

## Der Mechanismus der Anionkatalyse des Nitramidzerfalls in wäßriger Lösung von neuen Gesichtspunkten der Säure—Basen-Katalyse aus und die kinetische Bestimmung der Entropie der Wasserstoffbrückenbindung des Wassers<sup>1</sup>

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. November 1969)

Die Eyringschen Gleichungen für den Koeffizienten der Wasserkatalyse  $k_w$  und für den Koeffizienten der Katalyse einer Reihe von Anionen mit der gleichen Aktivierungsenthalpie wie bei der Wasserkatalyse  $k_{A^-}$  ergeben für die Differenz der Aktivierungsentropien

$$\Delta S_{A^-}^* - \Delta S_w^* = \Delta S = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}.$$

Während bei der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose  $\Delta S$  die Entropieänderung der Reaktion des hydratisierten Oxoniumions mit dem hydratisierten Anion zur hydratisierten Säure ist, ist  $\Delta S$  für den Nitramidzerfall die Entropieänderung der Reaktion des hydratisierten Oxoniumions mit dem hydratisierten Anion zur nicht hydratisierten Säure. Der Reaktionsmechanismus führt über die Protonübertragung von dem Tautomeren des Nitramids zum Anion durch das Wassermolekül des hydratisierten Anions unter Bildung der nichthydratisierten Säure. Da für die  $\text{OH}^-$ -Katalysen der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose und des Nitramidzerfalls die konjugierte Säure Wasser ist, ist aus den beiden  $\text{OH}^-$ -Katalysen die Entropieänderung der Lösung der Wasserstoffbrücken des Wassers  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} - \text{O} - \text{H} \dots \text{OH}_2$  zu berechnen. Dieser Entropiewert stimmt mit dem von Walrafen aus dem Ramanpektrum des Wassers ermittelten Entropiewert überein. Nach dem Verfasser tritt an Stelle des „Brönstedtschen Katalysegesetzes“ die lineare Beziehung von  $\Delta S$  zum Logarithmus der Basenkonstante  $K_B$  bzw. zur Änderung der freien Enthalpie der

<sup>1</sup> Originalmitteilung bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hamburg am 18. September 1969.

Säureionisation. Für die allgemeine Basenkatalyse der Glucosemutarotation ist

$$\Delta S = \beta R \ln K_B,$$

für die allgemeine Basenkatalyse des Nitramidzerfalls, bei dem keine allgemeine Säurekatalyse in Erscheinung tritt, ist

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln K_B, \\ \text{also } \beta &= 1. \end{aligned}$$

Die Abweichungen von dieser Beziehung werden mit Hilfe der Thermodynamik aufgeklärt. Der Koeffizient für die allgemeine Basenkatalyse der Glucosemutarotation  $\beta$  wird auf die Wasserstoffbrückenbindung des Wassers zurückgeführt.

*The Mechanism of the Anionic Catalysis of the Decomposition of Nitramide in Aqueous Solution in the Light of New Views on Acid—Base-catalysis and the Kinetic Determination of the Entropy of the Hydrogen Bond of Water.*

Eyring equations for the coefficient of the water catalysis  $k_w$  and for the coefficient of the catalysis of a series of anions with the same activation enthalpy as water  $k_{A^-}$  give for the difference of the activation entropies

$$\Delta S_{A^-}^* - \Delta S_w^* = \Delta S = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}.$$

While at the general acid—base catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose  $\Delta S$  is the entropy change in the reaction of the hydrated oxonium ion with the hydrated anion to the hydrated acid,  $\Delta S$  for the decomposition of nitramide is the entropy change in the reaction of the hydrated oxonium ion with the hydrated anion to the unhydrated acid. The mechanism of reaction leads over the proton transfer from the tautomer of nitramide to the anion by the water molecule of the hydrated anion forming the unhydrated acid. As the conjugated acid for the hydroxide ion catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose and for the decomposition of nitramide is water, the entropy change of the breaking of the hydrogen bonds of water  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} - \text{O} - \text{H} \dots \text{OH}_2$  can be calculated. This entropy value agrees with that found by *Walrafen* from the Raman-spectrum of water. "Brönsted catalysis law" is replaced—according to the author—by the linear relation of  $\Delta S$  to the logarithm of the base constant  $K_B$ , or to the change of the free enthalpy of the acid ionization, resp. For the general base catalysis of the  $\alpha$ -glucose mutarotation

$$\Delta S = \beta R \ln K_B,$$

for the general base catalysis of the decomposition of nitramide, for which no general acid catalysis exists,

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln K_B, \\ \text{therefore } \beta &= 1. \end{aligned}$$

The deviations from this relation were cleared up by thermodynamic calculations. The coefficient of the general base catalysis of the mutarotation of  $\alpha$ -glucose  $\beta$  is due to the hydrogen bond of water.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose in wäßriger Lösung<sup>2</sup> führt auch zu neuen Gesichtspunkten hinsichtlich des Ablaufs der allgemeinen Basenkatalyse des Nitramidzerfalls in wäßriger Lösung.

Die *Eyringschen* Gleichungen für den Koeffizienten der Wasserkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose

$$k_w = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_w^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_w^*}{R}\right)$$

und für den Koeffizienten ihrer Säurekatalyse mit der gleichen Aktivierungsenthalpie wie bei der Wasserkatalyse

$$k_{HA} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_w^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{HA}}{R}\right)$$

ergeben für die Differenz der Aktivierungsentropien

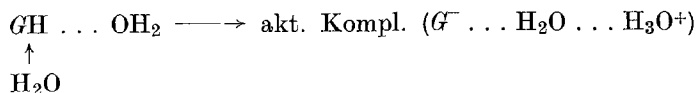
$$\Delta S_{HA}^* - \Delta S_w^* = \Delta S_1$$

den Ausdruck:

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{k_{HA}}{k_w}.$$

Diese Gleichung kann auf nachfolgende Weise interpretiert werden:

Der Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse wird durch die Formulierung

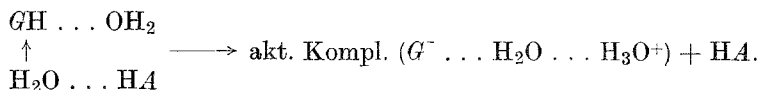


wiedergegeben.

$GH$  ist die  $\alpha$ -Glucose,  $H$  von  $GH$  ist das Wasserstoffatom der glykosidischen Hydroxylgruppe der  $\alpha$ -Glucose,  $G^-$  das Glucosation; die Punkte kennzeichnen die Wasserstoffbrückenbindung.

Bei der Säurekatalyse nimmt das Wasser der hydratisierten Säure an dem Aktivierungsvorgang teil:

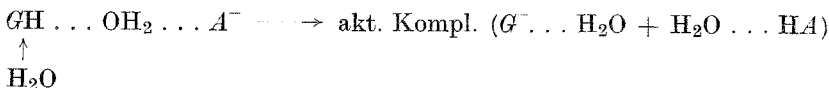
<sup>2</sup> Vorangehende Veröffentlichungen: *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **90**, 351 (1966); *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Z. Naturforsch. **21 b**, 1009 (1966); Mh. Chem. **97**, 866 (1966), **98**, 165 (1967); *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **98**, 2097 (1967); **99**, 522, 1932 (1968); **100**, 851, 1654 (1969).



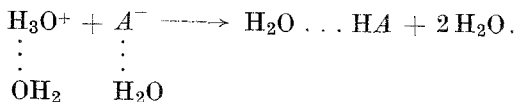
Dieser Vorgang setzt sich aus dem Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse und der Lösung der Wasserstoffbrücke  $H_2O \dots HA$  zusammen. Daher ist die Aktivierungsentropie der Säurekatalyse  $\Delta S_{HA}^*$  gleich der Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse  $\Delta S_w^*$  plus der Entropieänderung der Lösung der Wasserstoffbrücke zwischen der Säure und dem Wasser  $\Delta S_1$ . Ebenso erhalten wir aus der *Eyringschen* Gleichung für die Anionkatalyse der Glucosemutarotation mit der gleichen Aktivierungsenthalpie wie bei ihrer Wasserkatalyse die Differenz der beiden Aktivierungsentropien

$$\Delta S_{A^-}^* - \Delta S_w^* = \Delta S_2 = R \ln \frac{k_A}{k_w}.$$

Aus dieser Gleichung ist zu schließen, daß bei der Anionkatalyse das Wasser des hydratisierten Anions das Proton von der  $\alpha$ -Glucose auf das Anion überträgt.



Der Aktivierungsvorgang der Anionkatalyse besteht also in dem Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse und in der Reaktion des hydratisierten Oxoniumions mit dem hydratisierten Anion zur hydratisierten Säure:



Dieser Vorgang verläuft wegen der unmittelbaren Nähe der Ionen  $H_3O^+$  und  $A^-$  ohne zusätzliche Aktivierungsenthalpie, also nur mit der Entropieänderung

$$\Delta S_2 = \Delta S_{A^-}^* - \Delta S_w^*.$$

Bei der Katalyse des Nitramidzerfalls durch Wasser<sup>3</sup>, Formiation<sup>4</sup>, Acetation<sup>4</sup>, Benzoation<sup>4</sup> ist — wie Tab. 1 zeigt — die Aktivierungsenergie  $\Delta E^*$  und daher auch die Aktivierungsenthalpie die gleiche. Mit Hilfe der *Eyringschen* Gleichung wird wieder diese Beziehung

<sup>3</sup> Ch. A. Marlies und V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1812 (1935).

<sup>4</sup> E. C. Baughan und R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. Ser. A 158, 464 (1937).

$$\Delta S = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}$$

erhalten.

Tabelle 1  
25° C

	$k$ je Min.	$\Delta E^*$ kcal	$\Delta S = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}$ Cl	$\Delta S$ (therm.) <sup>5</sup> Cl
H <sub>2</sub> O	$2,27 \cdot 10^{-5}$	19,0		
HCOO <sup>-</sup>	0,24	19,3	18,4	17,6 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,50	19,2	22,1	22,1 <sup>6</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0,55	19,4	20,1	18,8 <sup>7</sup>

Zum Unterschied von  $\Delta S_2$  der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Glucosemutarotation ist aber  $\Delta S$  der allgemeinen Basenkatalyse des Nitramidzerfalls, bei dem keine allgemeine Säurekatalyse in Erscheinung tritt, nicht die Entropieänderung der Reaktion des hydratisierten Oxoniumions mit dem hydratisierten Anion zur hydratisierten Säure, sondern die Reaktion dieser Ionen zur Säure ohne Wasserstoffbrückenbindung mit Wasser.  $\Delta S$  der allgemeinen Basenkatalyse des Nitramidzerfalls ist also die aus der Temperaturabhängigkeit der Ionisationskonstante der konjugierten Säure bestimmte Entropieänderung  $\Delta S$  (therm.).

Tabelle 2  
15° C

	$k$ (je Min.)	$\log K_B$	$\Delta S = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}$ Cl	$\Delta S$ (therm) Cl
H <sub>2</sub> O <sup>4</sup>	$6,9 \cdot 10^{-6}$			
HCOO <sup>-</sup>	0,0806	3,76	18,6	16,1 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,493	4,76	22,2	20,8 <sup>6</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0,649	4,87 <sup>9</sup>	22,8	21,5 <sup>9</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,0079	2,09 <sup>6</sup>	14,0	14,0 <sup>6</sup>
OH <sup>-</sup>	10 <sup>6</sup>	17,84 <sup>10</sup>	51,1	33,1 <sup>11, 12</sup>

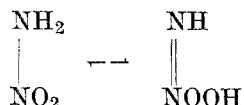
<sup>5</sup> Die aus der Temperaturabhängigkeit der Ionisationskonstante der konjugierten Säure bestimmte Entropieänderung.

<sup>6</sup> Siehe *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, Physical Chem. of electrolytic solutions, S. 514, Reinhold, New York (1950).

<sup>7</sup> Aus der Gleichung  $\log K = -1590,2 \frac{1}{T} + 6,394 - 0,01765 T$ ; *A. V. Jones* und *H. N. Parton*, Trans. Farad. Soc. **48**, 8 (1952).

In der Tab. 2 sind zusätzlich noch die Katalysatoren Propionation<sup>8</sup>, primäres Phosphation<sup>8</sup> und Hydroxidion<sup>3</sup> angeführt, von denen nur Meßresultate bei 15° C vorliegen.

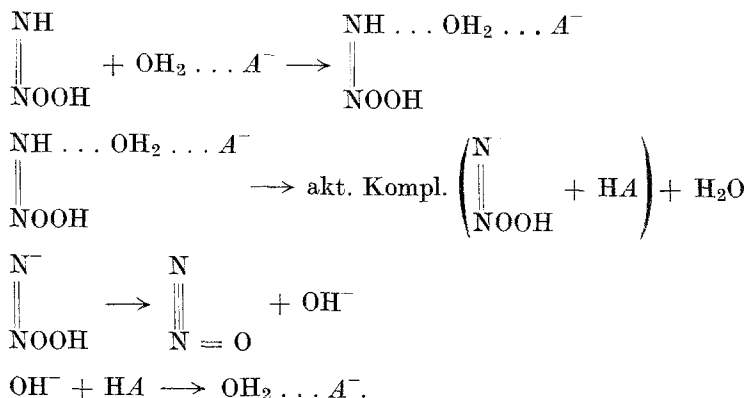
Die Katalysekoeffizienten  $k_A^-$  und  $k_w$  der allgemeinen Basenkatalyse des Nitramidzerfalls sind nach *Brönsted* und *Pedersen*<sup>8</sup> das Produkt eines Geschwindigkeitskoeffizienten und der Gleichgewichtskonstante der Tautomerie:



Da in die Gleichung

$$\Delta S = R \ln \frac{k_A^-}{k_w}$$

der Quotient der Katalysekoeffizienten  $k_A^-$  und  $k_w$  eingeht, ist die Größe  $\Delta S$  vom vorgelagerten Gleichgewicht unabhängig. Der Aktivierungsvorgang der Anionkatalyse des Nitramidzerfalls verläuft nach den vorliegenden Ergebnissen in der Weise, daß die Übertragung des Protons vom Tautomerem des Nitramids zum Anion durch das Wassermolekül des hydratisierten Anions erfolgt und daß zum Unterschied von der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Glucosemutarotation keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Säure und Wasser im aktivierten Komplex in Erscheinung tritt.



Nach dem Verfasser tritt an Stelle der *Brönsted*schen linearen Beziehung des Logarithmus des Katalysekoeffizienten zum Logarithmus der Säure- beziehungsweise Basenkonstante bei der allgemeinen

<sup>8</sup> *J. N. Brönsted* und *K. Pedersen*, *Z. physik. Chem.* **108**, 185 (1924).

Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose die lineare Beziehung von  $\Delta S_1 = R \ln \frac{k_{HA}}{k_w}$  und  $\Delta S_2 = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w}$  zum Logarithmus

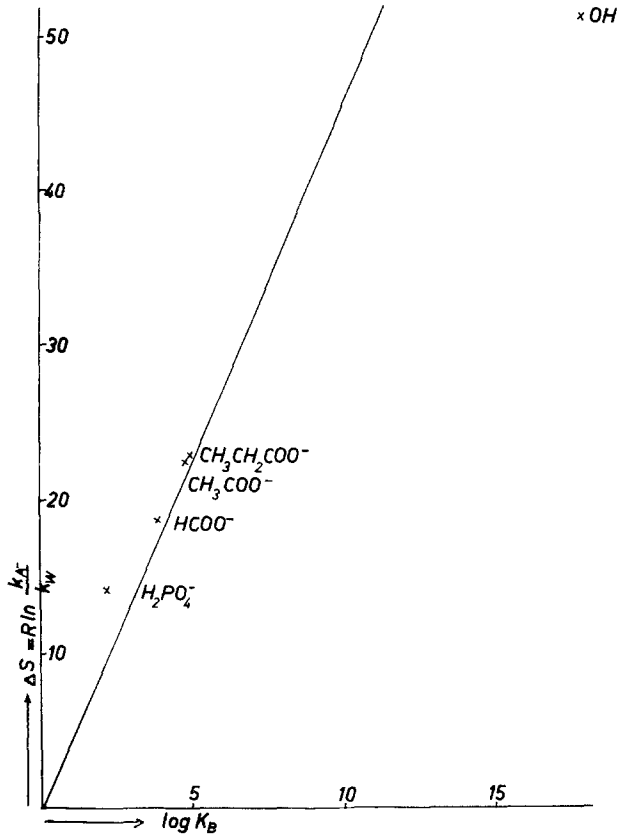


Abb. 1.

der Basenkonstante, beziehungsweise zur freien Enthalpie der Säureionisation.

Der Basenkatalyse der Glucosemutarotation entspricht demnach diese Beziehung:

$$\Delta S_2^0 = \beta R \ln K_B.$$

Die Null soll zum Ausdruck bringen, daß diese lineare Beziehung gilt.  $\beta$  ist der Koeffizient für die Basenkatalyse.

Für die allgemeine Basenkatalyse des Nitramidzerfalls, bei dem es keine allgemeine Säurekatalyse gibt, ist  $\beta = 1$ . Daher ist

$$\Delta S^0 = R \ln K_B^{13}.$$

Diese Beziehung wird durch die Gerade in Abb. 1 dargestellt. Eine starke Abweichung von der linearen Beziehung ist beim primären Phosphation und eine besonders starke Abweichung beim Hydroxidion festzustellen.

Aus der Gleichung zwischen der Änderung der freien Enthalpie  $\overrightarrow{\Delta G}$ , der Änderung der Enthalpie  $\overrightarrow{\Delta H}$  und der Änderung der Entropie  $\overrightarrow{\Delta S}$  der Säureionisation:

$$\overrightarrow{\Delta G} = \overrightarrow{\Delta H} - T \overrightarrow{\Delta S}$$

ergibt sich 
$$RT \ln K_B = \overrightarrow{\Delta H} - T \overrightarrow{\Delta S}$$

$$T \Delta S^0 = \overrightarrow{\Delta H} - T \overrightarrow{\Delta S}$$

und für 
$$\overrightarrow{\Delta H} = -\Delta H$$

und 
$$\overrightarrow{\Delta S} = -\Delta S$$

$$\Delta S - \Delta S^0 = \frac{\Delta H}{T}.$$

Die Abweichung von der linearen Beziehung der Entropie zum Logarithmus der Basenkonstante  $\Delta S - \Delta S^0$  ist außer durch Meßfehler

<sup>9</sup> Aus Gleichung  $\log K = -1213,26 \frac{1}{T} + 3,860 - 0,014055 T$ ; *H. S. Harned* und *R. W. Ehlers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2379 (1933).

<sup>10</sup> *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, l. c.<sup>8</sup>, S. 581.

$$K_B = \frac{55,5^2}{0,4505 \cdot 10^{-14}}$$

<sup>11</sup> Aus  $\log K_w = -\frac{4470,99}{T} + 6,0875 - 0,017060 T$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_w}{55,5^2}$$

$\Delta G$  ist die Änderung der freien Enthalpie der Reaktion  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , s. *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, l. c.<sup>6</sup>, S. 492.

<sup>12</sup> Die Diskrepanz zwischen  $\Delta S$  und  $\Delta S$  (therm.) wird auf S. 202 erklärt.

<sup>13</sup> Für Katalysatoren, die die lineare Beziehung von  $\Delta S$  zum Logarithmus der Basenkonstante befolgen, ist

$$\Delta S^0 = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w} = R \ln K_B,$$

daher ist 
$$k_{A^-} = k_w \cdot K_B.$$



also durch die Größe  $\frac{\Delta H}{T}$  bedingt. Für das primäre Phosphation ist für

$$15^\circ \text{ C } \Delta H = 1266 \text{ cal}^{14}, \quad \frac{\Delta H}{T} = 4,4 \text{ Cl},$$

$$\Delta S = 14,0 \text{ Cl},$$

$$\Delta S^0 = R \ln K_B = 4,576 \cdot 2,09^{14} = 9,6 \text{ Cl}$$

$$\Delta S - \Delta S^0 = 4,4 \text{ Cl}, \text{ daher } \Delta S - \Delta S^0 = \frac{\Delta H}{T}.$$

Für das Hydroxidion ist bei  $15^\circ \text{ C } \Delta H = -13\,977 \text{ cal}^{11}$ ,

$$\frac{\Delta H}{T} = -48,5 \text{ Cl}, \quad \Delta S = 51,1 \text{ Cl},$$

$$\Delta S^0 = R \ln K_B = 4,576 \log \frac{55,5^2}{0,4505 \cdot 10^{-14}} = 4,576 \cdot 17,84 = 81,6 \text{ Cl}^{15}$$

$$\Delta S - \Delta S^0 = -30,5 \text{ Cl}.$$

Diese Diskrepanz zwischen  $\Delta S - \Delta S^0$  und  $\frac{\Delta H}{T}$  ist leicht zu erklären.

$\Delta S$  für die Hydroxidionkatalyse des Nitramidzerfalls ist nämlich nicht, wie bei der entsprechenden Katalyse der Glucosemutarotation, die Entropieänderung der Reaktion des hydratisierten Hydroxidions mit hydratisiertem Oxoniumion zu Wasser, das mit den umgebenden Wassermolekülen durch Wasserstoffbrücken verbunden ist, sondern zu Wasser, das wie die übrigen konjugierten Säuren im aktivierten Komplex ohne Wasserstoffbrückenbindung vorliegt.  $\Delta S$  für Wasser mit Wasserstoffbrückenbindung, das mit  $\Delta S'$  bezeichnet werden möge, würde sich zu 33,1 Cl ergeben.

$$\Delta S' = \frac{\Delta H}{T} + \Delta S^0 = -48,5 + 81,6 = 33,1 \text{ Cl}.$$

Das ist der Wert für  $\Delta S$  (therm.) in Tab. 2 und der Wert, den wir bei der Hydroxidionkatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose für  $15^\circ \text{ C}$  gefunden haben.

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{k_{A^-}}{k_w} = 4,576 \log \frac{27,8}{1,72 \cdot 10^{-6}}^{16} = 33,0 \text{ Cl}.$$

<sup>14</sup> Berechnet aus den Daten von *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, l. c.<sup>6</sup>, S. 580.

<sup>15</sup> *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, l. c.<sup>6</sup>, S. 581.

<sup>16</sup> *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 1507 (1965).

Die Entropieänderung der Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen je Mol Wasser  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H} - \text{O} - \text{H} \dots \text{OH}_2$  ist daher für  $15^\circ \text{C}$

$$\Delta S_{aq} = \Delta S - \Delta S' = 51,1 - 33,1 = 18 \text{ Cl.}$$

Walrafen<sup>17</sup> ermittelte aus der Temperaturabhängigkeit intermolekularer Ramanintensitäten des Wassers  $\Delta S_{aq} = 17 \text{ Cl.}$  Da  $\Delta S^0$  für die Mutation der  $\alpha$ -Glucose, das mit  $\Delta S_G^0$  bezeichnet werden möge,

$$\Delta S_G^0 = \beta R \ln K_B$$

und  $\Delta S^0$  für den Nitramidzerfall mit der Bezeichnung  $\Delta S_N^0$ ,

$$\Delta S_N^0 = R \ln K_B$$

ist, ist selbstverständlich  $\beta = \frac{\Delta S_G^0}{\Delta S_N^0}$ .

Es zeigt sich für die Hydroxidionkatalyse beider Reaktionen auch,

daß  $\beta = \frac{\Delta S_G}{\Delta S_N} = \frac{33,1}{51,1} = 0,648$ , daher ist

$$\beta = \frac{\Delta S_G}{\Delta S_G + \Delta S_{aq}}.$$

Der natürliche Bruch  $\beta$  ist also auf die Entropie der Wasserstoffbrückenbindung des Wassers zurückzuführen,  $\beta$  ist demnach eine thermodynamisch fundierte Größe.

<sup>17</sup> G. E. Walrafen, Hydrogen-bonded solvent systems, S. 25, herausgegeben von A. K. Covington und P. Jones, Verlag Taylor & Francis, London (1968).