

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 8. Mitt.¹:

Die Aktivierungsenergie der heterogenen Kupfer-Katalyse der Glucose-Mutarotation

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1965)

Aus polarimetrischen Messungen der Geschwindigkeit der Mutarotation der α -Glucose in reinem Wasser und in Wasser, das feinverteiltes Kupferpulver enthält, wurde mit Hilfe der Ausgleichs- und Fehlerfortpflanzungsrechnung die Aktivierungsenergie E_{Cu}^* der heterogenen Kupferkatalyse ermittelt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Reaktion der α -Glucose mit metall. Kupfer in wäßriger Lösung

Temp. (°C)	15,6	25,3
$10^4 k_{\text{Cu}} \cdot a$ (sec ⁻¹)	$0,940 \pm 0,020$	$2,763 \pm 0,222$
E_{Cu}^* (cal. Mol ⁻¹)	19018 ± 1465	

k_{Cu} ist der Koeffizient der Kupferkatalyse der Glucose-Mutarotation.

$$-\left(\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt}\right)_{\text{Cu}} = k_{\text{Cu}} \cdot a \cdot [\text{HG}_\alpha] \quad (1)$$

a ist eine Funktion der katalytisch wirksamen Kupferoberfläche, das rundgeklammerte Symbol ist die analytische Konzentration, das eckig geklammerte die wirkliche Konzentration der α -Glucose. Da bei

¹ 7. Mitt.: *Hermann Schmid und G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 1508 (1965); dort ältere Mitt. dieser Reihe zitiert.

den Versuchen die Menge des ein für alle Mal hergestellten Katalysators konstant gehalten wurde, hat a bei allen Versuchen denselben Wert.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt nach *Arrhenius*:

$$E^* = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2)$$

k_1 und k_2 sind die Katalysekoeffizienten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 , R ist die allgemeine Gaskonstante.

Für die Mutarotation der α -Glucose in homogener wäßr. Lösung kann aus der bereits früher² ermittelten Aktivierungsenthalpie ΔH_W^* die Aktivierungsenergie E_W^* berechnet werden:

$$E_W^* = \Delta H_W^* + RT, \quad (3)$$

$$E_W^* = 17\,820 \pm 117 \text{ cal.Mol}^{-1}.$$

Aus der Übereinstimmung von E_{Cu}^* mit E_W^* innerhalb der Fehlergrenzen läßt sich folgern, daß die Kupferkatalyse der Mutarotation der α -Glucose eine Wasserkatalyse ist, wobei die an Kupfer ausgerichteten Wassermoleküle mit der α -Glucose in Reaktion treten. Die dabei verschwindenden ausgerichteten Wassermoleküle verursachen eine Vermehrung der Aktivierungsentropie und damit eine Verminderung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$.

² *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 583 (1965).