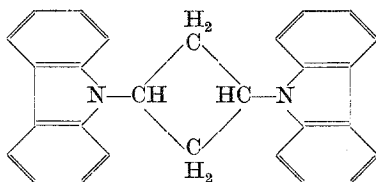


atom für plausibel gehalten. Unter diesen Umständen darf die Cyclobutanstruktur des von uns gefundenen Dimeren des N-Vinylcarbazols als gesichert angesehen werden, wobei natürlich die Kopf—Schwanz—Kopf—Schwanz-Struktur mit dem höheren Grad an Symmetrie



die wahrscheinlichere ist.

Wir danken der Continental Oil Company, Ponca City, Oklahoma, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose, 3. Mitt.¹:

Der Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse und der Wasserstoffionkatalyse der Glucose-Mutarotation

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. Mai 1964)

Der Geschwindigkeits-term der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ist unter Berücksichtigung der Aktivitäten im Sinne *Brönsted's*:

$$\left(- \frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt} \right)_W = k_W \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HG}_\alpha]. \quad (1)$$

Das rundgeklammerte Symbol ist die analytische Konzentration der α -Glucose, das eckig geklammerte Symbol die wirkliche Konzentration der α -Glucose in Molen pro Liter Lösung, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die Aktivität des Wassers. Der Katalysekoeffizient k_W hat analog dem *Eyringschen* Geschwindigkeitskoeffizienten k_r beziehungsweise analog dem *Eyringschen*

Frequenzfaktor $\frac{kT}{h}$

¹ 1. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); 2. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454 (1964).

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (2)$$

die Dimension einer reziproken Zeit.

Da nach den vorangegangenen Mitteilungen¹ die Reaktion zwischen α -Glucose und Wasser eine Elementarreaktion ist, ist k_W mit k_r zu identifizieren. Wir erhalten daher für den Geschwindigkeits-term

$$\left(-\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_W = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HG}_\alpha]. \quad (3)$$

Wie der Verfasser bereits mitgeteilt hat, ist nach den Untersuchungen von *Hermann Schmid* und *E. Rudy*¹ die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose in wäßriger Lösung $\Delta H^*_{\text{H}^+}$ gleich der der Wasserkatalyse ΔH^*_W

$$\Delta H^*_{\text{H}^+} = \Delta H^*_W. \quad (4)$$

Die Aktivierungsentropie der Wasserstoffionkatalyse $\Delta S^*_{\text{H}^+}$ ist hingegen weniger negativ als die der Wasserkatalyse ΔS^*_W

$$\Delta S^*_W < \Delta S^*_{\text{H}^+} < 0.$$

Es ist also

$$\Delta S^*_{\text{H}^+} = \Delta S^*_W + \Delta S^*_h, \quad (5)$$

wobei ΔS^*_h der positive Betrag der Entropie ist, der zur Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse hinzuzufügen ist, um die Aktivierungsentropie der Wasserstoffionkatalyse zu erhalten.

Die Wasserstoffionkatalyse der Mutarotation der α -Glucose in wäßriger Lösung ist also auf die Vergrößerung der Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse durch Wasserstoffionen und damit auf die Verminderung der freien Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse ΔG^*_W durch Wasserstoffionen

$$\Delta G^*_{\text{H}^+} = \Delta H^*_W - T(\Delta S^*_W + \Delta S^*_h) = \Delta G^*_W - T \Delta S^*_h \quad (6)$$

zurückzuführen.

Machen wir für ΔS^*_h einen Ansatz, der der Entropiegleichung von *Boltzmann* entspricht:

$$\Delta S^*_h = \Delta S^*_0 + R \ln a_{\text{H}^+}, \quad (7)$$

wobei ΔS^*_0 die Vergrößerung der Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse durch Wasserstoffion der Aktivität 1 ist, so erhalten wir aus Gl. (6):

² k Boltzmannsche Konstante, h Plancksches Wirkungsquantum, T absolute Temperatur, ΔG^* freie Aktivierungsenthalpie, ΔH^* Aktivierungsenthalpie, ΔS^* Aktivierungsentropie.

$$\Delta G^*_{H^+} = \Delta G^*_W - T \Delta S^*_0 - RT \ln a_{H^+} . \quad (8)$$

Für Wasser mit Zusatz von Wasserstoffionen ergibt sich also der nachfolgende Katalyse-term:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d(HG_\alpha)}{dt} \right)_{W, H^+} &= \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*_W - T \Delta S^*_0 - RT \ln a_{H^+}}{RT}} \cdot a_{H_2O} \cdot [HG_\alpha] \\ &= \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*_W}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*_0}{R}} \cdot a_{H^+} \cdot a_{H_2O} \cdot [HG_\alpha] \\ &= k_W \cdot e^{\frac{\Delta S^*_0}{R}} \cdot a_{H^+} \cdot a_{H_2O} \cdot [HG_\alpha] \\ &= k_{H^+} \cdot a_{H^+} \cdot a_{H_2O} \cdot [HG_\alpha]. \end{aligned} \quad (9)$$

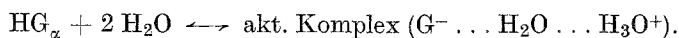
In verdünnten hydroniumionhaltigen wäßrigen Lösungen geht Gl. (9) in den bekannten Term der Wasserstoffionkatalyse

$$\left(-\frac{d(HG_\alpha)}{dt} \right)_{W, H^+} = k_{H^+} [H^+] [HG_\alpha] \quad (10)$$

über.

Die vorliegende Analyse des Aktivierungsvorganges nach der *Eyring*-schen Gleichung ist mit dem vom Verfasser veröffentlichten Mechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der α -Glucose¹ im Einklange.

Der Aktivierungsvorgang der Mutarotation der α -Glucose in reinem Wasser ist:



Wasser wirkt als Protonennehmer, als Base, und geht in die konjugierte Säure Hydroniumion über. Die negative Hydratationsentropie des bei dem Aktivierungsvorgang entstehenden Wasserstoffions (Hydroniumions) bedingt vornehmlich die stark negative Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ΔS^*_W . Diese negative Hydratationsentropie kommt bekanntlich dadurch zustande, daß die Wassermoleküle durch die elektrischen Felder der Wasserstoffionen in einen geordneteren Zustand versetzt werden. Enthält das Wasser von vornherein Wasserstoffionen (Hydroniumionen), dann können nur mehr weniger Wassermoleküle durch die bei der Aktivierung entstehenden Wasserstoffionen ausgerichtet werden. Die Aktivierungsentropie ist somit in hydroniumionhaltigem Wasser positiver als in reinem Wasser

$$\Delta S^*_W < \Delta S^*_{H^+} < 0.$$

Die Wasserstoffionkatalyse der Mutarotation der Glucose in wäßriger Lösung ist daher eine Wasserkatalyse mit einem entsprechenden Medium-effekt.