

Reaktionsmechanismen des Oxoniumions von neuen Gesichtspunkten der Säure—Basen-Katalyse¹

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. August 1970)

Es wird gezeigt, daß das Hydroxidion mit der α -Glucose auf zweierlei Weise reagiert. Einerseits bewirkt es durch Vermittlung der Hydrathülle Mutarotation der α -Glucose, andererseits reagiert es äußerst rasch als teilweise dehydratisiertes Hydroxidion unter Bildung des α -Glucosations, ohne Mutarotation der α -Glucose.

Diese Erkenntnis in Verbindung mit der Bestimmung der Entropie der Wasserstoffbrückenbindung des hydratisierten Oxoniumions durch den Verfasser führt auch zu neuen Anschauungen über den Mechanismus sehr rascher Oxoniumionreaktionen.

Die Entropie der Wasserstoffbrückenbindung des hydratisierten Oxoniumions ΔS wurde vom Verfasser aus den Koeffizienten der Wasserkatalyse k_W und der Oxoniumionkatalyse $k_{H_3O^+}$ der Mutarotation der α -Glucose ermittelt:

$$\Delta S = R \ln k_W/k_{H_3O^+}.$$

Da das Proton des hydratisierten Oxoniumions von den beiden Sauerstoffatomen gleich stark angezogen wird, ist $(\Delta S)/2$ die Entropie der Wasserstoffbrückenbindung des einfach hydratisierten Protons, das sich als aktiviertes Oxoniumion der Reaktionen des Oxoniumions mit den Anionen erweist. Während für die Reaktion des Oxoniumions mit dem Hydroxidion nur die Aktivierung des Oxoniumions erforderlich ist, muß bei der Reaktion mit Acetation außerdem dieses Anion aktiviert werden (Trennung der inneren Wasserstoffbrückenbindung). Die Aktivierungsenthalpie des Acetations wird aus der Acetation- und Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ermittelt. Die Aktivierungsenthalpie der Reaktion des Oxoniumions mit Acetation ist also die Summe der Aktivierungsenthalpien des Oxoniumions und des Anions.

Die hohe Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions in wäßriger Lösung ist auf den durch das einfach hydratisierte

¹ Originalmitteilung bei der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie am 9. Mai 1970 in Heidelberg. Siehe Ber. Bunsen-Ges. **74**, 936 (1970).

Proton initiierten Protonenaustausch zwischen den Wassermolekülen zurückzuführen.

Reaction Mechanisms of the Oxonium Ion in the Light of New Views on Acid—Base Catalysis

Hydroxide ion is shown to react with α -glucose in two ways. Firstly, it catalyses mutarotation of α -glucose in conjunction with the hydrate sheath, and secondly, it reacts extremely rapidly as partially dehydrated hydroxide ion with formation of α -glucosate ion without mutarotation of α -glucose.

This knowledge, combined with the author's determination of the hydrogen bond entropy of the hydrated oxonium ion leads to new views on the mechanism of very rapid oxonium ion reactions.

The hydrogen bond entropy of the hydrated oxonium ion ΔS was determined by the author from the coefficients of the water catalysis k_W and oxonium ion catalysis $k_{H_3O^+}$ of the mutarotation of α -glucose

$$\Delta S = R \ln k_W/k_{H_3O^+}.$$

As the proton of the hydrated oxonium ion is attracted by both oxygen atoms with the same intensity, $(\Delta S)/2$ is the hydrogen bond entropy of the single hydrated proton, which is to be considered as the activated oxonium ion of the reactions between the oxonium ion and the anions.

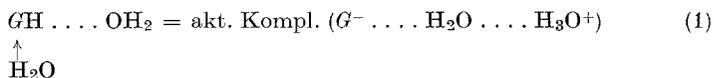
While only the activation of the oxonium ion is necessary for the reaction of the oxonium ion with hydroxide ion, the reaction of the oxonium ion with acetate ion needs furthermore the activation of this anion, which consists of rupture of the internal hydrogen bond of this anion. The enthalpy of activation of the acetate ion is determined by the author from the acetate ion catalysis and the water catalysis of the α -glucose mutarotation. The activation enthalpy of the reaction of the oxonium ion with acetate is therefore the sum of the activation enthalpies of the oxonium ion and of the anion.

Furthermore it is shown that the high migration velocity of the hydrogen ion in aqueous solution is due to the proton exchange between the water molecules, initiated by the single hydrated proton.

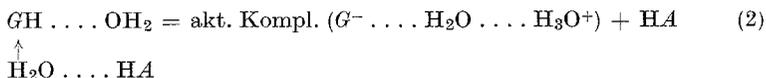
Die Säure- und Anion-Katalysen der Mutarotation der α -Glucose basieren auf der Wasserkatalyse dieser Reaktion². Der Aktivierungsvorgang der reinen Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben³:

² *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 1011 (1964); *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1783 (1964); **96**, 1507 (1965); **97**, 169 (1966); *Z. Naturforsch.* **21 b**, 1009 (1966); *Hermann Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **90**, 354 (1966).

³ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 1933 (1968).



GH ist die α -Glucose, H von GH ist das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am C-1, G^- ist das Glucosation und die Punktreihe bedeutet die Wasserstoffbrückenbindungen. Der Aktivierungsvorgang der Katalyse der α -Glucose-Mutarotation durch Säuren, HA, wird durch die folgende Gleichung der Hydrolyse durch die hydratisierten Säuren veranschaulicht⁴.



Der Katalysekoeffizient der Säuren k_{HA} ist nach der *Eyringschen* Gleichung:

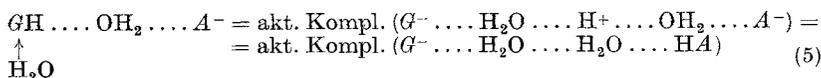
$$k_{\text{HA}} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{W}}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{HA}}^*}{R}\right) \quad (3)$$

Die Aktivierungsenthalpie der Säurekatalyse ist gleich der der Wasserkatalyse ΔH_{W}^* . Für die Aktivierungsentropie der Säurekatalyse ΔS_{HA}^* folgt aus Gl. (1) und (2):

$$\Delta S_{\text{HA}}^* = \Delta S_{\text{W}}^* + \Delta S_1 \quad (4)$$

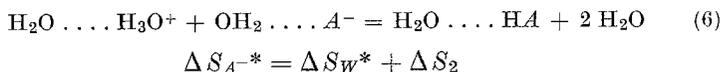
ΔS_1 ist die Entropie der Lösung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Säure HA und dem Wasser.

Der Aktivierungsvorgang der Katalyse durch Anionen A^- ohne innere Wasserstoffbrückenbindung wird durch die Hydrolysegleichung⁵



wiedergegeben.

Die Aktivierungsentropie der Anionkatalyse $\Delta S_{A^-}^*$ ist nach dieser Gleichung und der der Wasserkatalyse gleich der Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse ΔS_{W}^* , vermehrt um die Entropieänderung ΔS_2 bei der Neutralisationsreaktion:



Das Hydroxidion reagiert mit α -Glucose auf zweierlei Weise⁶. Die primäre Reaktion ist die sehr schnelle Bildung des α -Glucosations,

⁴ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 1934 (1968).

⁵ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 1935 (1968).

⁶ *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 1506 (1965).

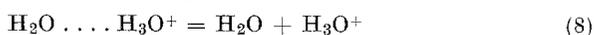
ohne Mutarotation der α -Glucose. Die zweite Reaktion des Hydroxidions ist die — im Vergleich zur ersten langsame — Katalyse der α -Glucose-Mutarotation. Diese Katalyse erfolgt im Sinne der Gl. (6) unter Vermittlung der Hydrathülle des Hydroxidions⁶. Daher muß bei der schnellen Reaktion mit α -Glucose ein Hydroxidion, das durch teilweisen Verlust der Hydrathülle aktiviert worden ist, vorliegen⁶. Über solche Reaktionen des Hydroxidions wird später genauer berichtet werden.

Der Nachweis, daß das Hydroxidion durch teilweise Abspaltung der Hydrathülle aktiviert wird, erweist sich auch für andere Reaktionen mit Ionen als sehr bedeutungsvoll. Von diesem Gesichtspunkte aus werden nun Reaktionsmechanismen des Oxoniumions erläutert.

Für die Oxoniumionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose gilt nach Gl. (4):

$$\Delta S_{\text{H}_3\text{O}^+}^* = \Delta S_{\text{W}^*} + \Delta S_1 \quad (7)$$

wobei ΔS_1 die Änderung der Entropie der Reaktion



ist.

Nach der *Eyringschen* Gleichung für den Katalysekoeffizienten des Oxoniumions

$$\ln k_{\text{H}_3\text{O}^+} = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta H_{\text{W}^*}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{H}_3\text{O}^+}^*}{R} \quad (9)$$

und für den Katalysekoeffizienten des Wassers

$$\ln k_{\text{W}} = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta H_{\text{W}^*}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{W}^*}}{R} \quad (10)$$

ergibt sich

$$\ln \frac{k_{\text{H}_3\text{O}^+}}{k_{\text{W}}} = \frac{\Delta S_{\text{H}_3\text{O}^+}^* - \Delta S_{\text{W}^*}}{R} = \frac{\Delta S_1}{R} \quad (11)$$

Daher ist

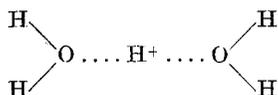
$$\Delta S_1 = R \ln \frac{k_{\text{H}_3\text{O}^+}}{k_{\text{W}}} = 4,576 \log \frac{k_{\text{H}_3\text{O}^+}}{k_{\text{W}}} \quad (12)$$

Für 25° C ist

$$\Delta S_1 = 14,3 \text{ Cl}^7. \quad (13)$$

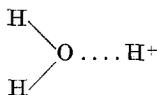
⁷ *Hermann Schmid*, *Mh. Chem.* **101**, 1149, Anmerkung ¹⁵ (1970).

Das hydratisierte Oxoniumion⁸ $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+$ hat offenbar die Strukturformel



mit gleich starken Wasserstoffbrückenbindungen des Protons zu den beiden Sauerstoffatomen.

In Analogie zum Hydroxidion kommen wir durch teilweise Dehydratisierung zu einem aktivierten Oxoniumion, das mit dem einfach hydratisierten Proton

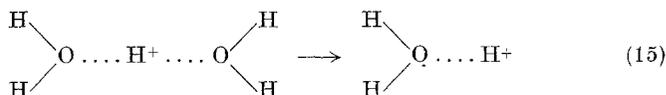


identisch ist.

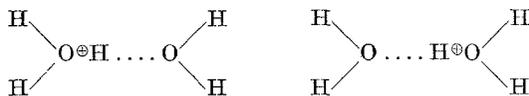
In der Abhandlung über den Mechanismus der Ionisation des Wassers⁹ berechnete der Verfasser die Aktivierungsenthalpie der Reaktion des Oxoniumions mit dem Hydroxidion zu

$$\Delta H^* = 2247 \pm 85 \text{ cal} \dots 25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm.} \quad (14)$$

Nach der vorliegenden Theorie besteht der Aktivierungsvorgang in der Reaktion:



⁸ Nach *G. Zundel, H. Noller* und *G. M. Schwab*, Z. Elektrochem. **66**, 129 (1962) fluktuiert das Proton im einfach hydratisierten Oxoniumion H_5O_2^+ . Das Fluktuieren des Protons tritt nach *E. Wicke, M. Eigen* und *Th. Ackermann*, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **1**, 340 (1954) auch in der H_9O_4^+ -Gruppe auf. Die beiden Grenzstrukturen von H_5O_2^+ (*G. Zundel*, Angew. Chem. **81**, 515 [1969])



werden in der vorliegenden Abhandlung durch die einzige Formel



wiedergegeben.

⁹ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **98**, 2102 (1967).

mit der Entropieänderung $\frac{\Delta S_1}{2} = 7,15 \text{ Cl} \pm 0,029^{10}$ für 25° C und 1 atm.

Für 25° C ist

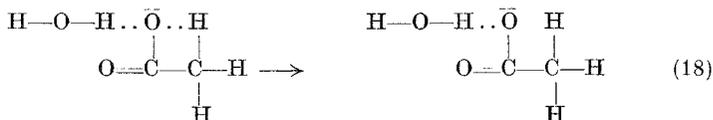
$$T \frac{\Delta S_1}{2} = 2130 \pm 8,5 \text{ cal.} \quad (16)$$

Da der Unterschied zwischen ΔH^* und $\frac{T \Delta S_1}{2}$ mit dem Fehlerintervall von ΔH^* kommensurabel ist, ist anzunehmen, daß $\Delta H^* = T \frac{\Delta S_1}{2}$ für 25° C und 1 atm. annähernd gilt, daß also die Standardgröße der freien Enthalpie der Reaktion (15) bei 25° C und 1 atm. vernachlässigt werden kann, was bedeutet, daß die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^+ \dots \text{OH}_2]} \quad (17)$$

bei 25° C und 1 atm. annähernd 1 ist¹¹.

Bei der Reaktion des Oxoniumions mit Acetation und anderen Fettsäureanionen ist außer der Aktivierung des Oxoniumions die Aktivierung dieser Anionen erforderlich, die in der Trennung der inneren Wasserstoffbrückenbindung dieser Anionen besteht¹².



¹⁰ Gerechnet aus den Fehlerintervallen der Koeffizienten der Katalyse der α -Glucose-Mutarotation durch Oxoniumion und Wasser. *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964).

¹¹ In der Abhandlung von *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **99**, 526 (1968); siehe auch Mh. Chem. **99**, 1938 (1968); **100**, 1661 (1969) wurde für die Ionisationskonstante der Essigsäure und Ameisensäure bei 25° C und 1 atm. die Gleichung

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}]} \text{ aufgestellt, also } \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}]} = 1$$

angenommen. Da die Entropien der Wasserstoffbrückenbindungen dieser Säuren in wäßr. Lösung mit denen des einfach hydratisierten Protons kommensurabel sind, ist der vorliegende Befund beim einfach hydratisierten Proton ein Beleg dafür, daß dieser Ansatz auch für Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure bei 25° C und 1 atm. (annähernd) zutrifft.

¹² *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 1654 (1969).

Der Verfasser berechnete die Entropieänderung dieser Reaktion ΔS_i aus der Acetationkatalyse und der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose. Sie beträgt

$$\Delta S_i = 3,2 \text{ Cl} \dots 20^\circ \text{ C}^{13}. \quad (19)$$

Der Verfasser hat gezeigt, daß die Enthalpieänderung der Trennung der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Acetations ΔH_i sich als Differenz der Aktivierungsenthalpie der Acetationkatalyse und der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose unabhängig von der Entropiebestimmung für 20° C zu 970 cal ergibt¹³.

$$T \Delta S_i = 938 \text{ cal} \dots 20^\circ \text{ C}.$$

Somit erhält man für die Aktivierungsenthalpie der Lösung der inneren Wasserstoffbrückenbindung des Acetations bei 20° C $\Delta H_i = -T \Delta S_i$. Es ist also die Standardgröße der freien Enthalpie der Lösung der inneren Wasserstoffbrücke des Acetations bei 20° C zu vernachlässigen; also ist die Konstante des Gleichgewichts zwischen dem Acetation *ohne* innere Wasserstoffbrücke und dem *mit* innerer Wasserstoffbrücke bei 20° C nahezu 1.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Oxoniumion—Acetation-Reaktion k_r ist daher nach der *Eyrings*chen Gleichung für die Aktivierung des Oxoniumions und des Acetations

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{T \Delta S_1}{2RT} - \frac{\Delta H_i}{RT} \right)^{14}$$

Für 20° C^{15} errechnet sich

$$k_r = 3,2 \cdot 10^{10} \text{ je Sekunde}$$

in guter Übereinstimmung mit den Messungen von *Eigen* und *Schoen*¹⁶, die für 25° C

$$k_r = 4,5 \cdot 10^{10} \text{ je Sekunde}$$

ergaben.

Die Kenntnis der Aktivierungsenthalpie des Oxoniumions ermöglicht auch den Nachweis, daß die hohe Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions in wäßriger Lösung auf den durch das einfach hydratisierte Proton initiierten Protonenaustausch zwischen den Wassermolekülen zurückzuführen ist:

¹³ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **100**, 1658 (1969).

¹⁴ Da $T \frac{\Delta S_1}{2}$ genauer ist als ΔH^* , wird $T \frac{\Delta S_1}{2}$ in die *Eyrings*che Gleichung für k_r eingesetzt.

¹⁵ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **101**, 1156, Anmerkung ¹⁰ (1970).

¹⁶ *M. Eigen* und *J. Schoen*, Z. Elektrochem. **59**, 483 (1955).

Der Mehrbetrag der Protonensprünge für den linearen Fall in einer Richtung ist daher

$$\begin{aligned} j_+ - j_- &= \frac{1}{2} \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^*}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{eF_i l}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{eF_i l}{2kT}\right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{eF_i l}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^*}{RT}\right). \end{aligned}$$

Für den allgemeinen Fall im Raume ist nach *Gierer* und *Wirtz*¹⁶ statt $eF_i l$ ein Drittel dieses Werts zu setzen, daher ist

$$\Delta j = \frac{1}{6} \cdot \frac{eF_i l}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^*}{RT}\right).$$

Die Extrawanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions bei unendlicher Verdünnung in cm je Sek., v , ist

$$v = l \Delta j$$

und die Extrabeweglichkeit des Wasserstoffions bei unendlicher Verdünnung, u , in $\text{cm}^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

$$u = \frac{96\,500}{300} \cdot \frac{v}{E},$$

wenn E die äußere Feldstärke bedeutet.

Setzen wir näherungsweise die innere Feldstärke F_i gleich der äußeren Feldstärke E , so erhalten wir für 25° C und 1 Atm.

$$u = \frac{96\,500}{300} \frac{e l^2}{6 h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1^*}{RT}\right) = 325 \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

Unter der Annahme, daß die normale Beweglichkeit des Wasserstoffions gleich der des Lithiumions ist, erhalten wir aus den Leitfähigkeitsmessungen die Extrabeweglichkeit des Wasserstoffions für unendliche Verdünnung bei 25° C und 1 Atm.¹⁹:

$$\Lambda_0(H^+) - \Lambda_0(\text{Li}^+) = 349,8 - 38,7 = 311,1 \text{ cm}^2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

¹⁹ Siehe *G. Kortüm* und *W. Vogel*, l. c.¹⁷, S. 238.