

Dieses Heft und seine Beiträge sind

## WILHELM FOERST

zum 65. Geburtstag am 14. Juni 1963 gewidmet

### Protonenübertragung, Säure-Base-Katalyse und enzymatische Hydrolyse. Teil I: Elementarvorgänge[\*]

VON DR. M. EIGEN

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, GÖTTINGEN

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag gewidmet

*Das Proton nimmt als Träger und Vermittler chemischer Reaktionen in der Lösungsphase eine ausgezeichnete Stellung ein. Viele Reaktionen der organischen Chemie werden durch Säuren oder Basen katalysiert; insbesondere aber enthalten die meisten Enzyme Wirkgruppen, die eine Säure-Base-Katalyse vermitteln. Ein Verständnis der Reaktionsmechanismen setzt die Kenntnis der Elementarschritte und ihres zeitlichen Ablaufs voraus. Die systematische Untersuchung dieser Elementarschritte ist erst durch die Entwicklung neuer Methoden zur Untersuchung sehr schneller Reaktionen möglich geworden. In der vorliegenden Arbeit wird zusammenfassend über die Ergebnisse derartiger Untersuchungen berichtet. Sie ergeben ein relativ vollständiges Bild der Elementarmechanismen der Protonenübertragung und führen zu einer umfassenden Beschreibung der Gesetzmäßigkeiten der Säure-Base- und Enzym-Katalyse.*

#### 1. Strukturelle Voraussetzungen für den Protonentransport in wässrigen Medien

Der Zustand des (solvatisierten) Protons in wässrigen Medien ist durch vier Struktureinheiten gekennzeichnet:

Das elementare Proton  $H^+$ ,  
das Hydronium-Ion  $H_3O^+$  (primäre Hydratation),  
das Assoziat  $H_9O_4^+$  (sekundäre Hydratation), sowie eine tertiäre Hydratation an der Peripherie des Komplexes. Abbildung 1 zeigt das Modell eines derartig aufgebauten Hydratkomplexes. Es wurde bereits ausführlich beschrieben [1–3].

[\*] Teil II (Katalysemechanismen) erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

[1] E. Wicke, M. Eigen u. Th. Ackermann, Z. physik. Chem. (N.F.) 1, 340 (1954).

[2] M. Eigen u. L. de Maeyer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 247, 505 (1958).

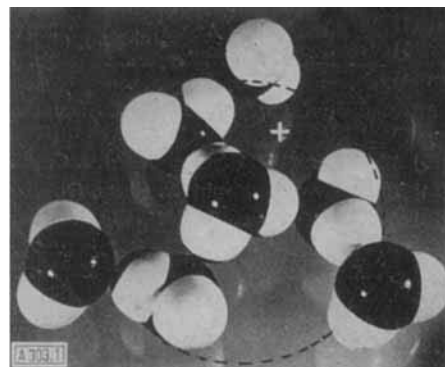


Abb. 1. Modell eines  $H^+$ -Hydratkomplexes mit den Struktureinheiten  $H_3O^+$  (Zentrum),  $H_9O_4^+$  (innerhalb des Kreises) und mit tertiärer Hydratation (außerhalb des Kreises). Die pyramidale Anordnung fügt sich in die Struktur des hexagonalen Eises ein. Die Bildung weiterer H-Brücken zwischen den sekundären  $H_2O$ -Molekeln [4] wäre nur unter Herausbewegung der Brückenprotonen aus der O—O-Verbindungsline möglich.

Die einzelnen Struktureinheiten lassen sich direkt nachweisen (Literatur siehe Tabelle 1).

H<sup>+</sup> (Proton)

Tabelle 1. Nachweis des Hydronium-Ions [a] und H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>-Komplexes [b].

Methode	Medium	Literatur	
		H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Massenspektrum	Wasserdampf	[9]	
a) Feldemission	Wasserdampf	[5]	[5]
b) Glimmentladung	Wasserdampf	[7]	[7]
Röntgenstruktur	Säuremonohydrat	[10]	
IR-Spektrum	Säuremonohydrat	[11, 12]	
	wässrige Lösung	[13, 14] [c]	
Raman-Spektrum	Säuremonohydrat	[15]	
	wässrige Lösung	[16] [c]	
Magnetische Kernresonanz	Säuremonohydrat	[6, 17, 18]	
Molrefraktion	wässrige Lösung	[19]	
Leitfähigkeit	H <sub>2</sub> O in abs. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[20]	
Thermisch-kalorische Messungen			
a) Gefrierpunkts-erniedrigung	H <sub>2</sub> O in versch. Solventien	[20]	
b) Hydratationswärmen	wässrige Lösung	[21]	
c) Temperaturabhängigkeit der spez. Wärmen	wässrige Lösung		[1]
Solvenextraktion	Lösungsmittel-Gemische		[23–25]
Kinetische Untersuchungen			
Säure-Base-Katalyse	H <sub>2</sub> O in versch. Solventien	[22]	
Wirkungsquerschnitt bei protolyt. Reaktionen	wässrige Lösung		[2, 3]
Theorie		[26–29]	[30]

[a] Erste Erwähnung von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bei Collie u. Tickle [31].

[b] Weitere Literaturhinweise bei R. P. Bell: The Proton in Chemistry Cornell University Press, 1959. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: S. 19 bis 23; H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>: S. 81 bis 83.

[c] Zuordnung zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zweifelhaft, da die gleiche Bande in konzentrierten Base-Lösungen auftritt.

[3] M. Eigen u. L. de Maeyer in: The Structure of Electrolytic Solutions. Wiley, New York 1959, S. 64ff.

[4] W. v. E. Doering, persönliche Mitteilung.

[5] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959); 15a, 822 (1960).

[6] R. E. Richards u. J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc. 47, 1261 (1951).

[7] P. F. Knewstubb u. A. W. Tickner, Vortrag, Meeting on Mass Spectrometry, A.S.T.M. Atlantic City 1960 (Meßdaten: persönliche Mitteilung).

[8] Th. Ackermann, Discuss. Faraday Soc. 24, 180 (1957).

[9] M. M. Mann, A. Hustrulid u. J. T. Tate, Physic. Rev. 58, 340 (1940).

[10] M. Volmer, Liebigs Ann. Chem. 440, 200 (1924).

[11] D. E. Bethel u. N. Sheppard, J. chem. Physics 21, 1421 (1953).

[12] C. C. Ferriso u. D. F. Hornig, J. Amer. chem. Soc. 75, 4113 (1953).

[13] M. Falk u. P. A. Giguère, Canad. J. Chem. 35, 1195 (1957).

[14] Th. Ackermann, Z. physik. Chem. (N.F.) 27, 253 (1961).

[15] J. T. Mullhaupt u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 24, 169 (1956).

[16] W. R. Busing u. D. F. Hornig, J. physik. Chem. 65, 284 (1961).

[17] J. A. S. Smith, Quart. Revs. (Chem. Soc., London) 7, 279 (1953).

[18] Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu u. K. Kigoshi, J. chem. Physics 19, 1069 (1951).

[19] K. Fajans u. G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).

[20] A. Hantzsch, Z. physik. Chem. 61, 257 (1908).

[21] K. Fajans, Naturwissenschaften 9, 729 (1921).

[22] H. Goldschmidt u. O. Udby, Z. physik. Chem. 60, 728 (1907).

[23] D. G. Tuck u. R. M. Diamond, Proc. chem. Soc. (London) 1938, 236.

Das Proton als Elementarteilchen unterscheidet sich von allen in wässriger Lösung beständigen Ionen durch das Fehlen einer Elektronenhülle. Besonders in seinen Leitungseigenschaften (z.B. in Eiskristallen, siehe unten) zeigt es manche Parallelen zum Elektron. Von diesem unterscheidet es sich aber durch seine wesentlich größere Masse, die für die Wellennatur (Tunneleffekt bei der Protonenübertragung) von entscheidender Bedeutung ist. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Elementareigenschaften des Protons im Vergleich zum Elektron und Li<sup>+</sup>-Ion.

Tabelle 2. Elementareigenschaften von Elektron, Proton und Li<sup>+</sup>-Ion.

	Radius [cm]	Massenzahl [m/mp]	DeBroglie-Wellenlänge[a] [cm]
Elektron	1,42·10 <sup>-13</sup> [b]	1/1836	6,2·10 <sup>-7</sup>
Proton	~2·10 <sup>-13</sup>	1	1,5·10 <sup>-8</sup>
<sup>7</sup> Li <sup>+</sup> -Ion	7,8·10 <sup>-9</sup>	7	5,5·10 <sup>-9</sup>

[a]  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ , bezogen auf eine kinetische Energie der Partikel von  $\frac{3}{2} kT$  (T = 300 °K) in potentialfreiem Raum.

[b] „Klassischer“ Elektronenradius:  $e_0^2/2mc^2$ .

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Hydronium-Ion)

Auf Grund seines kleinen Radius tritt das Proton mit polaren Molekeln in engen Kontakt und wirkt stark polarisierend. Es ist daher in Wasser nicht als isoliertes Elementarteilchen beständig, sondern lagert sich unter Bildung einer Hauptvalenzbindung an eine H<sub>2</sub>O-Molekel an.

Das Molekül-Ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> läßt sich massenspektrometrisch in ionisiertem Wasserdampf nachweisen. So konnte Beckey [5] mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle zeigen, daß im Massenspektrum einer H<sub>2</sub>O–D<sub>2</sub>O-Mischung vier um je eine Masseneinheit voneinander getrennte Banden auftreten, die den Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>DO<sup>+</sup>, HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup> und D<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zuzuordnen sind (Abb. 2). Die symmetrische Struktur des H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ions geht aus dem in Abb. 3 wiedergegebenen kernmagnetischen Resonanzspektrum hervor.

[24] A. H. Laurene, D. E. Campbell, S. E. Wiberley u. H. M. Clark, J. physik. Chem. 60, 901 (1956).

[25] R. P. Bell u. K. N. Bascombe, Discuss. Faraday Soc. 34, 158 (1957).

[26] F. Hund, Z. Physik 31, 81 (1925); 32, 1 (1925).

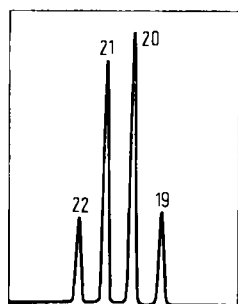
[27] F. O. Rice u. E. Teller: The Structure of Matter. Wiley, New York 1940, S. 94, 113.

[28] Y. K. Syrkin u. M. E. Dyatkina: Structure of Molecules and the Chemical Bonds Butterworth, London 1949, S. 111.

[29] R. Grahn, Arkiv Fysik 19, 147 (1961); 21, 1 (1962).

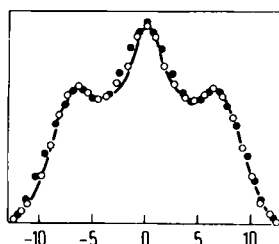
[30] R. Grahn, Arkiv Fysik 21, 13 (1962).

[31] J. N. Collie u. Th. Tickle, J. chem. Soc. (London) 75, 710 (1899).



A 303.2

Abb. 2. Feldemissionsmassenspektrum einer Mischung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  nach Beckey [5]. Das Auftreten von 4 Banden beweist die Existenz von  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Wäre  $\text{H}_2\text{O}^+$  das Ionisationsprodukt, so dürften nur 3 Banden zu beobachten sein. In diesem Experiment wird eine Absolut Eichung der Massenskala auf elegante Weise umgangen.

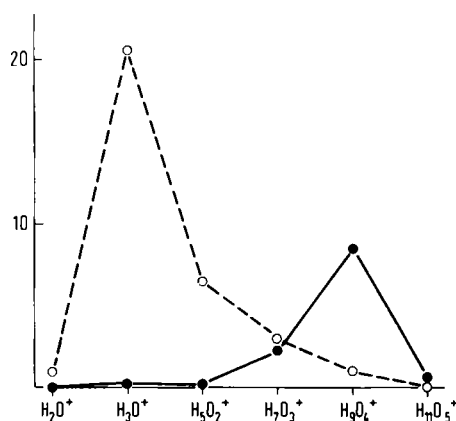


A 303.3

Abb. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von  $\text{H}_3\text{O}^+$  in  $\text{HNO}_3$ -Monohydrat-Kristallen bei  $90^\circ\text{K}$  (nach Richards und Smith [6]). Die ausgezogene Kurve wurde für eine Verteilung der Protonen auf die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks (Seitenlänge  $1,72 \text{ \AA}$ ) berechnet. Abszisse: Magnetische Feldstärke [Gauss].

### $\text{H}_9\text{O}_4^+$ (Sekundäre Hydratation)

Die symmetrische Verteilung der positiven Überschußladung auf die drei Protonen im Hydronium-Ion ermöglicht die Bildung dreier sehr stabiler Wasserstoffbrücken zu benachbarten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln. Das Proton besitzt innerhalb dieses Molekülkomplexes eine extrem hohe Beweglichkeit. Seine Lokalisierung im zentralen



A 303.4

Abb. 4. Massenspektrometrische Häufigkeitsverteilung von  $\text{H}^+$ -Hydratkomplexen in der Glimmentladung nach Knewstubb und Tickner [7].

(○- - -○) Kathodenabstand:  $1,5 \text{ cm}$ . (●- - -●) Kathodenabstand:  $6 \text{ cm}$ . In Kathodennähe ist das Gleichgewicht stark gestört. Nur hier findet man nennenswerte Mengen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  (und geringe Mengen von  $\text{H}_2\text{O}^+$ ). Unter Normalbedingungen (größerer Kathodenabstand) zeigt  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  die höchste Stabilität.

Ordinate: relative Häufigkeit.

$\text{H}_3\text{O}^+$  entspricht nur einem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auch die Existenz des  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplexes und seine gegenüber anderen Assoziaten ausgezeichnete Stabilität läßt sich massenspektrometrisch direkt nachweisen [5]. Knewstubb und Tickner [7] konnten zeigen, daß die bei der Glimmentladung auftretenden Ionisationsprodukte nach Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung ein scharfes Häufigkeitsmaximum für  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  aufweisen (Abb. 4).

### Tertiäre Hydratation

An der Peripherie des  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplexes bilden sich – wie zwischen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln in flüssiger Phase – weitere (relativ labile) H-Brücken aus. Der gerichtete Auf- und Abbau derartiger H-Brücken bewirkt eine „Strukturdifusion“ des gesamten Hydratkomplexes, die für die Driftbeweglichkeit des Protons in wässriger Lösung geschwindigkeitsbestimmend ist. Die tertiäre Hydratation zeigt zwischen  $0$  und  $150^\circ\text{C}$  eine starke Temperaturabhängigkeit. Sie kommt daher besonders deutlich in der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Molwärmen starker Säuren zum Ausdruck [1].

Ähnliche Strukturverhältnisse liegen beim „Defektproton“ vor [8], wobei dem Hydronium-Ion das Hydroxyl-Ion  $\text{HO}^-$  und dem sekundären Hydratkomplex  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  eine (wahrscheinlich weniger stabile) Struktureinheit  $\text{H}_7\text{O}_4^-$  entsprechen.

### Mechanismus des Protonentransportes

Für den Mechanismus der Protonen-Überschuß- und -Ersatzleitung in flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  gibt es zwei Möglichkeiten:

a) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht im Übergang des Protons von  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel der sekundären Hydratstruktur. Dann muß die Umwandlung innerhalb der Tertiärstruktur (Umwandlung zur sekundären und Bildung einer neuen tertiären Hydratstruktur) stattfinden, bevor das Proton oder der Protonen-Defekt in seine vorherige zentrale Lage zurückspringt.

b) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Strukturumlagerung (Strukturdifusion). In diesem Fall wird das Proton sehr oft zwischen primärer und sekundärer Struktur hin- und herfluktuieren bevor das Zentrum des Komplexes sich um eine H-Brückenlänge verschiebt.

Eine direkte Entscheidung zwischen beiden Mechanismen gelingt durch einen Vergleich der Driftbeweglichkeiten des Protons in Wasser und Eis. Im Eis tritt – zumindest bei kleinen Protonen-Konzentrationen, bei denen die Desorientierung des Gitters durch Protonensprünge vernachlässigt werden kann – der Mechanismus a) auf, wobei die perfekte tetraedrische H-Brückenstruktur ein Optimum an Übertragungsmöglichkeiten für das Proton bietet.

Die Protonenbeweglichkeit in Eiskristallen ist mit Hilfe reaktionskinetischer Methoden direkt bestimmt wor-

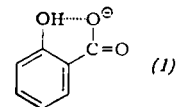
den [3, 32]. Sie liegt um eine bis zwei Größenordnungen über der Beweglichkeit in flüssiger Phase. Daraus läßt sich unmittelbar folgern, daß im Wasser Mechanismus b) vorliegt. Mit Hilfe der Nernst-Einsteinschen Beziehungen läßt sich aus der Driftbeweglichkeit die Dauer der Bewegung über eine gegebene Wegstrecke (z.B. eine H-Brückenlänge) berechnen. Die Messungen an Eiskristallen ergeben dann unmittelbar für die Lebensdauer eines „individuellen“  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions  $0,8 \cdot 10^{-13}$  bis  $1 \cdot 10^{-13}$  sec, für das  $\text{D}_3\text{O}^+$ -Ion einen um den Faktor 6 bis 8 größeren Wert [33]. In flüssiger Phase ist die Zeitkonstante dagegen ca.  $3 \cdot 10^{-12}$  sec mit einem „normalen“ Isotopeneffekt ( $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ ) von  $\sqrt{2}$ . Diese Zeitkonstante läßt sich jedoch nur als mittlere Aufenthaltsdauer eines Protons in einer gegebenen Zentrallage des Hydratkomplexes interpretieren. Ihre Größenordnung stimmt mit der (aus Schallabsorptionsmessungen in  $\text{H}_2\text{O}$  direkt bestimmbar) [34] Zeitkonstante der Wasserstrukturumwandlung überein.

Für das Defektp proton ist die Zeitkonstante, die sich aus der Driftbeweglichkeit in flüssiger Phase ergibt, um den Faktor 1,75 größer als für das Überschußproton. Im Eiskristall ist der Unterschied wahrscheinlich etwas größer; der genaue Zahlenwert konnte noch nicht bestimmt werden.

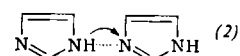
Die kurze Lebensdauer des „individuellen“  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions sollte sich durch eine „Unschärfe“ der entsprechenden Schwingungsbanden im Infrarot- und Ramanpektrum zu erkennen geben. Tatsächlich treten die an kristallisierten Monohydraten starker Säuren beobachteten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Banden in wässriger Lösung weniger scharf hervor. Eine Bande sehr großer Halbwertsbreite zwischen 3 und  $6 \mu$  konnte kürzlich sowohl im Infrarot- [13, 14] als auch im Ramanpektrum [15] identifiziert werden. (Sie entspricht dem aus früheren Messungen [35] bekannten kontinuierlichen Absorptionsanstieg im Gebiet von 2 bis  $3 \mu$ .) Allerdings kann diese Bande nicht ohne weiteres dem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion zugeordnet werden, denn sie tritt nahezu in gleicher Form in konzentrierten Baselösungen auf. Ihre Halbwertsbreite ( $\Delta\lambda \approx 3 \mu$ ) entspricht einer Lebensdauer von ca.  $10^{-13}$  sec (siehe oben [\*]), doch ist nicht einwandfrei geklärt, welcher Normalschwingung sie zuzuordnen ist. Da es sich hier um die Lebensdauer eines Anregungszustandes handelt, kann diese nur mittelbar mit der aus den kinetischen Messungen bestimmten Lebensdauer zusammenhängen.

Die hohe Beweglichkeit des Protons im Eiskristall – sie unterscheidet sich von der Beweglichkeit von Leitungsbandelektronen in Metallen nur um etwa 2 Größenordnungen (vgl.  $\sqrt{m_{\text{H}^+}/m_{\text{e}^-}}$ ) –, insbesondere aber der relativ große Isotopeneffekt deutet auf ein nicht-

klassisches Verhalten des Protons bei der Überwindung von Potentialschwellen hin. Die hohe Übertragungsgeschwindigkeit würde im klassischen Sinn einer praktisch freien Bewegung des Protons entsprechen. Ähnliche Erscheinungen lassen sich an anderen H-Brückensystemen beobachten. So fand z.B. Weller [36] noch bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs eine Fluoreszenzumwandlung [\*] von Salicylsäure-Anionen (1), die



einem Protonenübergang zwischen Hydroxy- und Carboxylgruppe mit einer Zeitkonstante  $\tau \ll 10^{-8}$  sec zuzuordnen ist. Zimmermann [37] beobachtete in Imidazol-Kristallen eine Term aufspaltung auf Grund einer



Delokalisierung der am Ringstickstoff gebundenen Protonen („Protomerie“) (2), die durch die Mesomerie der ionischen Grenzformen begünstigt wird.

## 2. Zur Kinetik der Rekombination und Ladungsübertragung

Für die Kinetik protolytischer Reaktionen sind die genannten Struktur- und Transporteigenschaften hydratisierter Protonen von besonderer Bedeutung:

1. Die Überlagerung der Potentiale in H-Brücken ermöglicht einen praktisch ungehinderten Protonenübergang vom Donator zum Acceptor, zumindest, solange die Differenz [\*\*]

$$\text{pK}_{\text{Acceptor}} - \text{pK}_{\text{Donator}}$$

positiv ist. Die Existenz der H-Brücke zwischen Donator und Acceptor ist eine wesentliche Voraussetzung hierfür.

2. Die Geschwindigkeit der Protonenübertragung ist durch die Häufigkeit der Begegnungen auf Grund thermischer Molekularbewegung bestimmt. Wir bezeichnen derartige Reaktionen als diffusionskontrolliert.

3. Bei Reaktionen von  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  ist der Wirkungsquerschnitt – auf Grund der hohen Fluktuationsgeschwindigkeit der Protonen in H-Brücken – durch die Ausdehnung des gesamten Hydratkomplexes gegeben.

Bei einer mathematischen Behandlung derartiger Vorgänge ist es zweckmäßig (und formell durchaus korrekt),

[36] A. Weller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1144 (1956), (neuere Messungen: persönliche Mitteilung).

[\*] Als Fluoreszenzumwandlung bezeichnet man die prototrope oder protolytische Umwandlung eines Moleküls aufgrund einer pK-Änderung im angeregten Zustand. Nach Th. Förster (Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951) kann diese pK-Änderung 5 bis 7 pK-Einheiten betragen. Sie äußert sich in einer entsprechenden pH-Verschiebung des Fluoreszenzumschlages (vom Spektrum der Säure zu dem der konjugierten Base) gegenüber dem zugehörigen Absorptionsumschlag. Voraussetzung ist, daß die Reaktion innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes ( $\approx 10^{-8}$  sec) erfolgt.

[37] H. Zimmermann, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 821 (1961).

[\*\*] pK = negativer Logarithmus der Säuredissoziationskonstante.

[32] M. Eigen u. L. de Maeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1037 (1956).

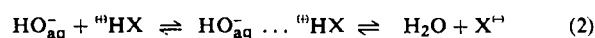
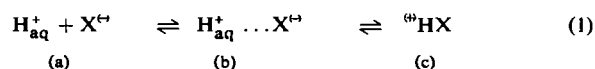
[33] H. Ch. Spatz, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1962.

[34] L. Hall, Physic. Rev. (2) 73, 775 (1948).

[35] R. Suhrmann u. F. Breyer, Z. physik. Chem., Abt. B 23, 193 (1933).

[\*] Die Lebensdauer eines zentralen  $\text{H}_3\text{O}^+$  im  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex sollte etwas größer, die eines peripheren  $\text{H}_3\text{O}^+$  etwas kleiner als im Eiskristall sein wegen der elektrostatischen Wirkung der zum Zentrum hin orientierten sekundären und tertiären  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln.

den Begegnungsvorgang und seine Umkehrung, die diffusionsbestimmte Trennung der Reaktionspartner, als einen der eigentlichen Reaktion vorgelagerten Teilschritt anzusehen [38]:



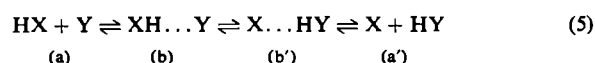
Der Begegnungskomplex (b) liegt unter normalen Bedingungen durchweg in sehr kleiner (stationärer) Konzentration [verglichen mit (a) und (c)] vor; unter dieser Voraussetzung lassen sich die Bruttogeschwindigkeitskonstanten ausdrücken durch:

$$\vec{k} = \frac{k_{\text{ab}} \cdot k_{\text{bc}}}{k_{\text{ba}} + k_{\text{bc}}}; \quad \overset{\leftarrow}{k} = \frac{k_{\text{cb}} \cdot k_{\text{ba}}}{k_{\text{ba}} + k_{\text{bc}}} \quad (3)$$

Die Reaktion wird diffusionskontrolliert, wenn  $k_{\text{bc}} \gg k_{\text{ba}}$ . Dann ist

$$\vec{k} = k_{\text{ab}} \quad \text{und} \quad \overset{\leftarrow}{k} = k_{\text{ba}} \frac{k_{\text{cb}}}{k_{\text{bc}}} \quad (4)$$

In analoger Weise läßt sich die Protonenübertragung zwischen zwei Systemen HX und HY behandeln:



(Der Protonenübergang im Begegnungskomplex kann auch über Wassermoleküle hinweg erfolgen.) Die Bruttogeschwindigkeitskonstanten lauten in diesem Fall

$$\vec{k} = \frac{k_{\text{ab}} k_{\text{bb}'} k_{\text{b'a'}}}{N} \quad \text{und} \quad \overset{\leftarrow}{k} = \frac{k_{\text{a'b'}} k_{\text{b'b}} k_{\text{ba}}}{N} \quad (6)$$

mit

$$\begin{aligned} N &= (k_{\text{ba}} + k_{\text{bb}'}) k_{\text{b'a'}} + k_{\text{ba}} k_{\text{b'b}} \\ &= (k_{\text{b'a'}} + k_{\text{b'b}}) k_{\text{ba}} + k_{\text{b'a'}} k_{\text{bb}'} \end{aligned} \quad (7)$$

Hierbei sind die Zwischenzustände b und b' wiederum stationär. Diffusionskontrollierte Reaktionen erhält man, wenn mindestens eine der Bedingungen:

$$k_{\text{ba}} \ll k_{\text{bb}'} \quad k_{\text{b'a'}} \ll k_{\text{b'b}} \quad (8)$$

erfüllt ist. Dann wird

$$\vec{k} = \frac{k_{\text{ab}}}{1 + K_{\text{b}} \cdot k_{\text{ba}}/k_{\text{b'a'}}} \quad \text{und} \quad \overset{\leftarrow}{k} = \frac{k_{\text{a'b'}}}{1 + k_{\text{b'a'}}/(k_{\text{ba}} K_{\text{b}})} \quad (9)$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beider Begegnungsvorgänge ( $k_{\text{ba}}/k_{\text{b'a'}}$ ) ist für gleichartige Reaktionspartner ungefähr gleich Eins.  $K_{\text{b}} = k_{\text{bb}'}/k_{\text{b'b}}$  ist die Gleichgewichtskonstante für den Protonenaustausch im Begegnungskomplex. Für  $k_{\text{ba}} \approx k_{\text{b'a'}}$  ist  $\log K_{\text{b}}$  im wesentlichen durch die pK-Differenz der beiden Säuren (HX und HY) gegeben.

[38] M. Eigen, Z. physik. Chem. (N.F.) 1, 176 (1954).

Bei protolytischen Reaktionen ist die Bedingung  $k_{\text{bc}} \gg k_{\text{ba}}$  identisch mit der Annahme, daß der Protonenübergang unmittelbar nach Bildung einer H-Brücke zwischen den Reaktionspartnern (Begegnungskomplex) stattfindet, bevor diese sich auf Grund ihrer thermischen Bewegung wieder trennen. Dabei ist es unerheblich, daß diesem schnellen Teilschritt ein weiterer, nämlich die Auflösung der H-Brückenstruktur des Hydratkomplexes, folgt. Diese Auflösung ist ein multimolekularer Vorgang mit (sich teilweise kompensierenden) relativ großen Entropie- und Energie-Inkrementen. Diese Strukturauflösung kann innerhalb von  $10^{-11}$  sec stattfinden. Bei der Rückreaktion muß dieser Vorgang in der Gleichgewichtskonstante des Teilschritts  $c \rightleftharpoons b$  [Gleichungen (1) und (2)] zum Ausdruck kommen.

Die Konstanten  $k_{\text{ab}}$  und  $k_{\text{ba}}$  lassen sich aus den Ionenbewegungsgleichungen für die Reaktionspartner (unter Berücksichtigung der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung) berechnen. Für die diffusionsbestimmte Begegnung erhält man nach Debye [39]:

$$k_{\text{ab}} = 4 \pi N_{\text{L}} R_{\text{ij}} (D_{\text{i}} + D_{\text{j}}) \frac{\varphi_{\text{ij}}}{\exp(\varphi_{\text{ij}}) - 1} \quad (10)$$

und für die umgekehrte Reaktion, die diffusionsbestimmte Trennung der Reaktionspartner [38]:

$$k_{\text{ba}} = (3/R_{\text{ij}}^2) \cdot (D_{\text{i}} + D_{\text{j}}) \frac{\varphi_{\text{ij}}}{1 - \exp(-\varphi_{\text{ij}})} \quad (11)$$

( $N_{\text{L}}$  = Loschmidtzahl,  $R_{\text{ij}}$  = Reaktionsabstand,  $D_{\text{i}}$  und  $D_{\text{j}}$  = Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner,  $\varphi_{\text{ij}}$  = Quotient aus potentieller Energie der elektrostatischen Wechselwirkung und thermischer Energie  $kT$ ).

Bei verdünnten Lösungen läßt sich die elektrostatische Wechselwirkung durch einen einfachen Coulomb-Term darstellen:

$$\frac{z_{\text{i}} z_{\text{j}} e_0^2}{\epsilon R_{\text{ij}}}$$

( $z$  = Wertigkeit,  $e_0$  = Elementarladung und  $\epsilon$  = effektive Dielektrizitätskonstante).

Gleichung (10) gilt für kugelsymmetrische Reaktionspartner. Abweichungen von dieser Gestalt sind durch entsprechende Faktoren zu berücksichtigen. (Gibt man sämtliche Größen in cgs-Einheiten an, so muß man  $k_{\text{ab}}$  noch durch  $10^3$  dividieren, um zu der üblichen Dimension von Liter/Mol-sec zu gelangen.  $k_{\text{ba}}$  hat als Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung die Dimension  $\text{sec}^{-1}$ .)

Die Größenordnung von  $k_{\text{ab}}$  liegt für protolytische Reaktionen im allgemeinen bei  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  Liter/Mol-sec (siehe unten), für  $k_{\text{ba}}$  ergeben sich dann Werte von  $10^{10}$  bis  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$ . Beide Konstanten sind für die Beschreibung des Reaktionsmechanismus wesentlich:  $k_{\text{ab}}$  repräsentiert den Maximalwert für die Bruttogeschwindigkeitskonstante der Rekombination; der Wert von  $k_{\text{ba}}$  (im Verhältnis zu  $k_{\text{bc}}$ ) entscheidet dagegen, wie weit sich die wahre Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante diesem Maximalwert nähern kann. Im allgemeinen ist bei den protolytischen Reaktionen  $k_{\text{bc}}$  von der

[39] P. Debye, Trans. electrochem. Soc. 82, 265 (1942).

Größenordnung der reziproken Lebensdauer von  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{HO}^-$  ( $> 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ), so daß hier die Bedingung  $k_{bc} \gg k_{ba}$  gut erfüllt ist und  $k_{ab}$  die Bruttogeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{H}^+}$  oder  $k_{\text{HO}^-}$  der Rekombination darstellt. Die in der Acidität oder Basizität der Verbindung zum Ausdruck kommenden spezifisch chemischen Einflüsse erscheinen dann im wesentlichen in der Bruttogeschwindigkeitskonstante der Dissoziation  $\text{XH} \rightarrow \text{X}^{(-)} + \text{H}^+$  oder Hydrolyse  $\text{X}^{(-)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XH}^{(-)} + \text{OH}^-$ , siehe Gleichung (4). Allerdings treten auch in  $k_{ab}$  außer den individuellen Faktoren ( $D_i + D_j$ ),  $z_i z_j$  und  $R_{ij}$  einige Einflüsse auf, die im Abschnitt 3 ausführlicher diskutiert werden sollen.

Eine experimentelle Untersuchung der Kinetik normaler Säure-Base-Reaktionen ist erst durch die Einführung moderner Meßmethoden möglich geworden. Die Halbwertszeiten für die Gleichgewichtseinstellung liegen im allgemeinen weit unterhalb einer Sekunde. Bei den unten definierten Normaltypen von Säuren und Basen sind sie sogar kleiner als 30 Mikrosekunden. Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden zum größten Teil aus relaxationspektrometrischen Untersuchungen im Zeitbereich zwischen  $10$  und  $10^{-9} \text{ sec}$  erhalten. Darüber hinaus wurden einige Ergebnisse aus Messungen der magnetischen Kernresonanz [44, 45] und der Fluoreszenzumwandlung [43] verwendet. In Tabelle 3 sind diese Meßmethoden mit ihren Anwendungsbereichen zusammengestellt. Eine ausführliche Beschreibung ist an anderer Stelle [40–43] zu finden.

Tabelle 3. Methoden zur Untersuchung schneller Reaktionen in Lösungen [a].

Methode	Zeitbereich [sec]	Registrierung
Relaxation [40] Temperatursprung	$1-10^{-6}$	spektralphotometrisch polarimetrisch, fluorometrisch, konduktometrisch
Drucksprung Elektr. Feldimpuls	$10^{-5}-10^{-5}$ $10^{-4}-10^{-8}$	konduktometrisch konduktometrisch (spektralphotometrisch)
Elektr. Wanderwellen Dielektrische Absorption	$\approx 10^{-9}$ $10^{-6}-10^{-9}$	Impedanzmessung Resonanzlinienbreite (in überlagerten starken Gleichfeldern)
Schallabsorption und Dispersion [41]	$10^{-5}-5 \cdot 10^{-10}$	Resonanz und Nachhall Lichtbeugung (Debye-Sears-Effekt) Impuls-Echo
Kernmagnetische Resonanz [42] (Protonen) Fluoreszenzumwandlung [43]	$1-10^{-3}$ $\approx 10^{-8}$	Linienverbreiterung (Spin-Echo) Quantenausbeute Abklingzeiten

[a] Hier sind nur Methoden aufgeführt, die bei den unten beschriebenen Untersuchungen angewendet wurden.

[40] M. Eigen u. L. de Maeyer in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Wiley, New York 1963, Bd. VIIIb, S. 895.

[41] K. Tam in: Handbuch der Physik. Springer, Heidelberg 1961, Bd. XI/1, S. 202.

[42] H. Strehlow in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Wiley, New York 1963, Bd. VIIIb, S. 799.

[43] R. M. Noyes u. A. Weller in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Wiley, New York 1963, Bd. VIIIb, S. 845.

[44] E. Grunwald, A. Loewenstein u. S. Meiboom, J. chem. Physics 27, 630, 1067 (1957); S. Meiboom, A. Loewenstein u. S. Alexander, ibid. 29, 969 (1958); A. Berger, A. Loewenstein u. S. Meiboom, J. Amer. chem. Soc. 81, 62 (1959).

[45] E. Grunwald, P. J. Karabatsos, R. A. Kromhout u. E. L. Purlee, J. chem. Physics 33, 556 (1960).

### 3. Protolyse und Hydrolyse

#### a) Reaktionsschema

Ein einfaches Säure-Base-Gleichgewicht in wässriger Lösung ist durch das in Abb. 5 skizzierte allgemeine Reaktionsschema gekennzeichnet.

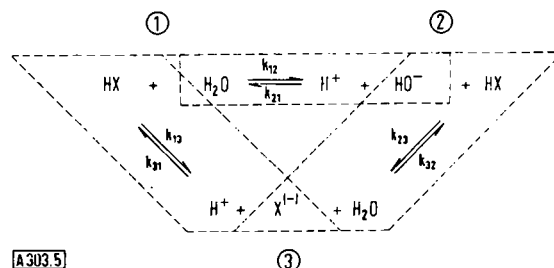


Abb. 5. Reaktionsschema eines Säure-Base-Gleichgewichtes in wässriger Lösung.

Der pH-Wert kann sich danach grundsätzlich auf zwei voneinander unabhängigen Wegen einstellen. Wir nennen diese Wege Protolyse und Hydrolyse. Im Fall der Protolyse ( $1 \rightleftharpoons 3$ ) entsteht ein Überschußproton ( $\text{H}_{\text{aq}}^+$ ) durch Dissoziation der Säuremolekel  $\text{HX}$ , oder es verschwindet durch direkte Rekombination mit der Basemolekel  $\text{X}^{(-)}$ . Im Fall der Hydrolyse ( $3 \rightleftharpoons 2$ ) wird ein Defektproton ( $\text{HO}_{\text{aq}}^-$ ) durch Reaktion der Base  $\text{X}^{(-)}$  mit einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel gebildet; die Rückreaktion besteht in einer direkten Rekombination von  $\text{HO}^-$  mit der Säure  $\text{HX}$ . Die Verbindung zwischen beiden Reaktionswegen stellen die Neutralisationsreaktion ( $1 \rightleftharpoons 2$ ) und ihre Umkehrung, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation, her.

Die Geschwindigkeit der Neutralisation kann – unabhängig von anderen Protolyse- und Hydrolysevorgängen – nur in reinem Wasser bestimmt werden. Derartige Messungen sind mit Hilfe verschiedener Relaxationsverfahren (elektrischer Feldimpuls [46], Temperatursprung [47]) ausgeführt worden. Sie ergaben übereinstimmend für die Geschwindigkeitskonstanten bei  $25^\circ \text{C}$  die in Tabelle 4 unter a) aufgeführten Werte.

Die Rekombination von  $\text{H}^+$  mit  $\text{HO}^-$  ist eine der schnellsten Reaktionen, die wir kennen. Ihre Geschwindigkeit übertrifft die jeder anderen Reaktion vom gleichen Ladungstyp in wässriger Lösung. Auch die Reaktion eines Überschußprotons mit einem solvatisierten Elektron (Polaron) in wässriger Lösung verläuft langsamer [48] (vgl. Tabelle 4a).

Molekularkinetisch ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Überschuß- und Defektprotons auf den besonderen Transportmechanismus in H-Brückensystemen (siehe oben) zurückzuführen. Die Orientierung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln bei einer Begegnung auf Grund der „Strukturdiffusion“ begünstigt die Bildung von H-Brücken zwischen beiden Hydratkomplexen und er-

[46] M. Eigen u. L. de Maeyer, Z. Elektrochem. 59, 986 (1955).

[47] G. Ertl, H. Gerischer, Z. Elektrochem. 65, 629 (1961).

[48] E. A. Taub u. L. M. Dorfman, Abstract, 144th National ACS Meeting, Los Angeles, März 1963; E. J. Hart u. J. W. Boag, J. Amer. chem. Soc. 84, 4090 (1963). Vgl. auch G. Czapski u. H. Schwarz, J. phys. Chem. 66, 471 (1962); E. Collinson, F. Dainton, D. Smith u. S. Tazaki, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 140.

möglicht so eine schnelle Protonenübertragung. Der Wirkungsabstand nach Gl. (10) ist daher relativ groß. Er entspricht der Projektion von drei bis vier H-Brücken (unter Zugrundelegung eines Valenzwinkels von etwa  $110^\circ$ ). Sowohl Aktivierungsenergie [48] als auch Isotopeneffekt (siehe Tabelle 4a) stimmen mit der Annahme einer diffusionskontrollierten Reaktion überein. Auch das Verhältnis der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten in Wasser und Eis [33] spiegelt den Einfluß der Beweglichkeiten deutlich wieder (siehe Tabelle 4a). Im H-Brückengitter des Eiskristalls ist die Geschwindigkeit der Protonenübertragung nicht durch die Strukturdiffusion begrenzt (siehe oben); die Rekombination kann daher schneller als im flüssigen Zustand erfolgen [2].

## b) Relaxationsspektrum [40]

Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung läßt sich allgemein durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschreiben. Wählt man als Variable  $x_i(t)$  die Abweichungen der Konzentrationen zweier Reaktionsteilnehmer von ihren (durch Temperatur und Druck vorgegebenen) Gleichgewichtswerten, z.B.  $\delta c_{HX} \equiv x_1$  und  $\delta c_{H^+} \equiv x_2$ , so sind die übrigen Konzentrationsvariablen durch die Nebenbedingungen:

$$\begin{aligned}\delta c_{X^-} &= -\delta c_{HX} = -x_1 \\ \delta c_{H_2O} &= -\delta c_{HX} - \delta c_{H^+} = -(x_1 + x_2) \\ \delta c_{HO^-} &= -\delta c_{H_2O} = x_1 + x_2\end{aligned}\quad (12)$$

festgelegt. Im Gleichgewicht ( $x_i = 0$ ) verschwinden sämtliche Umsätze. Daher lassen sich in Gleichgewichtsnähe ( $x_i \ll c_i$ ) die Geschwindigkeitsgleichungen linearisieren. Man erhält aus den ursprünglichen Ansätzen ( $\dot{x} \equiv dx/dt$ ),

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 \\ \dot{x}_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2\end{aligned}\quad (13)$$

mit

$$\begin{aligned}a_{11} &= -(k_{13} + k_{31}c_{H^+} + k_{32} + k_{23}(c_{HO^-} + c_{HX})) \\ a_{12} &= k_{31}c_X - k_{23}c_{HX} \\ a_{21} &= k_{13} + k_{31}c_{H^+} - k_{12} - k_{21}c_{H^+} \\ a_{22} &= -(k_{12} + k_{21}(c_{H^+} + c_{HO^-}) + k_{31}c_X)\end{aligned}\quad (14)$$

Die für die Gleichgewichtseinstellung charakteristischen (reziproken) Zeitkonstanten  $\tau_I$  und  $\tau_{II}$  ergeben sich als Wurzeln der „charakteristischen Gleichung“:

$$\begin{vmatrix} a_{11} + \frac{1}{\tau} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} + \frac{1}{\tau} \end{vmatrix} = 0\quad (15)$$

zu

$$1/\tau_{I, II} = -\frac{S}{2} (1 \pm \sqrt{1 - 4P/S^2})\quad (16)$$

mit

$$S = a_{11} + a_{22} \text{ und } P = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}\quad (17)$$

Die Kopplung zwischen Protolyse und Hydrolyse tritt vor allem im Neutralbereich in Erscheinung. Die Relaxationszeiten können hier nicht mehr jeweils einem Reaktionsschritt allein zugeordnet werden.

Vollkommen analoges Verhalten trifft man im Fall gekoppelter Schwingungen an. Dort lassen sich durch Resonanzmessungen auch nur die „Normalfrequenzen“, nicht aber die Eigenfrequenzen der isolierten Oszillatoren bestimmen. Im Fall der chemischen Relaxation sind die „Normalkoordinaten“ durch eine Linearkombination der Konzentrationsvariablen  $x_i$  gegeben. Diesen Normalkoordinaten sind die (reziproken) Relaxationszeiten als (negative) Eigenwerte der Matrix der Geschwindigkeitskoeffizienten  $a_{ik}$  zugeordnet.

Der Ausdruck für die Relaxationszeiten  $\tau_I$  und  $\tau_{II}$  beschreibt einen relativ einfachen physikalischen Sachverhalt: Die Größe  $(-S)$  ist die Summe sämtlicher Geschwindigkeitsterme und damit die Summe der reziproken Relaxationszeiten der drei Teilgleichgewichte (Neutralisation, Protolyse und Hydrolyse):

$$\begin{aligned}-S &= [k_{12} + k_{21}(\bar{c}_{H^+} + \bar{c}_{HO^-})] + [k_{13} + k_{31}(\bar{c}_{H^+} + \bar{c}_X)] \\ &+ [k_{32} + k_{23}(\bar{c}_{HO^-} + \bar{c}_{HX})] = 1/\tau_{12} + 1/\tau_{13} + 1/\tau_{23}\end{aligned}\quad (18)$$

Da der Wurzelterm in Gl. (16) nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, bestimmt  $(-S)^{-1}$  die Größenordnung der kürzeren Zeitkonstante.  $\tau_I$  ist also immer durch die höchste im gesamten Reaktionssystem auftretende Geschwindigkeit festgelegt. Für den Fall  $4P \ll S^2$  (siehe unten) wird

$$\tau_I = -(S^{-1}).\quad (19)$$

Der Term P hat eine etwas kompliziertere Gestalt. Er läßt sich unter Benutzung der oben definierten Relaxationszeiten der Einzelsysteme ( $\tau_{ik}$ ) darstellen als:

$$P = (1/\tau_{12})(1/\tau_{13}) + (1/\tau_{12})(1/\tau_{23}) + (1/\tau_{13})(1/\tau_{23}) - R\quad (20)$$

mit dem (in vielen Fällen vernachlässigbaren) Restglied:

$$\begin{aligned}R &= k_{31}\bar{c}_X k_{21}\bar{c}_{HO^-} + k_{23}\bar{c}_{HX}(k_{12} + k_{21}\bar{c}_{H^+}) \\ &+ (k_{23}c_{HO^-} + k_{32})(k_{13} + k_{31}c_{H^+})\end{aligned}\quad (21)$$

Unter der oben angegebenen Bedingung:  $4P \ll S^2$  wird

$$\tau_{II} = -(S/P).\quad (22)$$

Es läßt sich nun zeigen, daß diese Bedingung immer dann erfüllt ist, wenn eine der Relaxationszeiten  $\tau_{ik}$  wesentlich kürzer als die beiden anderen wird, z.B.  $\tau_{ik} \ll \tau_{il} \lesssim \tau_{kl}$ . Dann ist  $\tau_I$  durch diese kürzeste Relaxationszeit  $\tau_{ik}$  gegeben, während  $\tau_{II} > \tau_{il}$ , jedoch  $< \tau_{kl}$  wird. Ob der Wert von  $\tau_{II}$  näher bei  $\tau_{il}$  oder  $\tau_{kl}$  liegt, hängt von den speziellen Bedingungen ab, die die Größe des Restgliedes in Gl. (20) bestimmen. Ist dieses vernachlässigbar, so wird

$$\tau_{II} \approx \frac{\tau_{il}\tau_{kl}}{\tau_{il} + \tau_{kl}}\quad (23)$$

Als Beispiel für das durch Gl. (19) und (22) charakterisierte Verhalten betrachten wir eine einfache Säure-

oder Basenlösung endlicher Konzentration. In 0,1 M Essigsäure ist  $\bar{c}_{\text{HX}} \gg \bar{c}_{\text{X}} \approx \bar{c}_{\text{H}^+} \gg \bar{c}_{\text{HO}^-}$ , in einer entsprechend konzentrierten Ammoniaklösung  $\bar{c}_{\text{X}} \gg \bar{c}_{\text{HX}} \approx \bar{c}_{\text{HO}^-} \gg \bar{c}_{\text{H}^+}$ . Diese Bedingungen gelten, solange der pH-Wert groß oder klein gegenüber dem pK-Wert der Säure und der Dissoziationsgrad klein gegen eins ist. In derartigen Systemen läßt sich jedoch nur eine und zwar die längere Relaxationszeit messen. Im Fall der Essigsäure ist dies die einfache Relaxationszeit  $\tau_{13}$  der Protolyse, im Fall des Ammoniaks die der Hydrolyse ( $\tau_{23}$ ). Die durch die Terme  $k_{23}\bar{c}_{\text{HX}}$  (Essigsäure) und  $k_{31}\bar{c}_{\text{X}}$  (Ammoniak) bestimmte kürzere Zeitkonstante  $\tau_1$  tritt nicht in Erscheinung, da die ihr zuzuordnende Konzentrationsverschiebung (Normalvariable) auf Grund der extremen Unterschiede von  $\bar{c}_{\text{HX}}$  und  $\bar{c}_{\text{HO}^-}$  bzw.  $\bar{c}_{\text{X}}$  und  $\bar{c}_{\text{H}^+}$  unmeßbar klein ist. Ebenso treten auch die Terme aus  $\tau_{12}$  nicht in Erscheinung – sie werden durch das Restglied in  $\tau_{11}$  kompensiert. Im allgemeinen sind zwei Relaxationszeiten nur in der Umgebung des Neutralbereichs (pH = 5 bis 9) meßbar. Hier ist die Entartung der beiden Relaxationszeiten in eine Zeitkonstante von besonderem Interesse. Diese Entartung tritt ein, wenn die Relaxationszeiten für Protolyse ( $\tau_{13}$ ) und Hydrolyse ( $\tau_{23}$ ) einander gleich und groß gegenüber der Relaxationszeit der Neutralisation ( $\tau_{12}$ ) werden. Hierzu müssen  $\bar{c}_{\text{HX}}$  und  $\bar{c}_{\text{X}}$  groß gegenüber  $\bar{c}_{\text{H}^+}$  und  $\bar{c}_{\text{HO}^-}$  werden, eine Bedingung, die sich für Säure-Base-Systeme mit pK-Werten um 7 im Neutralbereich leicht erfüllen läßt. Sind die Rekombinationsvorgänge mit  $\text{H}^+$  und  $\text{HO}^-$  hinreichend schnell, so wird  $1/\tau_{12} \ll 1/\tau_{13}$ ,  $1/\tau_{23}$ , wobei  $1/\tau_{13} = k_{31}\bar{c}_{\text{X}}$  und  $1/\tau_{23} = k_{23}\bar{c}_{\text{HX}}$ . Dann gibt es einen pH-Wert (in der Nähe des pK-Wertes), bei dem  $\tau_{13}$  und  $\tau_{23}$  einander gleich werden:

$$k_{31}\bar{c}_{\text{X}} = k_{23}\bar{c}_{\text{HX}} \quad (24)$$

Das bedeutet, daß  $4P = S^2$  wird, und die Wurzel in Gl. (16) verschwindet. Man erhält nur noch eine Zeitkonstante:

$$\tau = -(S^{-1}) \approx 2 [k_{23}\bar{c}_{\text{HX}} + k_{31}\bar{c}_{\text{X}}]^{-1} \quad (25)$$

Dieser Fall ist für die Pufferung und Säure-Base-Katalyse von besonderer Bedeutung.

Als Beispiel sei das Imidazol (pK = 6,95) betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{31}$  und  $k_{23}$  sind beide von gleicher (maximaler) Größenordnung (vgl. Tabelle 4g). Die Bedingung (24) ist bei pH = 7,2 erfüllt ( $\tau \approx 10^{-10}/c_0$  sec,  $c_0$  = molare Gesamtkonzentration von Imidazol). Das gesamte, durch eine Relaxationszeit charakterisierte Gleichgewicht stellt sich bei diesem pH-Wert am schnellsten ein. Für pH-Werte größer oder kleiner als 7 wird immer eine (und zwar die wesentliche) der Relaxationszeiten länger. Entsprechend würden auch Säure-Base-Systeme mit pK-Werten  $\neq 7$  im Neutralbereich (pH  $\neq$  pK) unter vergleichbaren Konzentrationsbedingungen größere Zeitkonstanten besitzen. Es ergibt sich also, daß vom kinetischen Standpunkt aus Imidazol ein optimaler Puffer (und Katalysator, siehe unten) ist. Das gilt auch für jedes andere Säure-Base-System mit pK-Werten um 7 und maximalen Rekombinations-Geschwindigkeitskonstanten im

Neutralbereich. Die Bedingung pH  $\approx$  pK für optimale Pufferung ist bereits aus der Gleichgewichtslehre bekannt. Sie gilt für die Kinetik aber nur, wenn die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{31}$  und  $k_{23}$  (für pK = 7 damit auch die Dissoziations-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{13}$  und  $k_{32}$ ) von gleicher Größenordnung sind. Dies ist bei einigen Säuren und Basen nicht der Fall (siehe unten). Da mindestens eine der Geschwindigkeitskonstanten dann nicht dem Maximalwert für diffusionskontrollierte Reaktionen entspricht, erhält man ungünstigere kinetische Bedingungen für Pufferung und Katalyse. Das gilt auch, wenn mehrere Säure-Base-Systeme anwesend sind und neben den hier besprochenen Protolyse- und Hydrolyse-Reaktionen noch direkte Protonenübertragungen zwischen den verschiedenen Systemen auftreten (siehe Abschnitt 4).

### c) Geschwindigkeitskonstanten

Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung von Geschwindigkeitskonstanten für die wichtigsten Typen anorganischer und organischer Säuren und Basen. Es sind nur die Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination der Base mit  $\text{H}^+$  ( $k_{\text{H}^+} = k_{31}$ ) und der Säure mit  $\text{HO}^-$  ( $k_{\text{HO}^-} = k_{23}$ ) aufgeführt für je ein Beispiel der betreffenden Kategorie. (Im pK-Bereich von 5 bis 9 sind im allgemeinen beide Konstanten für die Gleichgewichtseinstellung von Bedeutung.) Die Geschwindigkeitskonstanten der umgekehrten Reaktionen (Säuredissoziation und Hydrolyse) lassen sich unter Benutzung der pK-Werte aus  $k_{31}$  bzw.  $k_{23}$  berechnen:

$$k_{13} = k_{31} \cdot 10^{-\text{pK}} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{32} = k_{23} \cdot 10^{-(14-\text{pK})} \text{ sec}^{-1}.$$

Allerdings ist zu beachten, daß sich die angegebenen pK-Werte auf die Ionenstärke 0 beziehen. Soweit die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4 für endliche Ionenstärken angegeben sind, müssen zur Berechnung von  $k_{13}$  und  $k_{23}$  die pK-Werte sowie das Ionenprodukt des Wassers mit Hilfe der (bekannten) Aktivitätskoeffizienten auf die entsprechenden Ionenstärken umgerechnet werden.

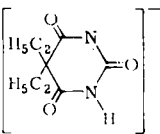
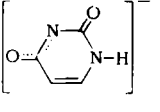
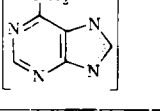
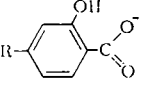
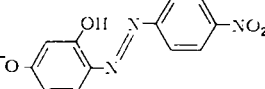
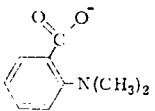
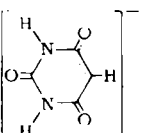
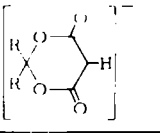

Die Rekombinations-Geschwindigkeitskonstanten liegen – abgesehen von wenigen wohlbegründeten Ausnahmen (siehe unten) – für alle Säuren vom  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$  (teilweise),  $\text{NH}^-$  und  $\text{NH}^+$ -Typ mit pK-Werten zwischen -1 und +15 in der Größenordnung von  $10^9$  bis  $10^{11}$  Liter/Mol·sec. Sie entsprechen den in den Abschnitten 1 und 2 ausgesprochenen Erwartungen. Wie unten gezeigt wird, lassen sich auch die Absolutwerte der zu diesen „normalen“ Säuren und Basen gehörenden Geschwindigkeitskonstanten quantitativ erklären. Damit zeichnet sich zumindest die Möglichkeit einer Abschätzung der kinetischen Konstanten sämtlicher (d.h. auch bisher nicht untersuchter) „normaler“ Säure-Base-Systeme ab. Das ist für die Enzymkinetik insofern von Bedeutung, als der pK-Wert der in den Proteinen auftretenden sauren und basischen Gruppen nicht immer genau bekannt ist. Diese in den natürlichen Aminosäuren enthaltenen Gruppen fallen nahezu sämtlich in



Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination von Basen mit  $H^+$  ( $k_{H^+}$ ) und von Säuren mit  $HO^-$  ( $k_{HO^-}$ ).

Säure	konjug. Base	pK	$k_{H^+}$ [Liter/Mol·sec]	$k_{HO^-}$	Ionenstärke [Mol/Liter]	Temp. [°K]	Lit.
<b>a) Elementar-Ionen</b>							
$H_2O$	$HO^-$	15,75	$1,4 \cdot 10^{11}$		0	298	[46]
$H_2O$ (Eis)	$HO^-$	21,4	$8,6 \cdot 10^{12}$		0	263	[2, 33]
$D_2O$	$DO^-$	16,5	$8,4 \cdot 10^{10}$		0	298	[49]
H	$e^-_{aq}$	$\approx 12$	$2,3 \cdot 10^{10}$		0	298	[48]
HF	$F^-$	3,15	$1,0 \cdot 10^{11}$		0	298	[50]
$H_2S$	$HS^-$	7,24	$7,5 \cdot 10^{10}$		0	298	[50]
$NH_4^+$	$NH_3$	9,25	$4,3 \cdot 10^{10}$		$> 0,1$	298	[45]
<b>b) anorganische Sauerstoffsäuren</b>							
$HSO_4^-$	Sulfat	2	$\approx 1 \cdot 10^{11}$		0,1	293	[51]
$H_2CO_3$	Hydrogencarbonat	3,77	$4,7 \cdot 10^{10}$		0	298	[52]
$HCO_3^-$	Carbonat	10,3		$\approx 6 \cdot 10^9$	1	293	[53]
$HPO_4^{2-}$	o-Phosphat	11,71		$\approx 2 \cdot 10^9$	0,1	298	[54]
$HP_2O_7^{3-}$	Pyrophosphat	8,45		$4,7 \cdot 10^8$	0,1	285	[54]
$HP_3O_{10}^{4-}$	Tri-polyphosphat	7,87		$2,1 \cdot 10^8$	0,1	285	[54]
HATP $^{3-}$ [a]	Adenosintriphosphat	6,50	$> 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^9$	0,1	285	[54]
<b>c) Metallkomplexe</b>							
Aquo-Kupfer-Ion	$[HOCu(H_2O)_5]^+$	$\approx 7$	$\approx 10^{10}$		$< 0,1$	293	[54]
Monoaquo-pentamino-cobalt(III)-Ion	$[HOCu(NH_3)_5]^{2+}$	5,13	$5 \cdot 10^9$		0,1	283	[54]
Tri-äthylen-diamino-platin(IV)-Ion	$[HNR-Pt(en)_2]^{3+}$ [b]	5,30	$1,9 \cdot 10^9$		0,1	283	[54]
<b>d) aliphatische und aromatische Carboxyl- und Hydroxyverbindungen</b>							
Benzoessäure	$H_3C_6-COO^-$	4,20	$3,5 \cdot 10^{10}$		0	298	[55]
Essigsäure	$CH_3COO^-$	4,74	$4,5 \cdot 10^{10}$		0	298	[56]
$\beta$ -Naphthol [c]	$H_7C_{10}-O^-$	3,09[c]	$5,1 \cdot 10^{10}$		0	298	[57]
p-Nitrophenol	$p-O_2N-H_4C_6-O^-$	7,14	$3,6 \cdot 10^{10}$		0	298	[50]
Phenol	$H_5C_6-O^-$	9,98		$\approx 1,4 \cdot 10^{10}$	0	298	[58]
Dimedon (Enol)		5,23	$3,0 \cdot 10^{10}$		0	298	[59]
Acetylaceton (Enol)	$[H_3C-CO-CH=CH-CO-CH_3]^-$	8,24	$3 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^7$	0	298	[60]
Glucose	$C_6H_{11}O_6^-$	12,3		$> 10^{10}$	0,1 0	283 298	[58]
<b>e) Sulfhydrylverbindungen</b>							
Schwefelwasserstoff	$HS^-$	7,24	$7,5 \cdot 10^{10}$		0	298	[50]
Thioglykol	$HO-(CH_2)_2-S^-$	9,5		$\approx 10^9$	0	298	[58]
<b>f) aliphatische und aromatische Amine</b>							
$NH_4^+$	Ammoniak	9,25	$4,3 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	0	293	[38, 45, 56]
$(CH_3)_3NH^+$	Trimethylamin	9,79	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	0	293	[45, 61]
$^+OOC-CH_2-NH_3^+$	Glycin	9,78		$1,4 \cdot 10^{10}$	0	293	[61]
$H_5C_6-NH_3^+$	Anilin	4,58	$> 10^{10}$		0	293	[58]
	Guanidin (Arginin)	$\approx 12,5$		$> 10^{10}$	0	298	[58]
<b>g) heterocyclische N-Basen</b>							
	Pyridin	5,18	$> 10^{10}$		0	293	[58]
	Imidazol	6,95	$1,5 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	298	[62]
	Acridin [c]	10,65[c]		$1,9 \cdot 10^{10}$	0	298	[63]
	Piperidin	11,13		$2,2 \cdot 10^{10}$	0	298	[58]
Harnsäure		5,7	$8,5 \cdot 10^9$		0	298	[59]

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Säure	konjug. Base	pK	$k_{H^+}$ [Liter/Mol·sec]	$k_{HO^-}$ [Liter/Mol·sec]	Ionenstärke [Mol/Liter]	Temp. [°K]	Lit.
5.5-Diäthylbarbitursäure		7,98	$1,1 \cdot 10^{10}$		0	298	[59]
Uracil		9,45		$9,8 \cdot 10^9$	0	298	[58]
Adenin		9,80		$1,0 \cdot 10^{10}$	0	298	[58]
h) Phosphine (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PH <sup>+</sup>	Trimethylphosphin	8,8	$5 \cdot 10^9$	$4,6 \cdot 10^7$	$\approx 1$	295	[64]
i) Aminopolycarbonsäuren Nitrilo-triessigsäure	N(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>3</sub>	9,73		$1,4 \cdot 10^7$	0,1	285	[54]
Äthylendiamino-tetraessigsäure	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [N(CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	10,26		$3,75 \cdot 10^7$	0,1	285	[54]
k) H-Brückenchelat							
	Alizarin S (Anion) (Salicylat)	11,05		$1,4 \cdot 10^7$	0,1	285	[54]
	2,4-Dihydroxy-4'-nitro-azo-benzol (Anion)	11,90		$4,75 \cdot 10^5$	0,1	285	[54]
Di-(n-propyl)-malonsäure	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> C(COO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	7,41		$5,3 \cdot 10^7$	0,1	285	[54]
N,N-Dimethyl-anthranilsäure		8,42		$1,1 \cdot 10^7$	0,1	285	[54,55]
l) CH-Säuren							
HCN	CN <sup>-</sup>	9,1		$3,7 \cdot 10^9$	$\approx 0$	298	[65]
Aceton	[H <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	$\approx 20$	$\approx 5 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0	298	[66]
Acetessigester	[H <sub>3</sub> CCOCHCOOR] <sup>-</sup>	10,68	$5,8 \cdot 10^7$		0	298	[66]
Acetylaceton	[H <sub>3</sub> CCOCHCOCH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	9,0	$1,2 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^4$	0,1	285	[60]
Barbitursäure		4,0	$1,0 \cdot 10^5$		0,1	285	[67]
Meldrumsäure		5,3	$4,8 \cdot 10^5$		0,1	285	[67]
m) Anhydrosäuren							
CO <sub>2</sub> (+ H <sub>2</sub> O)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,35	$5,6 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	0	298	[68,69]
SO <sub>2</sub> (+ H <sub>2</sub> O)	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,8	$2 \cdot 10^8$		0	298	[70]
Tropylium-Ion (+ H <sub>2</sub> O)		4,75	$6,6 \cdot 10^4$		0,1	285	[71]
J <sub>2</sub> (+ H <sub>2</sub> O)	J <sub>2</sub> OH <sup>-</sup> (→ JOH + J <sup>-</sup> )	9,82[d]	$1,6 \cdot 10^{10}$	$> 10^9$	0,1	293	[72]

[a] ATP = Adenosintriphosphat. [b] H<sub>2</sub>NR = en = H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. [c] Im angeregten Zustand. [d] Bezogen auf J<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> als konjugierte Base.

[49] G. Ertl u. H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 560 (1962).

[50] M. Eigen u. K. Kustin, J. Amer. chem. Soc. 82, 5952 (1960).

[51] M. Eigen, G. Kurze u. K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 103 (1953).

[52] M. Eigen, K. Kustin und R. Mnson, Z. physik. Chem. (N. F.), im Druck.

[53] M. Eigen, G. Maass u. G. Schwarz, Z. physik. Chem. (N. F.), im Druck.

[54] M. Eigen u. W. Kruse, Z. Naturforsch. 17b (1963), im Druck.

[55] M. Eigen u. E. M. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 84, 3254 [1962].

[56] M. Eigen u. J. Schoen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 483 (1955).

die Kategorie „normaler“ Säuren und Basen. Es sind dies außer den in der Peptidkette endständigen Carboxyl- und  $\alpha$ -Aminogruppen die (zweite) Carboxylgruppe der Asparagin- und Glutaminsäure, die phenolische Hydroxylgruppe des Tyrosins, die aliphatischen Hydroxylgruppen im Serin und Threonin, die Sulfhydrylgruppe des Cysteins, die  $\varepsilon$ -Aminogruppe des Lysins, der Imidazolrest im Histidin sowie die Guanidylgruppe des Arginins. Auch die als Substrate wichtigen Bestandteile der Nucleinsäuren wie Phosphat, Zucker, Purin- und Pyrimidinbasen (cyclische NH-, Amino- und enolische OH-Gruppe) gehören in diese Kategorie. Ausnahmen bilden dagegen die (als Substrate ebenfalls wichtigen) CH-Säuren (siehe unten) sowie einige der „normalen“ Säuren auf Grund besonderer Strukturverhältnisse (innere H-Brücken usw.).

Welche Faktoren bestimmen nun im einzelnen die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten?

Nach den im Abschnitt 2 beschriebenen Überlegungen hängt die Begegnungshäufigkeit zweier Reaktionspartner von der Beweglichkeit, dem Reaktionsabstand, eventuellen sterischen Einflüssen sowie dem Ladungszustand ab. Bei dem hier zur Diskussion stehenden Reaktionstyp variieren die beiden erstgenannten Größen nur wenig. Sie werden im wesentlichen durch die bereits besprochenen Eigenschaften des Überschuß- und Defektprotons bestimmt. In Übereinstimmung damit sind allgemein die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H^+}$  um den Faktor 2 bis 3 größer als die Konstanten  $k_{HO^-}$ , soweit es sich um diffusionskontrollierte Reaktionen handelt. Die Begegnungshäufigkeit ist allerdings nur dann geschwindigkeitsbestimmend, wenn die Rekombination zur Säure oder Base schnell genug erfolgt, und zwar bevor sich die Partner auf Grund ihrer thermischen Bewegung wieder trennen. Hierzu bedarf es einer vollständigen Überlagerung der Potentiale und damit einer vernachlässigbar kleinen Aktivierungsenergie. Die Voraussetzung dafür ist nur erfüllt, wenn Überschuß- oder Defektproton einen durch H-Brücken vermittelten freien Zugang zum Reaktionszentrum (einsames Elek-

tronenpaar der Base- bzw. Proton der Säuremolekel) haben, und wenn sich die Partner in einer reaktionsbereiten Konfiguration befinden. Wir haben daher bei der Diskussion von  $k_{H^+}$  und  $k_{HO^-}$  im wesentlichen die folgenden vier individuellen Einflüsse zu berücksichtigen:

1. Räumliche Symmetrie und sterische Faktoren,
2. elektrostatische Wechselwirkungen,
3. H-Brückenstruktur,
4. Elektronenverteilung (Mesomerie, Tautomerie) und Molekülstruktur.

Die absolute Stärke der Säure oder Base (bzw. die Elektro- oder Nucleophilie) spielt für die Rekombinationsgeschwindigkeit nur dann eine Rolle, wenn der unter 4. genannte Einfluß maßgebend ist. Bei den diffusionskontrollierten Reaktionen kommen Acidität und Basizität (entsprechend den pK-Werten) nur in den Geschwindigkeitskonstanten der Säuredissoziation ( $k_{13}$ ) oder Hydrolyse ( $k_{12}$ ) zum Ausdruck.

Diese Einflüsse geben sich in den Beispielen zu erkennen, die in Tabelle 4 enthalten sind (ausführlichere Zusammenstellung siehe [73]).

Zu 1. Die Einschränkung der *Symmetrie* bei  $HS^-$  (3 Elektronenpaare) gegenüber  $F^-$  (4 Elektronenpaare) bewirkt eine Reduzierung von  $k_{H^+}$  um den Faktor 0,75 (Tabelle 4a).  $HO^-$  unterscheidet sich von  $HS^-$  durch den Bewegungsmechanismus (Strukturdiffusion), der im Fall des  $HO^-$  für eine reaktionsbegünstigende Orientierung der Hydratbezirke bei der Begegnung sorgt. Bei Carboxylaten ist die Annäherung des Protons ungefähr auf eine Halbkugel (Faktor 0,5) beschränkt. Der Symmetriefaktor tritt jedoch nicht immer so deutlich hervor. Für die Rekombination von  $HO^-$  mit substituierten Aminen würde man eine Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten gegenüber dem für  $NH_4^+$  gültigen Wert erwarten. Man beobachtet aber zunächst einen Anstieg zum Methylamin und dann erst einen (relativ geringfügigen) Abfall zum Trimethylamin hin. Hier wird offensichtlich der Symmetrieeinfluß von einem anderen Effekt zunächst überkompensiert. Die hydrophoben Methylgruppen bewirken im Wasser eine Strukturvermehrung und daher eine Zunahme des Reaktionsabstandes (der ja bei Reaktionen von  $H^+$  und  $HO^-$  durch die Ausdehnung der H-Brückenstruktur in der Umgebung der Reaktionspartner bestimmt wird). So ist z. B. auch die Geschwindigkeitskonstante für Äthanolamin kleiner als für Äthyl- oder gar Propylamin [61]. Dieser Effekt kommt besonders deutlich in den scheinbaren Molwärmen der betreffenden Verbindungen zum Ausdruck. Er bewirkt auch ein anomales Verhalten in der Säure-Base-Katalyse [74, 75].

Zu 2. Einfache *elektrostatische Wechselwirkungen* sind ebenfalls nur von relativ geringem Einfluß auf die Rekombinationsgeschwindigkeiten. Das liegt daran, daß  $H^+$  sich immer an ein einsames Elektronenpaar (also eine negative Stelle der Basenmolekel) anlagert, während  $HO^-$  in jedem Fall mit einem positiv geladenen Partner, nämlich dem Säureproton, rekombiniert. Abstoßungseffekte auf Grund gleichsinniger Überschußladung sind daher immer auf entferntere Gruppen zurückzuführen. Wie die Beispiele in Tabelle 4 b und c zeigen, reduziert sich die Geschwindigkeitskonstante pro gleichsinnige Ladung am Reaktionspartner etwa um den Faktor 2 bis 3 (bei der Ionenstärke 0,1). Das gilt nur für räumlich benachbarte Ladungszentren. Entferntere Gruppen haben

- [57] A. Weller, Z. physik. Chem. (N.F.) 17, 224 (1958).
- [58] G. Maass, unveröffentlicht.
- [59] M. Eigen, E. M. Eyring u. G. Ilgenfritz, unveröffentlicht.
- [60] M. Eigen u. W. Kruse, unveröffentlicht.
- [61] M. Eigen, G. Maass u. G. Schwarz, unveröffentlicht.
- [62] M. Eigen, G. G. Hammes u. K. Kustin, J. Amer. chem. Soc. 82, 3482 (1960).
- [63] A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 956 (1957).
- [64] B. Silver u. Z. Luz, J. Amer. chem. Soc. 83, 786 (1961).
- [65] J. Stuehr, E. Yeager, Th. Sachs u. F. Hovorka, J. chem. Physics 38, 587 (1963).
- [66] R. P. Bell in: The Proton in Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1959, S. 161.
- [67] G. Ilgenfritz, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1963.
- [68] F. J. W. Roughton, J. Amer. chem. Soc. 63, 2930 (1941).
- [69] S. Ljunggren u. O. Lamm, Acta chem scand. 12, 1834 (1958); J. Meir u. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 40, 907 (1957).
- [70] M. Eigen, K. Kustin u. G. Maass, Z. physik. Chem. (N.F.) 30, 130 (1961).
- [71] W. Kruse, unveröffentlicht.
- [72] M. Eigen u. K. Kustin, J. Amer. chem. Soc. 84, 1355 (1962).

[73] M. Eigen, W. Kruse, G. Maass u. L. de Maeyer in: Progresses in Reaction Kinetics. Pergamon Press, London 1963, Bd. II.

[74] R. P. Bell in: The Proton in Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1959.

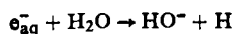
[75] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetics and Mechanism. 2. Aufl., Wiley, New York 1961.

schließlich nur noch einen sehr geringen Einfluß (Heptaphosphat unterscheidet sich z. B. nur noch unwesentlich vom Triphosphat [54]).

Zu 3. Der Einfluß der *H-Brückenstruktur* ist bereits bei der Besprechung der Amine hervorgehoben worden. Viel deutlicher tritt er bei den in Tabelle 4 i und k wiedergegebenen Beispielen in Erscheinung. Hier ist die Rekombination von  $\text{HO}^-$  mit dem Säureproton durch Störung oder Blockierung der H-Brücken zwischen den Reaktionspartnern gehemmt. Bei den Aminopolycarbonsäuren wird eine derartige Störung durch die Anwesenheit der negativ geladenen Carboxylgruppen hervorgerufen, welche die Orientierung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln in der Umgebung des Ammoniumprotons stören und damit den Protonenübergang zum hydratisierten  $\text{HO}^-$  behindern. Bei den H-Brückenchelaten vom Typ der Salicylsäure oder der o-Hydroxy-azoverbindungen (Tabelle 4k) ist der Zugang zum Proton vollständig blockiert. Erst wenn die innere Brücke aufbricht – die Molekel also durch Rotation einer an der H-Brücke beteiligten Gruppe in eine isomere Struktur übergeht – kann eine H-Brückenverbindung zwischen dem Säureproton und dem hydratisierten  $\text{HO}^-$  hergestellt werden. Die Konstante  $k_{\text{HO}^-}$  ist daher um die Stabilitätskonstante der inneren H-Brücke (in  $\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel) gegenüber den  $k_{\text{HO}^-}$ -Werten für diffusionskontrollierte Reaktionen reduziert [54]. Während diese von der Basizität der Verbindung vollkommen unabhängig sind, tritt bei den H-Brückenchelaten der der inneren H-Brücke zuzuordnende Anteil in der Geschwindigkeitskonstante der Rekombination in Erscheinung. Die Stabilität der Brücke hängt von der Elektronegativität der Protonenacceptorgruppe, eventuell vorhandenen Überschußladungen, sterischer und mesomerer Stabilisierung des Chelatringes – sechsgliedrige Ringe besitzen eine maximale Stabilität – und anderen Faktoren ab [54].

Von praktischem Interesse ist der Chelat-Effekt bei Relaxationsuntersuchungen unter Benutzung von Indikatoren bei  $\text{pH} > 11$ . Viele derartige Indikatoren sind vom Typ der genannten H-Brückenchelate (z. B. Tropäolin O, Alizarin-Gelb S, usw.) und daher zur Anzeige sehr schneller Reaktionen nicht geeignet.

Es sei hervorgehoben, daß es nicht nur die hohe Beweglichkeit des Protons als Elementarteilchen, sondern insbesondere die Existenz von H-Brücken ist, die eine Erklärung für die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten protolytischer und hydrolytischer Reaktionen (im Vergleich zu Elektronenübertragungsreaktionen) liefert. So ist z. B. die Reaktion des Protons mit  $\text{HO}^-_{\text{aq}}$  um nahezu eine Größenordnung schneller als die Reaktion des Protons mit einem solvatisierten Elektron (Polaron) (Tabelle 4a; die Geschwindigkeit dieser Reaktion konnte erst kürzlich mit Hilfe einer Radiolyse-Impulsmethode bestimmt werden) [48]. Im Fall der Neutralisationsreaktion wird das Proton über H-Brücken zu dem in  $\text{HO}^-$  lokalisierten Elektron geführt. Das solvatisierte Elektron (Polaron) ist dagegen delocalisiert und rekombiniert mit geringerer Wahrscheinlichkeit. Die entsprechenden hydrolytischen Reaktionen von  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  sind relativ langsam, obwohl das H-Atom in wässriger Lösung eine relativ starke Base ist. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



liegt zwischen  $1,4 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  (extrapoliert aus Messungen an verdünnten Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}$  in Äthylendiamin [76]) und  $4 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$  (oberer Grenzwert aus Radiolysemessungen [48]). Die Geschwindigkeitskonstante der umgekehrten Reaktion schätzten Jortner und Rabani [77] zu  $6 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ . Wenngleich diese Werte noch mit einem gewissen Fehler behaftet sein können, so ist doch bereits deutlich, daß auch bei kleinen, hochbeweglichen Reaktionspartnern das Fehlen der H-Brückenstruktur zu wesentlich niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten als im Fall der oben diskutierten „normalen“ Säuren und Basen führt. Wie die Ergebnisse in Tabelle 4 i

[76] R. Dewald, J. L. Dye, M. Eigen u. L. de Meyer, unveröffentlicht.

[77] J. Jortner u. J. Rabani, J. phys. Chem. 66, 2081 (1962).

und k zeigen, ist eine Störung der H-Brückenstruktur in der Umgebung des Protonendonators und -Acceptors von stärkerem Einfluß als einfache elektrostatische Abstoßung oder sterische Behinderung.

Zu 4. Unterscheiden sich Säure und konjugierte Base in ihrer *Elektronenverteilung* und *Molekülstruktur*, d. h. ist die Rekombination mit  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{HO}^-$  mit einer Umwandlung mesomerer oder tautomerer Art verknüpft, so können – wie die Beispiele in Tabelle 4 l und m zeigen – relativ kleine Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Verbindungen des CH- und Carboniumtyps gehören in diese Kategorie.

Im allgemeinen ist eine CH-Verbindung – z. B. ein einfacher Kohlenwasserstoff – eine viel zu schwache Säure, als daß sie für unsere Betrachtungen von Interesse wäre. Durch Einführung geeigneter Substituenten (z. B. Halogenierung) läßt sich aber eine erhebliche Steigerung der Acidität bewirken. Die konjugierte Base der CH-Säure ist eine Carbanion-Verbindung. Sie läßt sich stabilisieren durch Delokalisierung der negativen Ladung wie bei den Nitroparaffinen oder den in Tabelle 4l aufgeführten Ketonen. Bei diesen liegt in der konjugierten Base eine Mesomerie zwischen Enolat- und Carbanion-Struktur vor.

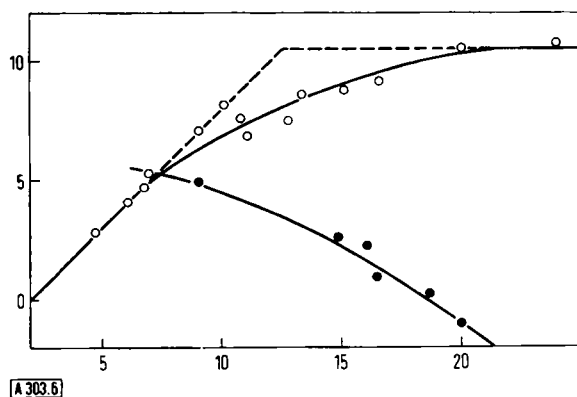
Betrachten wir als Beispiel das Acetylaceton: Die Reaktion des negativen Ions mit  $\text{H}^+$  zum Enol (Tabelle 4d) ist eine „normale“, diffusionskontrollierte Rekombination. Die Reaktion mit  $\text{HO}^-$  (Tabelle 4d) verläuft etwas langsamer, da das Enol durch eine innere H-Brücke stabilisiert ist. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für das Keton (Tabelle 4l) sind dagegen um mehrere Größenordnungen kleiner. Dies hat zwei Ursachen, die nicht unabhängig voneinander sind:

a) Die CH- oder C-Gruppe ist ein schlechter H-Brückenbildner.

b) Die Rekombination ist mit einer Ladungsverschiebung und Strukturänderung verknüpft.

In ähnlicher Weise tritt diese zweite Ursache auch bei der Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{HO}^-$  oder von  $\text{HCO}_3^-$  mit  $\text{H}^+$  (zu  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) oder bei entsprechenden Reaktionen carboniumartiger Verbindungen in Erscheinung.

Offensichtlich läßt sich aus den stark unterschiedlichen Werten in Tabelle 4, l und m, noch keine allgemeine Gesetzmäßigkeit herauslesen. So ist beim Aceton die Rekombination mit  $\text{H}^+$  praktisch diffusionskontrolliert, mit  $\text{HO}^-$  dagegen sehr langsam. Die Reaktion von  $\text{HCO}_3^-$  mit  $\text{H}^+$  zu  $\text{CO}_2$  (linear) ist im Vergleich zur analogen Bildung von  $\text{SO}_2$  (gewinkelt) langsam, obwohl auch diese nicht diffusionsbestimmt ist. Eine Gesetzmäßigkeit innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen existiert allerdings, doch wird diese erst aus den im nächsten Abschnitt behandelten Ergebnissen verständlich. Die Geschwindigkeit der Rekombination mit  $\text{H}^+$  und  $\text{HO}^-$  für Verbindungen dieser Klasse hängt mit der Differenz der  $\text{pK}$ -Werte von Protonen-Donator und -Acceptor zusammen. Dies geht deutlich aus einer Darstellung von  $\log k_{\text{H}^+}$  und  $\log k_{\text{HO}^-}$  als Funktion des  $\text{pK}$ -Wertes für einige Ketone hervor (Abb. 6). Beim Chloraceton ( $\text{pK} = 16,5$ ) ist die Differenz zum  $\text{pK}$  des hydratisierten Protons sehr groß ( $\approx 18$ ); die Rekombination des Anions mit  $\text{H}^+$  erfolgt daher sehr schnell. Die Differenz zum  $\text{pK}$  des  $\text{H}_2\text{O}$  ist dagegen klein ( $-0,8$ ); die Rekombination des Ketons mit  $\text{HO}^-$  verläuft daher langsam. Bei der relativ starken Barbitursäure (Keton) ist  $k_{\text{H}^+}$  relativ klein. Damit wird auch verständlich, warum sich eine Differenz in der Mesomeriestabilisierung zwischen saurer und basischer Form – wie sie bereits in den Carbonsäuren, Phenolen, aromatischen Aminen und anderen in Tabelle 4 b–g aufgeführten Verbindungen vorliegt – nicht in den Rekombinationsgeschwindigkeiten zu erkennen gibt. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, wirkt sich dieser Effekt auf  $k_{\text{H}^+}$  und  $k_{\text{HO}^-}$  nur bei relativ kleinen  $\text{pK}$ -Differenzen zwischen Protonen-Donator und -Acceptor aus. Qualitativ besteht jedoch kaum ein Unterschied zu den in Tabelle 4 l und m aufgeführten Verbindungen. Wir werden auf dieses Problem im Zusammenhang mit der Frage nach einer Definition der „Pseudosäuren“ im nächsten Abschnitt zurückkommen.

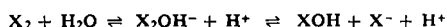


A 303.6

Abb. 6. Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H^+}$  (○—○) und  $k_{HO^-}$  (●—●) für die Rekombination bei der Protolyse ketonischer Substanzen in Abhängigkeit vom  $pK$ -Wert dieser Verbindungen. Meßwerte nach [60, 78, 79]. Die gestrichelte Linie gibt die lineare Extrapolation wieder. Ordinate:  $\log k_{H^+}$  und  $\log k_{HO^-}$ . Abszisse:  $pK$ -Wert.

Vorgänge der soeben besprochenen Art liegen wichtigen organisch-chemischen Reaktionen wie Keto-Enolformwandlung, Halogenierung organischer Moleküle, Aldolkondensation usw. zugrunde. Die schnellen Elementarschritte dieser Reaktionen lassen sich mit Hilfe von Relaxationsmethoden erfassen. So ist es z.B. möglich, die Geschwindigkeiten der protolytischen Reaktionen von Keto- und Enolform heterocyclischer Ringverbindungen (wie Barbitursäure, Meldrumsäure [67] usw.) nebeneinander zu messen, auch wenn eine der Formen nur in Konzentrationen von  $<0,1\%$  der anderen vorliegt. Die Reaktionen der Keto- und Enolform erscheinen im Relaxationsspektrum im Milli- bzw. Mikrosekundenbereich. Über die Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte dieser Verbindungen war bisher relativ wenig bekannt.

Eine andere Klasse von „Anhydrosäuren“ ist in Tabelle 4 m durch  $J_2$  repräsentiert. Hier stellt sich das Gleichgewicht relativ langsam ein, da eine Kopplung mit einer weiteren Umwandlung vorliegt:



(Die Relaxationszeiten liegen für  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  im Millisekundenbereich; das Gleichgewicht stellt sich für  $Br_2$  am schnellsten ein, siehe [72].) Der erste Schritt in diesem Schema ist jedoch eine normale Protolysereaktion mit  $k_{H^+}$ -Werten in der Größenordnung von  $10^{10}$  Liter/Mol-sec.

#### 4. Protonenübertragung zwischen verschiedenen Säure-Base-Systemen

##### a) Reaktionsschema

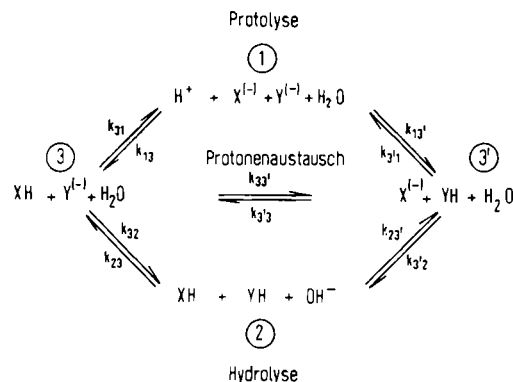
Bei der im Abschnitt 3 behandelten Protolyse und Hydrolyse findet eine Protonenübertragung zwischen dem konjugierten Säure-Base-Paar und dem Lösungsmittel statt. Wir wollen im folgenden den allgemeineren Fall der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser als Lösungsmittel betrachten. Das allgemeine Reaktionsschema zeigt Abbildung 7 [\*].

[78] R. P. Bell [74], S. 163 ff.

[79] R. G. Pearson u. R. L. Dillon, J. Amer. chem. Soc. 75, 2439 (1953).

[\*] In der hier gewählten Schreibweise des Reaktionsschemas läßt sich eine Umbenennung einiger Geschwindigkeitskonstanten gegenüber dem Protolyse-Hydrolyse-Schema (Abb. 5) nicht vermeiden.  $k_{13}$  und  $k_{31}$  haben ihre Bedeutung gewechselt:  $k_{13}$  beschreibt hier die Rekombination mit  $H^+$ ,  $k_{31}$  die Säuredissoziation.

Hier sind die (als Lösungsmittel in großem Überschuß vorhandenen)  $H_2O$ -Moleküle nicht explicit aufgeführt. Sie treten jedoch als Reaktionspartner in den hydrolytischen Reaktionen ( $3 \rightarrow 2$ ) und ( $3' \rightarrow 2$ ) in Erscheinung; darüber hinaus ist ihr Dissoziationsgleichgewicht  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$  zu berücksichtigen.



A 303.7

Abb. 7. Reaktionsschema für die Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser.

Ein derartiges Schema beschreibt sowohl das Reaktionsverhalten eines Säure-Base-Systems in Gegenwart eines Puffers als auch den Vorgang der pH-Anzeige durch einen Indikator. Dabei muß der Puffer – soll er den pH-Wert konstant halten – im Überschuß vorliegen, im Gegensatz zum Indikator, der nur in sehr geringer Konzentration anwesend sein darf, wenn er das Verhalten des Systems unverfälscht anzeigen soll. Auch der – im folgenden Kapitel noch ausführlicher diskutierte – Mechanismus der Säure-Base-Katalyse, sowie analoger enzymatischer Vorgänge läßt sich (in einfachen Fällen) durch ein derartiges Reaktionsschema beschreiben.

##### b) Relaxationszeiten

Die Protolyse/Hydrolyse eines Säure-Base-Paares in wässriger Lösung kann durch zwei Relaxationszeiten [vgl. Gl. (16)] vollständig beschrieben werden. Die Anwesenheit eines zweiten Säure-Base-Paares bedeutet zwar eine Anzahl zusätzlicher Reaktionen (Protolyse und Hydrolyse im System  $HY/Y^{(-)}$ , direkter Protonenaustausch mit  $HX/X^{(-)}$ ), jedoch ergibt sich nur eine zusätzliche Normalkoordinate. (Die Konzentrationsänderung von  $HY$  ist immer gleich derjenigen von  $Y^{(-)}$ .) Das Reaktionsschema (Abb. 7) ist damit durch drei Relaxationszeiten vollständig beschrieben. Allerdings können alle drei Relaxationszeiten nur äußerst selten gleichzeitig in Erscheinung treten, so daß wir uns hier eine Diskussion der vollständigen Ausdrücke – es handelt sich um die Wurzeln einer kubischen Gleichung – ersparen können. Folgende einfachere Fälle lassen sich unterscheiden:

1.  $pH \approx 7$ . Die Reaktionspartner  $HX$ ,  $X^{(-)}$ ,  $HY$  und  $Y^{(-)}$  sind sämtlich in endlicher Konzentration ( $\gg 10^{-7}$  M) vorhanden. Die wesentliche Umwandlung besteht in einem direkten Protonenübergang, der durch die Reaktion ( $3 \rightleftharpoons 3'$ ) in Abb. 7 beschrieben wird. Dieser direkte Übergang ist im allgemeinen so schnell, daß die Umwandlungen über die Zustände (1) und (2) ver-

nachlässigt werden können (anderenfalls vgl. Fall 2). Für die reziproke Relaxationszeit dieses Vorganges erhält man:

$$\frac{1}{\tau} = k_{33'}(\bar{c}_{HX} + \bar{c}_Y) + k_{3'3}(\bar{c}_X + \bar{c}_{HY}). \quad (26)$$

Sind die Systeme  $HX/X^{(-)}$  und  $HY/Y^{(-)}$  in äquimolarer Menge vorhanden, so ist  $\frac{1}{\tau}$  eine lineare Funktion der Einwaagekonzentration, im Gegensatz zu  $\frac{1}{\tau}$  nach Gl. (16).

2.  $pH = 4$  bis  $10$ . Die Konzentrationen von  $HX$ ,  $X^{(-)}$ ,  $HY$  und  $Y^{(-)}$  sind noch groß gegen  $c_{H^+}$  und  $c_{HO^-}$ ; die Reaktionen über die als stationär zu behandelnden Zwischenzustände (1) und (2) sind jedoch nicht mehr zu vernachlässigen. Dann ist in Gl. (26)  $k_{33'}$  bzw.  $k_{3'3}$  durch folgende Ausdrücke zu ersetzen:

$$k_{33'} = k_{3'3} + \frac{k_{31}k_{13'}}{k_{13}\bar{c}_X + k_{13'}\bar{c}_Y} + \frac{k_{32}k_{23'}}{k_{23}\bar{c}_{HY} + k_{23'}\bar{c}_{HX}} \quad (27)$$

$$k_{3'3} = k_{3'3} + \frac{k_{3'1}k_{13}}{k_{13}\bar{c}_X + k_{13'}\bar{c}_Y} + \frac{k_{3'2}k_{23}}{k_{23}\bar{c}_{HY} + k_{23'}\bar{c}_{HX}}$$

Allerdings tritt im allgemeinen nur jeweils einer der Zusatzterme in Erscheinung, und zwar für  $pH < 7$  der erste Term (mit (1) als Zwischenzustand), für  $pH > 7$  der zweite (mit (2) als Zwischenzustand).

3. Die Konzentration von  $H^+$  ( $pH \ll 7$ ) oder von  $HO^-$  ( $pH \gg 7$ ) ist gegenüber den Konzentrationen der beiden Säure-Base-Paare nicht mehr zu vernachlässigen. Dann gilt entweder die obere ( $pH \ll 7$ ) oder die untere ( $pH \gg 7$ ) Hälfte des Reaktionsschemas (Abb. 7) allein. Man erhält in jedem Fall zwei Relaxationszeiten, für die Ausdrücke in der Form von Gl. (16) gelten. Die Koeffizienten  $a_{ik}$  lauten hier jedoch:

$$a_{11} = -[k_{33'}(\bar{c}_{HX} + \bar{c}_Y) + k_{3'3}(\bar{c}_X + \bar{c}_{HY}) + k_{31} + k_{13}\bar{c}_{H^+}] \quad (28)$$

bzw.

$$= -[k_{33'}(\bar{c}_{HX} + \bar{c}_Y) + k_{3'3}(\bar{c}_X + \bar{c}_{HY}) + k_{32} + k_{23}\bar{c}_{HO^-}]$$

$$a_{22} = -[k_{13}\bar{c}_X + k_{3'1} + k_{13'}(\bar{c}_{H^+} + \bar{c}_Y)]$$

bzw.

$$= -[k_{23}\bar{c}_{HY} + k_{3'2} + k_{23'}(\bar{c}_{HO^-} + \bar{c}_{HX})]$$

$$a_{12} = -[k_{33'}\bar{c}_{HX} + k_{3'3}\bar{c}_X - k_{13}\bar{c}_X]$$

$$\text{bzw.} \quad = -[k_{33'}\bar{c}_Y + k_{3'3}\bar{c}_{HY} - k_{23}\bar{c}_{HY}]$$

$$a_{21} = -[k_{3'1} + k_{13}\bar{c}_{H^+} - k_{31} - k_{13}\bar{c}_{H^+}]$$

$$\text{bzw.} \quad = -[k_{3'2} + k_{23}\bar{c}_{HO^-} - k_{32} - k_{23}\bar{c}_{HO^-}]$$

Die kürzere der Relaxationszeiten wird wiederum im wesentlichen durch die Summe aller Reaktionsterme, d.h. durch die schnellste Reaktion im gesamten System, bestimmt.

In diesem Abschnitt interessieren uns vor allem die Geschwindigkeitskonstanten des direkten Protonenübergangs:  $k_{33'}$  und  $k_{3'3}$ . Für eine Bestimmung dieser Konstanten ist es zweckmäßig, die Bedingungen so einzurichten, daß  $\frac{1}{\tau}$  nach Gl. (26) [bei  $pK$ -Werten  $\gg 7$  oder  $\ll 7$  nach Gl. (27)] direkt gemessen wird. (Die übrigen Konstanten lassen sich gesondert in den isolierten Systemen  $HX/X^{(-)}$  oder  $HY/Y^{(-)}$  bestimmen.) Derartige Relaxationsuntersuchungen sind an vielen Systemen ausgeführt worden [60,80]. Wir besprechen im folgenden wiederum nur eine Auswahl charakteristischer Fälle.

[80] M. Eigen u. G. Maass, unveröffentlicht.

## c) Geschwindigkeitskonstanten

Wie im Abschnitt 3 angedeutet wurde, besteht ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Protonenübergangs und der  $pK$ -Differenz von Donator (z.B.  $HX$  oder  $HY$ ) und Acceptor ( $X^{(-)}$  oder  $Y^{(-)}$ ).

Welches Verhalten ist nach den vorangehenden Betrachtungen zu erwarten?

Wir wissen bereits, daß die meisten (die sogenannten „normalen“) Basen oder Säuren mit dem Überschuß- bzw. Defektproton diffusionsbestimmt reagieren. Der Protonenübergang erfolgt danach – zumindest bei großer  $pK$ -Differenz – in Richtung zum stärkeren Acceptor ( $k_{33'}$ , wenn  $pK_{HY} > pK_{HX}$ ) mit maximaler Geschwindigkeit, also unabhängig von der  $pK$ -Differenz. Dementsprechend muß der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der umgekehrten Reaktion ( $k_{3'3}$ ) linear von der  $pK$ -Differenz abhängen, denn es gilt:

$$\log k_{33'} - \log k_{3'3} = pK_{HY} - pK_{HX} = \Delta pK \quad (29)$$

oder

$$\log k_{3'3} = \log k_{33'} - \Delta pK$$

Aus den Betrachtungen im ersten Abschnitt wissen wir ferner, daß der Protonenübertritt selbst in einer symmetrischen H-Brücke (z.B. bei der Protonen-Überschuß und -Ersatzleitung in Eis:  $\Delta pK = 0$ ) sehr schnell, d.h. ohne jede Hemmung möglich ist. In einem solchen „Idealfall“ wäre das in Abb. 8a dargestellte Verhalten zu erwarten: Die Geschwindigkeit des Protonenübergangs ist unabhängig von der  $pK$ -Differenz (diffusionsbestimmt), solange der  $pK$ -Wert des Acceptors größer als der  $pK$ -Wert des Donators ist. In der Umgebung von  $\Delta pK \approx 0$  gibt es einen relativ scharfen Übergang zu einer linearen  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit, da nunmehr die umgekehrte Reaktion diffusionsbestimmt wird. Für  $pK_{HX} = pK_{HY}$  besteht eine 50-proz. Wahrscheinlichkeit für beide Richtungen:  $k_{33'}$  (=  $k_{3'3}$ ) ist daher halb so groß wie der Maximalwert. Bezeichnen wir die Steigung

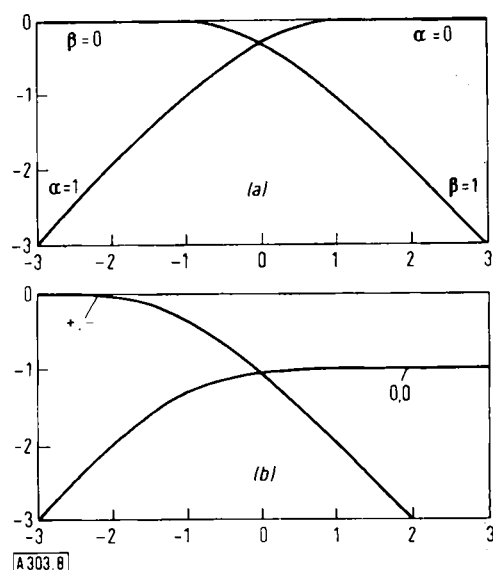


Abb. 8. Idealisierte  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit für den Protonenübergang in „normalen“ Säure-Base-Systemen: (a) für symmetrischen Ladungstyp, (b) für Ladungsneutralisation.

Ordinate:  $\log k/k_{\max}$ .

Abszisse:  $pK_{\text{Acceptor}} - pK_{\text{Donator}}$ .

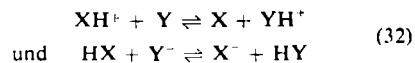
der Kurve  $d \log k / d(\Delta pK)$  mit  $\alpha$  [und für die umgekehrte Reaktion mit  $(-\beta)$ ], so erhalten wir

$$\begin{aligned} \alpha &= 0 \quad (\beta = 1) \text{ für } pK_{HY} \gg pK_{HX} \\ \alpha &= 1 \quad (\beta = 0) \text{ für } pK_{HY} \ll pK_{HX} \end{aligned} \quad (30)$$

mit einem relativ scharfen Übergang von  $\alpha$  und  $\beta$  zwischen 0 und 1 in der Umgebung von  $pK_{HY} = pK_{HX}$ . Nun besitzen viele der hier in Betracht kommenden Übergangsreaktionen eine Ladungsdissymmetrie, z. B.



In diesem Fall sind die Grenzwerte für die diffusionsbestimmten Reaktionen in beiden Richtungen verschiedenen [ $k_{33} > k_{33'}$ , siehe Gl. (10)]. Das in Abb. 8a dargestellte, in bezug auf  $\Delta pK = 0$  symmetrische Verhalten kann daher nur für Reaktionen des Ladungstyps

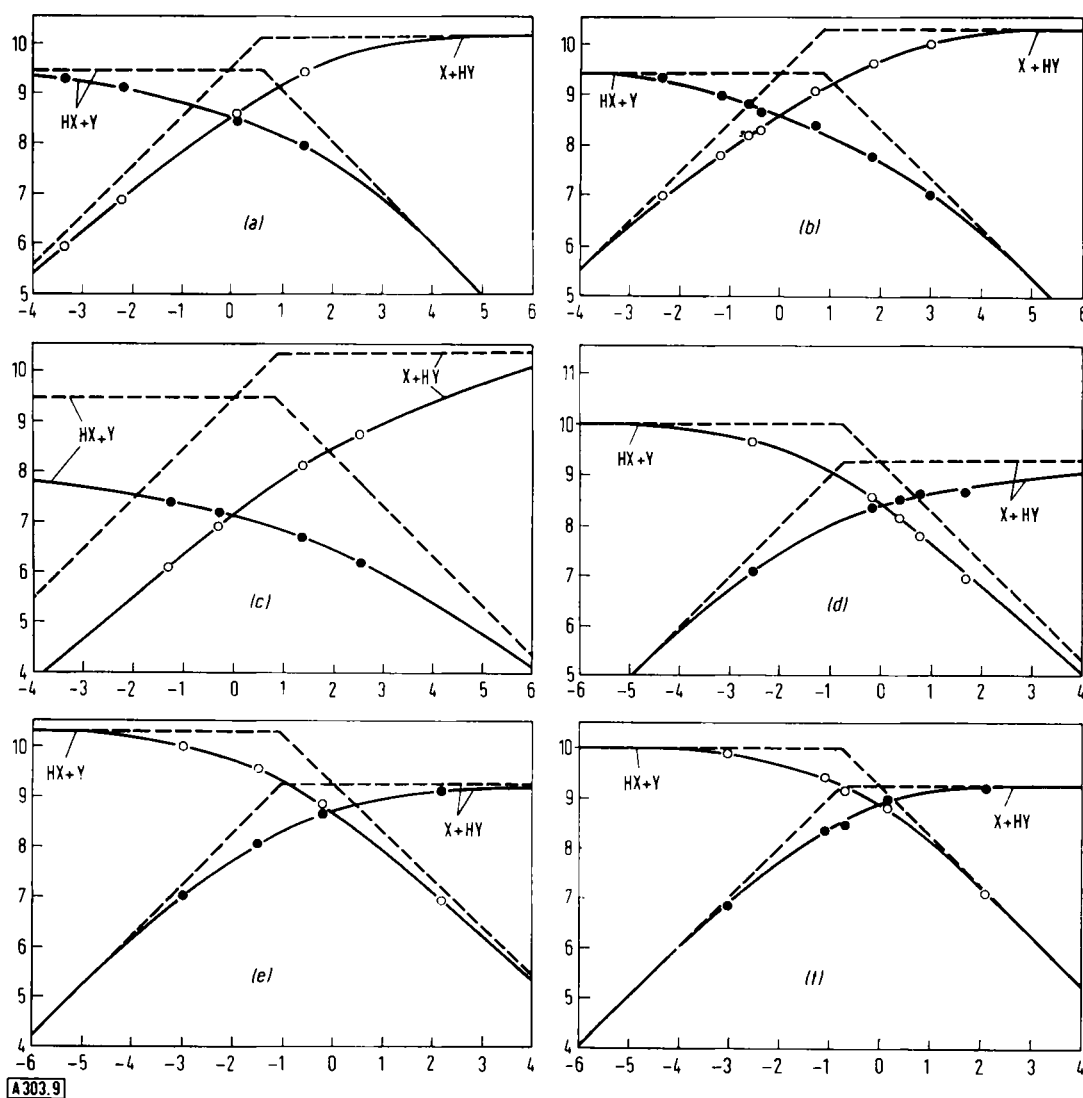


gelten. Für den oben dargestellten unsymmetrischen Ladungstyp ist auch eine zu  $\Delta pK = 0$  unsymmetrische Lage der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kurven zu erwarten (Abb. 8b). Ähnlich sollte auch jede andere Reaktionshemmung, die sich nicht gleichartig auf  $k_{33'}$  und  $k_{33}$  auswirkt (z. B. innere H-Brücke), zu einer Symmetrierverschiebung führen.

In Abb. 9a–f sind einige (experimentell ermittelte) Kurven dieser Art zusammengestellt. (Weitere Beispiele in [80, 81] sowie Einzelwerte bei Weller [82] und Meiboom, Grunwald et al. [44].) Man sieht unmittelbar, daß die im vorangehenden Abschnitt als „normal“ bezeichneten Säuren und Basen dem in Abb. 8a dargestellten

[81] G. Maass, Dissertation, Universität Göttingen, 1962.

[82] A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 55 (1960).



A 303.9

Abb. 9.  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit für Protonenübertragungsreaktionen. Die Meßpunkte [80] beziehen sich auf die im folgenden angegebenen Donatoren oder Acceptoren in der Reihenfolge von links ( $\Delta pK$  negativ) nach rechts ( $\Delta pK$  positiv).

(a) Donator (HX): Essigsäure; Acceptoren (Y): Hydrazin, Imidazol, Anilin, m-Chloranilin.

(b) Donator (HX): Phenol; Acceptoren (Y): Phosphat ( $PO_4^{3-}$ ), Piperidin, Propylamin, Carbonat, Ammoniak, Hydrazin, Imidazol.

(c) Donator (HX): Thioglykol; Acceptoren (Y): Dimethylamin, Trimethylamin, Hydrazin, Imidazol.

(d) Acceptor (X): Anilin; Donatoren (HY): p-Nitrophenol, Essigsäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Chloressigsäure.

(e) Acceptor (X): Imidazol; Donatoren (HY): Phenol,  $HP_2O_7^{3-}$ , p-Nitrophenol, Essigsäure.

(f) Acceptor (X): Ammoniak; Donatoren (HY): Glucose,  $HCO_3^-$ , Phenol, Borsäure, p-Nitrophenol.

Die gestrichelten Linien sind die extrapolierten Geraden mit  $\alpha$  und  $\beta = 0$  oder 1 nach Abb. 8.

Ordinaten:  $\log k$ . Abszissen:  $pK_{HX} - pK_{HY}$ .

idealen Verhalten recht nahe kommen. Allerdings findet man hier stärkere individuelle Abweichungen als bei den einfachen protolytischen und hydrolytischen Reaktionen. Alle im vorangehenden Abschnitt ausführlich diskutierten Faktoren treten deutlich in Erscheinung.

Abbildung 9g zeigt als Beispiel das unterschiedliche Verhalten zweier cis-trans-Isomere: Fumar- und Maleinsäure. Der Protonenübergang aus der einfach protonierten Form ist bei der Maleinsäure stark verzögert, da die

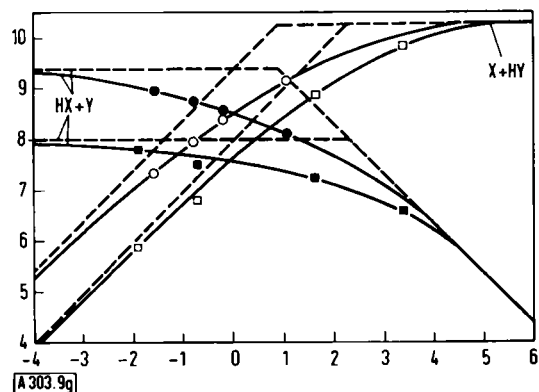


Abb. 9g. Siehe Legende zu Abb. 9.

○—○ und ●—●: Donator (HX): Fumarsäure; Acceptoren (Y):  $\alpha$ -Picolin, Pyridin, Anilin, m-Chloranilin.  
□—□ und ■—■: Donator (HX): Maleinsäure; Acceptoren (Y): Hydrazin, Imidazol, Anilin, m-Chloranilin.

Bildung einer H-Brücke zum Acceptor gestört ist. Diese Störung wirkt sich wie ein vorgelagertes Gleichgewicht aus. Als Acceptor dagegen verhält sich das Maleinat-Ion wie das Fumarat-Ion und wie andere Carboxylat-Verbindungen.

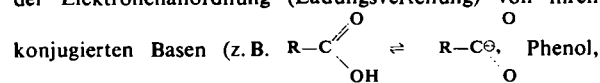
Neben diesen Effekten, die bereits bei den einfachen protolytischen und hydrolytischen Reaktionen in Erscheinung treten und die sich vor allem auf die Grenzwerte von  $k$  (für  $\alpha = 0$  und  $1$ ) auswirken, sind Abweichungen vom idealen Verhalten zu beobachten, die auf den Bereich  $pK_{HX} \approx pK_{HY}$  beschränkt sind und somit lediglich die Form der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kurven beeinflussen.

Die  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit kommt dem in Abb. 8 dargestellten idealen Verhalten am nächsten, wenn

- Donator- und Acceptorgruppe zu den klassischen H-Brückenbildnern (O- oder N-Typ) gehören und
- die elektronischen und räumlichen Konfigurationen von Säure und konjugierter Base übereinstimmen.

Zu a). Abbildung 9c (Thioglykol) zeigt, daß Protonenübergänge in der Konfiguration  $SH \cdots N$  für  $pK_{HX} \approx pK_{HY}$  nicht mehr unbehindert sind. Der Protonenaustausch zwischen Phosphonium-Ion und Phosphinen ist noch wesentlich langsamer ( $k \approx 10^2$  Liter/Mol-sec) [64]. Die Hemmung verschwindet jedoch weitgehend bei hinreichend hohen  $pK$ -Differenzen. Das Beispiel der 5,5-Diäthylbarbitursäure zeigt weiterhin, daß H-Brücken vom Typ  $NH \cdots N$  für den Protonentransport nicht so wirksam sind wie  $OH \cdots O$ ,  $OH \cdots N$ ,  $O \cdots HN$ - oder  $NH^+ \cdots O$ -Brücken.

Zu b). Die meisten organischen Säuren unterscheiden sich in der Elektronenanordnung (Ladungsverteilung) von ihren



pelbindungen wie Acetat, Phenolat, Anilin u. a. zeigen daher einen weniger scharfen Übergang von  $\alpha = 0$  nach  $\alpha = 1$  als Systeme, die nur Einfachbindungen enthalten [z. B.  $NH_3$  (Abb. 9f)]. (Für  $H_3O^+$  und  $H_2O$  ist auf Grund der sehr hohen Übertragungsgeschwindigkeiten, wie sie in der Überschuß- und Defekt-Protonenleitung im Eis zum Ausdruck kommen, ebenfalls ein sehr scharfer Übergang zu erwarten.) Abweichungen von den in Abb. 8a und b dargestellten Grenzkurven sind bei resonanzstabilisierten OH- und NH-Verbindungen allerdings auf einen relativ engen  $\Delta pK$ -Bereich beschränkt. Solange die Protonierung nicht mit einer starken Reorganisation der räumlichen Struktur (Bindungsabstände, Winkel) verknüpft ist, sollten Änderungen der Elektronenverteilung nach dem Franck-Condon-Prinzip nicht von allzu großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten sein. (Vgl. die Kopplung zwischen „Protomerie“ und „Mesomerie“ beim Imidazol [37] (siehe oben) und Acetylaceton [54].) Bei größeren  $pK$ -Differenzen zwischen Donator und Acceptor kann selbst bei ungünstigen Grenzformen der Protonenübergang noch energetisch begünstigt sein.

Man könnte somit die Kategorie der im Abschnitt 3 als „normal“ bezeichneten Säuren und Basen nochmals unterteilen[\*]. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, deren mesomere Strukturen im protonierten und deprotonierten Zustand nicht gleichartig sind, unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten von einfachen Systemen wie  $H_2O$ ,  $NH_3$ , aliphatischen Hydroxyverbindungen, Oximen usw.

Erscheinungen dieser Art sind es auch, die das kinetische Verhalten der in Tabelle 4I aufgeführten ketonischen Substanzen bestimmen. In Abb. 10 ist die  $\log k$ - $\Delta pK$ -Beziehung für den Protonenübergang zwischen

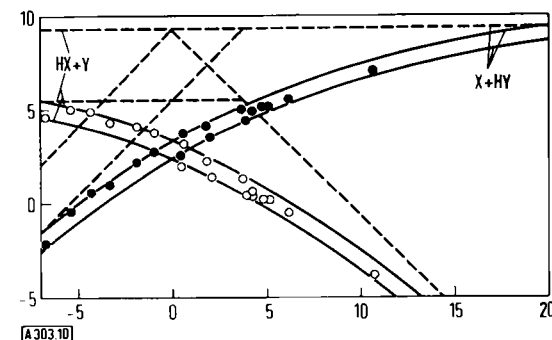


Abb. 10.  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit für Protonenübertragungsreaktionen zwischen Acetylaceton (HX) bzw. dem Enolat (X) und einer Reihe von Basen (Y) bzw. Säuren (HY) [60]. Acetylaceton reagiert in der Ketoform. Acceptoren (Y) von links nach rechts:

$HO^-$ , Glycerin (Anion), Mannose (Anion), Glucose (Anion), Trimethylphenolat, Phenolat, Pyrophosphat, Chlorphenolat, p-Nitrophenolat,  $HS^-$ , Dimedon (Enolat), Pyridin, Acetat, Benzoat, Hydroxyacetat, Chloracetat,  $H_2O$ .

Die gestrichelten Linien sind die extrapolierten Geraden mit  $\alpha = 0$  oder  $1$ .

Ordinate:  $\log k$ . Abszisse:  $pK_{HX} - pK_{HY}$ .

Acetylaceton (Ketoform) und einigen Basen sowie zwischen dem negativen Ion und den konjugierten Säuren wiedergegeben [60]. Qualitativ ist der gleiche Verlauf wie bei den übrigen „normalen“ Säuren und Basen zu beobachten, nur erfolgt der Übergang von  $\alpha = 0$  nach  $\alpha = 1$  hier in einem wesentlich ausgedehnterem  $pK$ -Bereich. Auch tritt das individuelle Verhalten der verschiedenen Säure-Base-Systeme wesentlich stärker hervor (siehe Abschnitt 5). Jedoch erhält man für die zu einer be-

[\*] Diese Unterteilung entspricht etwa der von R. G. Pearson (persönliche Mitteilung) in etwas anderem Zusammenhang eingeführten Unterscheidung von „harten“ (hard) und „weichen“ (soft) Säuren.



stimmten Klasse gehörenden Verbindungen einen einheitlichen Kurvenverlauf. Beispielsweise lassen sich sämtliche aliphatischen und aromatischen OH-Verbindungen und Carbonsäuren auf einer Kurve anordnen. Das abweichende Verhalten einzelner Verbindungen läßt sich quantitativ erklären, wie an anderer Stelle [60] gezeigt wurde.

#### Beispiele:

Der pK-Unterschied zwischen Acetylaceton und Dimedon ist auf die Existenz einer inneren H-Brücke im Acetylaceton zurückzuführen. Dieser Anteil ist kinetisch inaktiv.

Barbitur- und Meldrumsäure: Die Aktivität von CH-Säuren ist sehr klein, nur die stärker sauren Enolformen sind wirksam.

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine: Die Anomalien hängen – wie die pK-Anomalien – mit dem oben diskutierten Einfluß der Solvensstruktur zusammen.

Ähnliche logk- $\Delta$ pK-Abhängigkeiten ergeben sich für andere CH-Säuren. Dabei zeigen Substanzen ähnlicher Molekülstruktur in dieser Auftragung nahezu übereinstimmendes Verhalten. Das gilt besonders für Verbindungen, deren protolytische Reaktionen sich durch eine monotone logk-pK<sub>Substrat</sub>-Abhängigkeit (siehe Abb. 6) darstellen lassen. Auf einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der protolytischen Reaktion und Brönsted-Koeffizient der Säure-Base-Katalyse (siehe unten) hatte Bell [74] bereits hingewiesen.

Die meisten der oben erwähnten ketonischen Substanzen sind stabiler als ihre enolischen Tautomere. Das bedeutet, daß das Keton eine schwächere Säure ist als das Enol: pK<sub>Keton</sub> > pK<sub>Enol</sub>. Trotzdem reagiert das mesomere Anion mit Protonendonatoren allgemein zunächst zum Enol, das sich dann weiter zum stabileren Keton umwandelt. Dieser an vielen Systemen mit prototroper Isomerisierung zu beobachtende Effekt hat Anlaß zur Formulierung der folgenden Regel gegeben [83, 84]: „Die Protonenübertragung auf das mesomere Anion schwach ionisierender Tautomere merklich verschiedener Stabilität ist für die thermodynamisch weniger stabile Form am schnellsten. Dieses Tautomere gibt sein Proton auch am schnellsten wieder an Basen ab“. Aus den oben mitgeteilten Ergebnissen folgt jedoch, daß diese Regel keine allgemeine Gültigkeit besitzen kann. Der Grund für die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit der ketonischen Form ist nicht die höhere thermodynamische Stabilität – diese würde die Protonierung des Anions nur begünstigen (die Deprotonierung allerdings eventuell verzögern). Es ist einfach der erwähnte strukturelle Unterschied der CH- und OH-Form, der hier zur Geltung kommt. Die OH-Form bildet sich im allgemeinen schneller, und zwar besonders dann, wenn sie stabiler ist als die CH-Form (vgl. Dimedon in Tabelle 4d).

#### d) Relationen

Die Natur der logk- $\Delta$ pK-Relation läßt sich empirisch durch einige Parameter charakterisieren. Diese sind:

a) Die Grenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten (in beiden Richtungen) für  $\alpha$  und  $\beta = 0$ .

[83] A. G. Catchpole, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1948, 11.

[84] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953.

b) Das Steigungsmaß der Kurven, d.h. die Absolutwerte von  $\alpha$  und  $\beta$  an der Stelle  $\Delta$ pK = 0.

c) Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten an der Stelle  $\Delta$ pK = 0 ( $k_{33'} = k_{3'3}$ ).

Die Faktoren a) und b) bestimmen die Symmetrie der Kurven zu  $\Delta$ pK = 0. Faktor c) charakterisiert die Ausdehnung des  $\Delta$ pK-Bereiches, in dem der Übergang der Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  von 0 nach 1 (und von 1 nach 0) stattfindet.

Sind die Grenzwerte von k (für  $\alpha$  oder  $\beta = 0$ ) einander gleich – die extrapolierten Geraden  $\alpha = 1$  und  $\beta = 1$  schneiden sich dann bei  $\Delta$ pK = 0 – so liegt die Steigung der logk-Kurven an der Stelle  $\Delta$ pK = 0 in vielen Fällen in der Nähe von 0,5. (Sie ist aber keinesfalls notwendigerweise gleich 0,5; gewisse Abweichungen von der Symmetrie zu  $\Delta$ pK = 0 sind für Acceptoren und Donatoren, die zu verschiedenen Typen von Säuren oder Basen gehören, sogar sehr wahrscheinlich, siehe unten.) Sind dagegen die Grenzwerte von k verschieden, so verschiebt sich das durch den Schnittpunkt der Geraden  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  (oder  $\beta = 1$  und  $\beta = 0$ ) definierte Symmetriezentrum auf der  $\Delta$ pK-Achse um die Differenz der Logarithmen dieser Grenzwerte von k, obwohl sich die logk-Kurven natürlich weiterhin bei  $\Delta$ pK = 0 schneiden (siehe Abb. 10). Liegt in diesem  $\Delta$ pK-Bereich der Absolutwert von k weit unterhalb seines Grenzwertes, so erstreckt sich der Übergang des Koeffizienten  $\alpha$  von 1 nach 0 auch über einen relativ weiten  $\Delta$ pK-Bereich. Das bedeutet, daß sich  $\alpha$  in einem begrenzten Bereich durch eine Konstante annähern läßt (Brönsted-Beziehung, siehe unten). Je näher k dem Grenzwert kommt, um so enger wird jedoch der Anwendungsbereich linearer Näherungen.

Molekularkinetisch läßt sich das gefundene Verhalten in folgender Weise interpretieren:

Nach dem im Abschnitt 2 angegebenen Reaktionsschema [Gl. (5)] muß man zwischen der Begegnung und Trennung der Reaktionspartner ( $k_{ab}$ ,  $k_{a'b'}$ ,  $k_{ba}$ ,  $k_{b'a'}$ ) einerseits und der Protonenübertragung im Reaktionskomplex ( $k_{bb'}$ ,  $k_{b'b}$ ) andererseits unterscheiden. Der Reaktionskomplex ist eindeutig definiert, wenn sich zwischen Donatorproton und Acceptor-Elektronenpaar – eventuell unter Einschluß einer H<sub>2</sub>O-Molekel – eine H-Brücke bildet; andernfalls hat man einen einfachen Begegnungskomplex von der Lebensdauer  $1/k_{ba}$  nach Gl. (11) anzunehmen. Darüber hinaus ist es möglich, daß weitere Reaktionsschritte – z.B. das Öffnen oder Schließen einer inneren H-Brücke – hinter  $a \rightarrow b$  bzw. vor  $b' \rightarrow a'$  im Reaktionsschema auftreten. Offensichtlich sind nur die Geschwindigkeitskonstanten für die Protonenübertragung von  $\Delta$ pK abhängig, so daß man aus Gl. (6) erhält:

$$\alpha = \frac{d \log k}{d \Delta pK} = \frac{k_{ba} k_{b'a'}}{N} \cdot \alpha' + \frac{k_{ba} k_{b'b}}{N} \quad (33)$$

mit N nach Gl. (7) und

$$\alpha' \equiv \frac{d \log k_{bb'}}{d \Delta pK} ; \left[ \frac{d \log k_{b'b}}{d \Delta pK} = -(1-\alpha') \equiv -\beta' \right] \quad (34)$$

(Im Fall multipler Donator- und Acceptoreigenschaften eines Säure- oder Basemoleküls sind die bekannten

statistischen Korrekturen [85] anzubringen.) Diese Beziehung erfüllt sämtliche Forderungen, die sich aus dem oben diskutierten experimentellen Sachverhalt ergeben. So wird

für  $k_{ba} \ll k_{bb'}$ ;  $k_{bb'} \gg k_{b'b}$  (diffusionskontrolliert in Vorwärtsrichtung)  
 $\alpha \rightarrow 0$ ,

für  $k_{b'a'} \ll k_{b'b}$ ;  $k_{b'b} \gg k_{bb'}$  (diffusionskontrolliert in Umkehrrichtung)  
 $\alpha \rightarrow 1$ ,

und für  $k_{ba} \gg k_{bb'}$ ;  $k_{b'b'} \gg k_{b'b}$  (Protonenübertragung in beiden Richtungen geschwindigkeitsbestimmend)

$\alpha \rightarrow \alpha'$  ( $0 < \alpha' < 1$ : Übergangsbereich).

Von besonderem Interesse ist nun die  $\Delta pK$ -Abhängigkeit von  $\alpha$  und  $\alpha'$  im Übergangsbereich. Sie wird bestimmt durch die Überlagerung der Potentiale der Wechselwirkung von Donator und Acceptor mit dem Proton im Reaktionskomplex. Da diese nicht unmittelbar durch den Unterschied der freien Enthalpien ( $\sim \Delta pK$ ) mit ihren verschiedenen  $\Delta H$ - und  $T\Delta S$ -Beiträgen (und auch nicht durch die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  allein) gegeben ist, kann man eine für alle Verbindungstypen zutreffende eindeutige  $\Delta pK$ -Abhängigkeit grundsätzlich nicht erwarten. Allerdings sollte die relative Veränderung des  $pK$ -Wertes mit der Potentialänderung bei Verbindungen des gleichen Typs einhergehen. Ein enger Zusammenhang mit der Elektrophilie des Protonendonators und der Nucleophilie des Protonenacceptors sollte bestehen (siehe unten [91]). Individuelle Abweichungen von einer eindeutigen  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit wie sie in Abb. 10 zum Ausdruck kommen, werden damit verständlich.

Der Koeffizient  $\alpha'$  hängt im Übergangsbereich von folgenden Eigenschaften der Wechselwirkungspotentiale ab:

1. Ein gleichartiger Potentialverlauf für Donator und Acceptor wird ein symmetrisches Verhalten von  $\alpha'$  in bezug auf den (im einfachsten Fall) durch  $k_{bb'} = k_{b'b}$  gekennzeichneten Zustand gleicher Tiefe der Potentialmulden bewirken. Gehören Donator und Acceptor zu verschiedenen Kategorien von Säuren und Basen, so ist eine derartige Symmetrie nicht zu erwarten. Dagegen zeigen die als gute H-Brückenbildner bekannten „normalen“ Säuren vom OH- und NH-Typ diese Symmetrie (Abb. 9a–g), wenngleich die Potentialüberlagerung hier im allgemeinen so vollkommen ist, daß der Übergangsbereich von  $\alpha'$  sehr klein wird.

2.  $\alpha'$  läßt sich durch eine Konstante ausdrücken, wenn die beiden sich überlagernden Äste der Potentialfunktion (Abb. 11) durch Geraden angenähert werden können. Nur die Neigung der Geraden, nicht aber der Abstand der Potentialminima, noch irgendwelche Abweichungen vom linearen Verlauf außerhalb des Überschneidungsbereiches, bestimmen die Größe von  $\alpha$ .

3. Im allgemeinen besitzen die Äste der Potentialfunktion jedoch eine endliche Krümmung und bewirken damit eine stetige Veränderung von  $\alpha$  mit  $\Delta pK$ . Diese Änderung tritt bei starker Überlagerung (in der Umgebung der „Talsohle“) besonders deutlich in Erscheinung. Das

[85] R. P. Bell: Acid Base Catalysis. University Press, Oxford 1941.

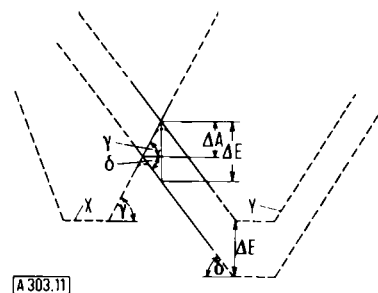


Abb. 11. Zur geometrischen Veranschaulichung des Koeffizienten  $\alpha'$ . Die Äste der beiden Potentialkurven X und Y überschneiden sich in einem linearen Gebiet. Dann bewirkt eine Verschiebung der einen Kurve um  $\Delta E$  eine Verschiebung der Höhe des Schnittpunktes um  $\Delta A = \frac{1}{1 + (\text{tg } \delta / \text{tg } \gamma)} \Delta E \equiv \alpha' \Delta E$  ( $0 < \alpha' < 1$ ). Die Größe des Koeffizienten  $\alpha'$  (bzw.  $\alpha$ , siehe unten) hängt nur vom Verhältnis der Steigungsmaße der beiden Äste ab. Die Verschiebung ist dagegen unabhängig vom Abstand der Potentialminima, sowie von einer Krümmung der Kurven außerhalb des linearen Überschneidungsbereiches. Die Relation zwischen  $\Delta A$  und  $\Delta E$  gilt demnach auch für Potentialkurven realistischer (z. B. parabolischer) Form, soweit diese im Überschneidungsbereich linear angenähert werden können. Die Verschiebung des Potentials  $\Delta E$  kann für einander ähnliche Substanzen proportional  $\Delta pK$  angenommen werden; die Verschiebung der Schnittpunkte  $\Delta A$  entspricht einer Änderung der (freien) Aktivierungsenergien ( $\sim \Delta \log k_{bb'}$ ). Die zweidimensionale Darstellung entspricht einem Schnitt der Energieflächen (drei Abstandskoordinaten XH, HY, XY). Eine Begründung der einfachen geometrischen Bedeutung der Reaktionskoordinate als Verbindungslinie der Zentren X und Y (Bewegung des „leichten“ Protons zwischen den fixierten „schweren“ Donator- und Acceptoratomen) findet sich bei Bell [74].

ist z. B. bei allen „Normaltypen“ von Säuren und Basen (kleiner Übergangsbereich) sowie allgemein in der Nähe der Grenzwerte  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  der Fall. Dagegen ist in der Mitte eines sehr breiten Übergangsbereiches (kleine  $k$ -Werte) die lineare Näherung (konstantes  $\alpha \approx 0$  oder 1) relativ gut erfüllt. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß derartige „lineare freie Energie-Relationen“ nur Näherungsbeziehungen sind, die einer Taylor- oder MacLaurinschen Reihenentwicklung der wirklichen Funktion

$$\log k = f(\Delta pK) \approx f(\Delta pK=0) + \alpha \Delta pK + \dots \quad (35)$$

entstammen.

#### e) Zur Charakterisierung der „Pseudosäuren“

Die oben mitgeteilten Ergebnisse ermöglichen auch eine Stellungnahme zur Frage der Definition einer „Pseudosäure“. Hantzsch [86] hatte die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zur Unterscheidung der „Aci“- von der „Pseudo“-Form herangezogen. Die Nachteile einer solchen Klassifizierung liegen auf der Hand, und zwar selbst dann noch, wenn die Unterscheidung zwischen „schneller“ und „langsamer“ Gleichgewichtseinstellung nicht mehr von technischen Gegebenheiten abhängt. Der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstante allein kann für eine Definition nicht ausschlaggebend sein. (Sonst müßten z. B. Aceton und Acetylaceton nach Tab. 41 zu verschiedenen Kategorien gehören.) Die Begriffe „Pseudo“- und „Aci“-Form, sofern sie nicht überhaupt entbehrlich sind, sollten nur zur Charakterisierung von Grenzformen herangezogen werden. Man kann von einer „Aci“-Form sprechen, wenn in der  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit die Bedingung  $\alpha$  oder  $\beta \approx 0$  mit diffusionskontrolliertem Protonenauss-

[86] A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 575, 3066 (1899).

tausch verknüpft ist. Wird einer der Koeffizienten gleich 0, ohne daß dieser Grenzwert erreicht wird, so ist dem Protonenaustausch ein echtes Gleichgewicht vorgelagert; die Verbindung liegt dann in einer „Pseudo“-Form vor. Es folgt hieraus, daß die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten im Übergangsbereich ( $\Delta pK \approx 0$ ) nicht zur Identifizierung der Grenzform ausreicht. Mesomeriestabilisierte Verbindungen zeigen hier z.B. kein eindeutiges Verhalten. Die meisten CH-Säuren sind Zwischenformen: Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination des Carbanions mit  $H^+$  erreichen bei hohen pK-Differenzen Werte der Größenordnung  $10^{10}$  Liter/Mol·sec (Aceton), während die Konstanten für die Rekombination der CH-Säure mit  $HO^-$  bereits bei wesentlich niedrigeren Werten ein Plateau anstreben (Abb. 10 und Abb. 5). Mangelnde Polarität der CH-Gruppe und geringe Neigung zur Bildung von H-Brücken sind für diesen Effekt verantwortlich. Nach der oben vorgenommenen Klassifizierung hat auch ein H-Brückenchelat bereits Eigenschaften einer Pseudoform. Es muß sich zunächst in ein Isomeres (mit geöffneter Brücke) umwandeln, bevor das Proton abgegeben werden kann. Für diese Zuordnung ist wesentlich, daß die vorgelagerte Reaktion unabhängig von der Stärke des Acceptors ist.

## 5. Bemerkungen zur Säure-Base-Katalyse

Im Vordergrund der bisherigen Betrachtungen standen die Elementarprozesse der Protonenübertragung bei einfachen Säure-Base-Reaktionen wie Protolyse, Hydrolyse, pH-Indikation und Pufferung. Im zweiten Teil [\*] dieser Arbeit soll untersucht werden, in welcher Weise diese Elementarprozesse die Mechanismen komplizierterer Reaktionen bestimmen, die durch (Brönsted-) Säuren oder Basen katalysiert werden.

Im einfachsten Fall ist die Protonenübertragung vom Katalysator auf das Substrat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. (Beispiele: Halogenierung von Ketonen [87], Keto-Enol-Umwandlungen [88], einige Kondensationsreaktionen [89]. Eine ausführlichere Aufstellung der Prototypen der Säure-Base-Katalyse wird in Teil II gegeben.) Dann sollten die im Abschnitt 4 gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für die Katalyse zutreffen. Zahllose Untersuchungen derartiger Reaktionen sind mit Hilfe klassischer Meßverfahren ausgeführt worden (Literatur siehe [74, 85]). Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der (katalysierten) Reaktion und der Dissoziationskonstante der (katalysierenden) Säure oder Base ließ sich allgemein (mehr oder minder gut) durch eine zuerst von Brönsted [90] aufgestellte Relation darstellen, die in ihrer einfachsten Form (Vernachlässigung statistischer Korrekturen) lautet:

$$k = G_S \cdot K_S^\alpha \quad (36)$$

$$\text{bzw. } k = G_B \cdot K_B^\beta$$

[\*] Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

[87] Literaturübersicht in [74], S. 144 ff.

[88] Literaturübersicht in [74], [75] u. [84].

[89] Diskussion in [75], S. 335 ff.

(Vgl. auch die von Hammett [91] aufgestellte  $\sigma$ - $\rho$ -Beziehung. Diskussion im Teil II zu dieser Arbeit.)

Die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  sowie die Faktoren  $G_S$  und  $G_B$  sind hierin von der Säure-Dissoziationskonstante  $K_S$  bzw. von der Base-Dissoziationskonstante  $K_B$  des Katalysators unabhängige Koeffizienten. Aus den Betrachtungen im Abschnitt 4 läßt sich jedoch folgern, daß diese (integrierte) Form der Relation nur eine Näherungsbeziehung sein kann. Brönsted und Pedersen hatten dies durchaus erkannt und in ihrer grundlegenden Arbeit zur Säure-Base-Katalyse [90] deutlich zum Ausdruck gebracht (vgl. Abb. 3 in [90]). Die später durchweg beobachtete Konstanz von  $\alpha$  und  $\beta$  (abgesehen von Streuungen auf Grund individueller Abweichungen) hat aber dazu geführt, daß Beziehungen dieser Art als „Katalysegesetz“ in die Literatur eingegangen sind. Der Grund dafür, daß Abweichungen von einer Konstanz der Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  (deren Werte immer zwischen 0 und 1 liegen) nur in Einzelfällen beobachtet wurden, liegt in der relativ engen Begrenzung des Zeitbereichs klassisch-kinetischer Untersuchungsmethoden. Auf diese Weise wurden nur solche Reaktionen erfaßt, deren Geschwindigkeitskonstanten genügend weit unterhalb der Grenzwerte ( $10^9$  bis  $10^{10}$  Liter/Mol·sec) liegen. Der Anwendungsbereich linearer Näherungen ( $\alpha$  oder  $\beta = \text{const.}$ ) umfaßt dann ein relativ weites pK-Gebiet.

So fand z.B. Bell [74, 87] für die Basenkatalyse der Halogenierung von Acetylaceton in einem (der klassischen Methode zugänglichen) begrenzten Bereich eine lineare  $\log k$ -pK-Beziehung mit  $\alpha = 0,48$ . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier die Deprotonierung des Substrats. Die Absolutbeträge der Geschwindigkeitskonstanten stimmen quantitativ mit den aus Relaxationsmessungen direkt bestimmten Werten (Abb. 10) überein. Die gleichen Katalysatoren ergaben für andere Ketone entsprechend der Verschiebung der  $\Delta pK$ -Skala andere  $\alpha$ -Werte, z.B.: Aceton  $pK = 20,0$ ,

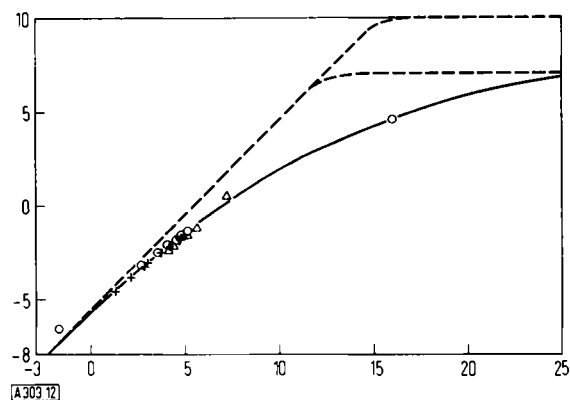


Abb. 12.  $\log k$ - $\Delta pK$ -Abhängigkeit für die Base-Katalyse des Nitramidzerfalls bei 15 °C (nach Brönsted und Pedersen [90]).

Katalysierende Base = Y (konjugierte Säure HY).

Die gestrichelten Linien sind die extrapolierten Geraden mit  $\alpha$  und  $\beta = 0$  oder 1. Obere Kurve: diffusionskontrollierter Übergang.

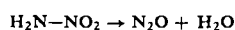
Ordinate:  $\log k$ . Abszisse:  $pK_{HY}$ .

[90] J. N. Brönsted u. K. Pedersen, Z. physik. Chem. 108, 185 (1923).

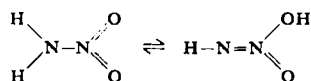
[91] L. P. Hammett, Chem. Revs. 17, 125 (1935); Physical Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1940, Kap. VII; R. I. C. Lewis u. W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 80, 2436 (1958). Vgl. auch C. G. Swain u. C. B. Scott, J. Amer. chem. Soc. 75, 141 (1953).

$\alpha = 0,88$ ; Bromacetylaceton  $pK = 8,3$ ,  $\alpha = 0,42$  [92]. Sämtliche Kurven lassen sich durch die allgemeinere Relation [Gl. (33)] darstellen.

Auch das klassische Beispiel der Säure-Base-Katalyse, der (von Brönsted und Pedersen [90] untersuchte) Nitramidzerfall



zeigt eine kontinuierliche Veränderung des Koeffizienten  $\alpha$  (Abb. 12). Die auf  $\alpha = 0$  extrapolierte Kurve erreicht einen Grenzwert für  $\log k$ , der um ca. 3 Einheiten unterhalb des Grenzwertes für diffusionskontrollierte Reaktionen liegt. Diese Differenz entspricht aber gerade der von Brönsted und Pedersen bestimmten Konstante ( $\log K$ ) für das Tautomeriegleichgewicht des Nitramids:



das dem Zerfall vorgelagert ist. Bezieht man die Geschwindigkeitskonstante auf die Konzentration der reaktiven Form, so ergibt sich aus der Extrapolation auf [92] R. P. Bell [74], S. 172.

$\alpha = 0$  genau der Grenzwert für diffusionskontrollierte Reaktionen.

Bei anderen Systemen (z.B. Mutarotation [93] der Glucose, Dehydratisierung von Acetaldehyd-Hydrat [94]) ergab sich dagegen eine hohe Persistenz der  $\alpha$ -Werte über einen relativ großen  $\Delta pK$ -Bereich. In diesen Fällen ist  $k$  im gesamten Bereich – wie zu erwarten – relativ niedrig. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht hier nicht in einer einfachen Protonenübertragung, sondern es liegt eine Kopplung zwischen mehreren Teilschritten vor. Derartige Vorgänge sind besonders für enzymatische Prozesse von Bedeutung. Sie werden im II. Teil dieser Arbeit im Mittelpunkt der Diskussion stehen.

*Zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit haben die Herren Dr. L. de Maeyer, Dr. W. Kruse und Dr. G. Maass in besonderem Maße beigetragen. Ihnen, sowie den anderen (im Literaturverzeichnis aufgeführten) Mitarbeitern, möchte ich meinen herzlichsten Dank sagen.*

Eingegangen am 29. April 1963 [A 303]

[93] J. N. Brönsted u. E. A. Guggenheim, J. Amer. chem. Soc. 49, 2554 (1927).

[94] R. P. Bell u. W. C. E. Higginson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 197, 141 (1949).

## Weitere Beiträge zur Kenntnis der Halbmetalle

VON PROF. DR. W. KLEMM UND DR. H. NIERMANN

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER

Herrn Dr. W. Foerst zum 65. Geburtstag gewidmet

*Die Messungen an Halbmetallen wurden fortgesetzt. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften ergab Einzelheiten über den Übergang von der nichtmetallischen in die mehr metallische Struktur. Beim Zinn wurde bei 170 °C eine Umwandlung zweiter Art festgestellt, bei der die c-Achse unverändert bleibt, während sich die a-Achse sprunghaft gering vergrößert.*

Wie Klemm und Kubaschewski [1a] gezeigt haben, existiert eine Grenze zwischen den Metallen mit hoher und den Halbmetallen mit niedriger Koordinationszahl im Gitter, die Abb. 1 in Erinnerung bringen möge.

Dies gilt jedoch nur für den festen Zustand. Beim Schmelzen treten bei den an der Grenze stehenden Elementen Si, Ga, Ge, Sb und Bi Übergänge in dichter gepackte Formen auf. Beim Sn findet dieser Übergang schon im festen Zustand bei der Umwandlung der grauen in die weiße Form statt. Beim As und Te liegen komplizierte Verhältnisse vor, während der Phosphor beim Schmelzen eine aus  $\text{P}_4$ -Molekeln aufgebaute Schmelze bildet. Zur Charakterisierung dieser Übergänge haben wir Messungen durchgeführt, über die be-

reits früher [1b] berichtet worden ist. Wir können heute weitere Ergebnisse mitteilen, durch die das Bild klarer geworden ist.

Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ge	Ge	As	Se
Cd	In	Sn <sub>grau</sub> Sn <sub>wp.ss</sub>	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

[A 299 T]

[1a] W. Klemm, Angew. Chem. 62, 133 (1950); O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 45, 931 (1949).

[1b] W. Klemm, H. Spitzer u. H. Niermann, Angew. Chem. 72, 985 (1960).

Abb. 1. Grenze zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen im Periodensystem (nach [1a]).