° C berechnet. Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. 95, 1781 (1964). $\log K_B^\circ$ ist nach Gl. (7) $\log K_B^\circ = \frac{14,2}{2 \cdot 0,36 \cdot 4,576} = 4,3^2$.

Für Propionsäure und Propionation als Katalysatoren der α -Glucosemutarotation liegen nur kinetische Messungen von *Brönsted* und *Guggenheim*¹¹ bei 18° C vor. Die Ionisationskonstante der Propionsäure wird durch die Gleichung⁷

¹¹ *J. N. Brönsted* und *E. A. Guggenheim*, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2554 (1927).

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Vergleich zwischen einigen Katalysekoeffizienten nach *J. N. Brönsted* und *E. A. Guggenheim* bei 18° C mit den auf 18° C umgerechneten Katalysekoeffizienten nach *Hermann Schmid* und *G. Bauer*^{10, 13}.

Wenn auch die absoluten Werte der Katalysekoeffizienten voneinander erheblich differieren, stimmen die daraus berechneten Entropiewerte, in die die Quotienten der Katalysekoeffizienten k_K und k_W entsprechend der Gleichung

$$\Delta S = 4,576 \log \frac{k_K}{k_W}$$

eingehen (bis auf Ameisensäure) genügend überein. Während *Hermann Schmid* und *Günther Bauer* die Katalysen der Mutarotation der α -Glucose direkt mit Hilfe des Polarimeters untersuchten, verfolgten *Brönsted* und *Guggenheim* die Glucosemutarotation mit Hilfe der dilatometrischen Methode. Unsere polarimetrische Meßmethode ist als direktes Meßverfahren der dilatometrischen vorzuziehen. Bei unserem Meßverfahren sind am Endwinkel der Drehung der Polarisationssebene störende Einflüsse auf die Katalysen leicht erkennbar. Derartige Störungen zeigen sich beispielsweise bei der Einwirkung von Anilin und Methylamin auf die Mutarotation der α -Glucose.

	<i>Hermann Schmid</i> und <i>G. Bauer</i>	<i>Brönsted</i> und <i>Guggenheim</i>
Katalysator	k_K (je Min., 18° C)	
H ₂ O	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COO ⁻	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$
HCOO ⁻	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$
CH ₃ COOH	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
HCOOH	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
H ₃ O ⁺	0,18	0,14
	$4,576 \log \frac{k_K}{k_W}$	
CH ₃ COO ⁻	11,3	11,2
HCOO ⁻	10,3	10,3
CH ₃ COOH	6,2	6,4
HCOOH	8,1	7,7
H ₃ O ⁺	14,2	14,5

$$\log K_S = -1213,26 \frac{1}{T} + 3,386 - 0,014055 T$$

wiedergegeben. Daraus errechnen sich für 18° C

$$\overrightarrow{\Delta H} = +106,4 \text{ cal}, \quad \overrightarrow{\Delta G} = +6480 \text{ cal}, \quad \overrightarrow{\Delta S} = -21,9 \text{ Cl},$$

$$\log K_B = 4,86.$$

Nach Gl. (3) ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_1 = 4,576 \log \frac{2,1 \cdot 10^{-3}}{9,5 \cdot 10^{-5}} = 6,14 \text{ Cl}.$$

Nach Gl. (5) ist

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 14,2^{12} - 4,576 \cdot 0,36 \cdot 4,86 = 6,18 \text{ Cl}.$$

Propionsäure befolgt also — wie Essigsäure — die lineare Beziehung zwischen $\overleftarrow{\Delta S}_1$ und $\log K_B$.

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' = 4,576 \log \frac{28,1 \cdot 10^{-3}}{9,5 \cdot 10^{-5}} = 11,3 \text{ Cl}.$$

Da für Propionation — zum Unterschied von Acetation — der Katalysekoeffizient nur bei *einer* Temperatur ermittelt wurde, kann $\overleftarrow{\Delta S}_i$ nur aus der Differenz $\overleftarrow{\Delta S} - \overleftarrow{\Delta S}_1 - \overleftarrow{\Delta S}_2'$ berechnet werden.

$$\overleftarrow{\Delta S}_i = 21,9 - 6,14 - 11,3 = 4,46 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = 4,576 \cdot 0,64 \cdot 4,86 = 14,25 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = 11,3 - 14,25 = -2,95 \text{ Cl},$$

bzw. nach Gl. (25)

$$\overleftarrow{\Delta S}_2' - \overleftarrow{\Delta S}_2^\circ = -\frac{106,4}{291,15} + 0,72 \cdot 4,576 (4,86 - 4,3) - 4,46$$

$$= -0,37 + 1,86 - 4,46 = -2,97 \text{ Cl}.$$

Es ist also $\frac{|\overleftarrow{\Delta H}|}{T} \ll \overleftarrow{\Delta S}_i$, daher erfolgt die Unterschreitung des $\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ$ -Wertes so wie bei Acetation hauptsächlich durch die innere Wasserstoffbrückenbindung des Propionations.

Ein Beispiel, bei dem die Unterschreitung des $\overleftarrow{\Delta S}_2^\circ$ -Wertes auf den Unterschied zwischen $\log K_B$ und $\log K_B^\circ$ zurückzuführen ist, ist das

¹² Hermann Schmid, Mh. Chem. 100, 853, 854 (1969).

Formation. Nach unseren Messungen¹³ ist die Aktivierungsenthalpie der Formationkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ebenso wie die der Ameisensäurekatalyse gleich der der Wasserkatalyse. Daher liegt — wie zu erwarten ist — keine innere Wasserstoffbrückenbindung beim Formation vor. Zur Auswertung unserer Direktmessungen der Katalyskoeffizienten bei 25° C werden die folgenden thermodynamischen Daten für die Reaktion zwischen Formation und Oxoniumion in Anwendung gebracht¹⁴:

$$\overleftarrow{\Delta S} = 17,6 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta G} = -5117 \text{ cal.}$$

Daraus errechnen sich

$$\overleftarrow{\Delta H} = +123 \text{ cal}^{14}$$

und

$$\log K_B = 3,76.$$

Nach Gl. (3) ist für 25° C¹³

$$\overleftarrow{\Delta S}_1 = 4,576 \log \frac{2,96 \cdot 10^{-4}}{4,90 \cdot 10^{-6}} = 8,1 \text{ Cl},$$

$$\overleftarrow{\Delta S}_1^\circ = 14,3 - 4,576 \cdot 0,37 \cdot 3,76 = 7,9 \text{ Cl}^{15}.$$

¹³ Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. **97**, 168 (1966); **95**, 1781 (1964); **96**, 1507 (1965).

¹⁴ H. S. Harned und B. B. Owen, Physic. Chem. of Electrolytic Solutions 514; Reinhold, New York 1950. Bei ΔH_i° für Ameisensäure Druckfehler: ΔH_i° ist nach der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ nicht — 23, sondern — 123 cal.

$$^{15} \quad 14,3 = \overleftarrow{\Delta S}_1(\text{H}_3\text{O}^+, 25^\circ \text{C}) = 4,576 \log \frac{6,47 \cdot 10^{-3}}{4,90 \cdot 10^{-6}}:$$

$6,47 \cdot 10^{-3} = k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (25° C), ber. aus den Meßresultaten von Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964).

$$4,90 \cdot 10^{-6} = k_W (25^\circ \text{C}) \text{ l. c.}$$

$$\alpha = \frac{14,3 - 6,3}{4,576 \cdot 4,74} = 0,37$$

$$6,3 = \overleftarrow{\Delta S}_1(\text{CH}_3\text{COOH}, 25^\circ \text{C}) =$$

$$= 4,576 \log \frac{1,16 \cdot 10^{-4}}{4,90 \cdot 10^{-6}}$$

$1,16 \cdot 10^{-4} = k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (25° C) nach den Meßergebnissen von Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. **97**, 168 (1966).

4,74 ist $\log K_B$ von Essigsäure, siehe Tab. 1 dieser Abhandlung.

$$\log K_B^\circ = \frac{14,3}{2 \cdot 0,37 \cdot 4,576} = 4,22.$$

Daher ist $\overleftarrow{\Delta} S_1 \doteq \overleftarrow{\Delta} S_1^\circ$.

Nach Gl. (4) ist

$$\overleftarrow{\Delta} S_2 = 4,576 \log \frac{8,63 \cdot 10^{-4}}{4,90 \cdot 10^{-6}} = 10,27 \text{ Cl}^{13}$$

und nach Gl. (6)

$$\overleftarrow{\Delta} S_2^\circ = 4,576 \cdot 0,63 \cdot 3,76 = 10,85 \text{ Cl.}$$

Daraus ergibt sich:

$$\overleftarrow{\Delta} S_2 - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ = -0,58 \text{ Cl.}$$

Andererseits ist nach Gl. (20)

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta} S_2 - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ &= \frac{123}{298,15} + 0,74 \cdot 4,576 (3,76 - 4,22)^{15} = \\ &= +0,41 - 1,56 = \\ &= -1,15 \text{ Cl.} \end{aligned}$$

Der numerische Unterschied zwischen den beiden ($\overleftarrow{\Delta} S_2 - \overleftarrow{\Delta} S_2^\circ$)-Werten ($-0,57 \text{ Cl}$) resultiert — abgesehen von dem geringfügigen Unterschied zwischen $\overleftarrow{\Delta} S_1$ und $\overleftarrow{\Delta} S_1^\circ$ ($+0,2 \text{ Cl}$) — aus der Diskrepanz zwischen $\overleftarrow{\Delta} S$ und $\overleftarrow{\Delta} S_1 + \overleftarrow{\Delta} S_2$

$$\begin{aligned} 17,6 - 18,37 &= -0,77 \text{ Cl}^{16} \\ +0,2 - 0,77 &= -0,57 \text{ Cl.} \end{aligned}$$

¹⁶ Nach der Fehlerfortpflanzungsrechnung ergibt sich für $\overleftarrow{\Delta} S_1 + \overleftarrow{\Delta} S_2 = R \left(\ln \frac{k_{HA}}{k_W} + \ln \frac{k_{A^-}}{k_W} \right)$ entsprechend den Fehlerintervallen der Katalysekoeffizienten [Hermann Schmid und G. Bauer, Mh. Chem. **96**, 1507 (1965); **97**, 170 (1966)] für 25° C ein mittlerer quadratischer Fehler von 0,045 Cl. Für den Unterschied zwischen $\overleftarrow{\Delta} S_1 + \overleftarrow{\Delta} S_2$ und $\overleftarrow{\Delta} S$ können daher Meßfehler bei der Bestimmung der Katalysekoeffizienten *nicht* verantwortlich gemacht werden. Als Fehlerquellen kommen die Bestimmung der Ionisationsentropie der Ameisensäure aus der Variation der Ionisationskonstante mit der Temperatur und die Ermittlung des $\overleftarrow{\Delta} S_1^\circ$ -Wertes in Frage.

Bei Essigsäure ergibt sich das verhältnismäßig große Fehlerintervall der Entropiesumme von $\pm 0,8 \text{ Cl}$ durch $\overleftarrow{\Delta} S_i$, das im Gegensatz zu den isotherm bestimmten Entropien

$$\overleftarrow{\Delta} S_1 = R \ln \frac{k_{HA}}{k_W} \quad \text{und} \quad \overleftarrow{\Delta} S_2 = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_W}$$

aus der Variation der Katalysekoeffizienten mit der Temperatur bestimmt wurde.

Wie aus der 2. Gleichung für $\overleftarrow{\Delta S_2} - \overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$ zu ersehen ist, ist für die Unterschreitung des $\overleftarrow{\Delta S_2}$ -Wertes der Unterschied zwischen $\log K_B$ und $\log K_B^\circ$ maßgeblich.

Das Benzoation ist hingegen ein Beispiel, bei dem das Absinken des $\overleftarrow{\Delta S_2}$ -Wertes unter $\overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$ hauptsächlich durch den negativen Wert von $\frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T}$ verursacht wird. Für die Ionisationskonstante der Benzoesäure gilt die Gleichung⁷:

$$\log K_S = -1590,2 \frac{1}{T} + 6,394 - 0,01765 T.$$

Der Koeffizient der Benzoationkatalyse der α -Glucosemutarotation wurde bei 18° C gemessen¹¹, deshalb werden mit Hilfe der vorliegenden Gleichung folgende thermodynamischen Größen für 18° C berechnet:

$$\overrightarrow{\Delta H} = +436 \text{ cal}, \quad \overrightarrow{\Delta G} = +5610 \text{ cal}, \quad \overrightarrow{\Delta S} = -17,7 \text{ Cl}, \quad \log K_B = 4,22.$$

$$\overleftarrow{\Delta S_2'} = 4,576 \log \frac{15,2 \cdot 10^{-3}}{9,5 \cdot 10^{-5}} = 10,1^{11} \dots 18^\circ \text{C}.$$

Da der Koeffizient der Benzoesäure-Katalyse der α -Glucosemutarotation nicht gemessen wurde, wird die Annahme gemacht, daß für Benzoesäure ebenso wie für Essigsäure, Propionsäure und Ameisensäure

$$\overleftarrow{\Delta S_1} = \overleftarrow{\Delta S_1^\circ}$$

gilt.

$$\overleftarrow{\Delta S_1^\circ} = 14,2 - 4,576 \cdot 0,36 \cdot 4,22 = 7,25 \text{ Cl}.$$

Die Summe $\overleftarrow{\Delta S_1} + \overleftarrow{\Delta S_2'} = 17,35 \text{ Cl}$ ist demnach in Übereinstimmung mit der Gesamtentropie $\overleftarrow{\Delta S}$.

Beim Benzoation ist also auf Grund des vorliegenden Meßergebnisses keine innere Wasserstoffbrückenbindung nachzuweisen. Daher ist

$$\overleftarrow{\Delta S_2'} = \overleftarrow{\Delta S_2}.$$

Die Gl. (20) ergibt

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\Delta S_2} - \overleftarrow{\Delta S_2^\circ} &= -\frac{436}{291,15} + 0,72 \cdot 4,576 (4,22 - 4,3) = \\ &= -1,5 - 0,26 = \\ &= -1,8 \text{ Cl}. \end{aligned}$$

Für die Abweichung des $\overleftarrow{\Delta S_2}$ -Wertes des Benzoesäure von der $\overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$ -Geraden ist somit $\frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T}$ ausschlaggebend.

Für Monochloressigsäure¹⁷ unterscheidet sich hingegen $\overleftarrow{\Delta S_1}$ von $\overleftarrow{\Delta S_1^\circ}$, während $\overleftarrow{\Delta S_2}$ annähernd $\overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$ ist.

Für 18° C ergeben sich folgende thermodynamische Daten¹⁴:
 $\overleftarrow{\Delta G} = -3772$ cal, $\overleftarrow{\Delta H} = +878$ cal, $\overleftarrow{\Delta S} = 16,0$ Cl, $\log K_B = 2,80$.
 Nach Gl. (4) ist nach den Meßergebnissen von *Brønsted* und *Guggenheim*¹¹

$$\overleftarrow{\Delta S_2} = 4,576 \log \frac{5,4 \cdot 10^{-3}}{9,5 \cdot 10^{-5}} = 8,0 \text{ Cl}$$

und nach Gl. (6)

$$\overleftarrow{\Delta S_2^\circ} = 4,576 \cdot 0,64 \cdot 2,8 = 8,2 \text{ Cl.}$$

Daher ist $\overleftarrow{\Delta S_2} \doteq \overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$.

Nach Gl. (3) ist¹¹

$$\overleftarrow{\Delta S_1} = 4,576 \frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{9,5 \cdot 10^{-5}} = 8,5 \text{ Cl}$$

und nach Gl. (5)

$$\overleftarrow{\Delta S_1^\circ} = 14,2 - 4,576 \cdot 0,36 \cdot 2,80 = 9,6 \text{ Cl.}$$

Daher ist

$$\overleftarrow{\Delta S_1} - \overleftarrow{\Delta S_1^\circ} = -1,1 \text{ Cl.}$$

Nach Gl. (19) ist

$$(\overleftarrow{\Delta S_1} + \overleftarrow{\Delta S_2}) - (\overleftarrow{\Delta S_1^\circ} + \overleftarrow{\Delta S_2^\circ}) = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2\alpha R(\ln K_B - \ln K_B^\circ),$$

und da $\overleftarrow{\Delta S_2}$ annähernd $\overleftarrow{\Delta S_2^\circ}$ ist,

$$\overleftarrow{\Delta S_1} - \overleftarrow{\Delta S_1^\circ} = \frac{\overleftarrow{\Delta H}}{T} + 2\alpha R(\ln K_B - \ln K_B^\circ) \quad (26)$$

$$= 3,0 - 4,8 = -1,8 \text{ Cl.}$$

Die Diskrepanz zwischen den beiden $(\overleftarrow{\Delta S_1} - \overleftarrow{\Delta S_1^\circ})$ -Werten

$$-1,8 - (-1,1) = -0,7 \text{ Cl}$$

¹⁷ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 857, 860 (1969).

ist, abgesehen von dem geringfügigen Unterschied zwischen $\overleftarrow{\Delta S_2}$ und $\overleftarrow{\Delta S_2}^\circ$ ($-0,2$ Cl), ebenso wie bei Ameisensäure¹⁶ darauf zurückzuführen, daß $\overleftarrow{\Delta S_1} + \overleftarrow{\Delta S_2}$ von $\overleftarrow{\Delta S}$ um $16,0 - 16,5 = -0,5$ Cl abweicht.

$$-0,2 - 0,5 = -0,7 \text{ Cl.}$$

Die Unterschreitung des $\overleftarrow{\Delta S_1}^\circ$ -Wertes ist entsprechend der Gl. (26) auf den Unterschied zwischen $\log K_B$ und $\log K_B^\circ$ zurückzuführen.