

**Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen
Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 5. Mitt.¹:**
Die Aktivierungsgrößen der Ammoniak-, Acetation-, Wasser-
und Wasserstoffion-Katalyse der Glucose-Mutarotation
(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 25. Februar 1965)

Die mit der Fehlerausgleichsrechnung und der Fehlerfortpflanzungsrechnung bisher gewonnenen Belege für die Theorie von *Hermann Schmid*¹ über den Mechanismus der Glucose-Mutarotation sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

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

Temp., °C	15,0	25,0
k_{NH_3} (sec ⁻¹)	$0,0626 \pm 0,0011$	$0,1416 \pm 0,0025$
$\Delta G^*_{\text{NH}_3}$ (cal Mol ⁻¹)	$18\,416 \pm 10$	$18\,592 \pm 10$
$\Delta S^*_{\text{NH}_3}$ (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)	$-17,6 \pm 1,4$	
$\Delta H^*_{\text{NH}_3}$ (cal Mol ⁻¹)	$13\,345 \pm 410$	

Tabelle 2. Reaktion der α -Glucose mit acetationhaltigem Wasser

Temp., °C	15,0	25,0
k_{Ac} (sec ⁻¹)	$(4,881 \pm 0,090) \cdot 10^{-4}$	$(1,484 \pm 0,030) \cdot 10^{-3}$
ΔG^*_{Ac} (cal Mol ⁻¹)	$21\,193 \pm 10$	$21\,290 \pm 12$
ΔS^*_{Ac} (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)	$-9,7 \pm 1,6$	
ΔH^*_{Ac} (cal Mol ⁻¹)	$18\,398 \pm 469$	

¹ 1. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); 2. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454 (1964); 3. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 1009 (1964); 4. Mitt.: *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964).

Tabelle 3. Reaktion der α -Glucose mit reinem Wasser²

Temp., °C	15,0	25,5
k_W (sec ⁻¹)	$(1,172 \pm 0,010) \cdot 10^{-6}$	$(4,902 \pm 0,017) \cdot 10^{-6}$
ΔG^*_{W} (cal Mol ⁻¹)	$24\,410 \pm 3$	$24\,659 \pm 2$
ΔS^*_{W} (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-24,9 \pm 0,4$
ΔH^*_{W} (cal Mol ⁻¹)		$17\,238 \pm 117$

Tabelle 4. Reaktion der α -Glucose mit wasserstoffionhäftigem Wasser²

Temp., °C	15,0	25,5
k_{H^+} (sec ⁻¹)	$(2,228 \pm 0,021) \cdot 10^{-3}$	$(6,672 \pm 0,192) \cdot 10^{-3}$
$\Delta G^*_{\text{H}^+}$ (cal Mol ⁻¹)	$20\,313 \pm 5$	$20\,425 \pm 17$
$\Delta S^*_{\text{H}^+}$ (cal Grad ⁻¹ Mol ⁻¹)		$-10,7 \pm 1,7$
$\Delta H^*_{\text{H}^+}$ (cal Mol ⁻¹)		$17\,230 \pm 499$

k_{NH_3} , k_{Ac} , k_W und k_{H^+} sind die Katalysekoeffizienten der Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion zwischen α -Glucose und Ammoniak, beziehungsweise Acetation, Wasser und Wasserstoffion:

$$-\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt} = k_i [\text{HG}_\alpha] a_i,$$

HG_α ist das Symbol für die α -Glucose.

Das rundgeklammerte Zeichen ist die analytische Konzentration, das eckig geklammerte die wirkliche Konzentration in Molen pro Liter Lösung, a_i bedeutet die Aktivität des betreffenden Katalysators, k_i ist der entsprechende Katalysekoeffizient.

Wählen wir als Aktivität die Konzentrationsaktivität, so ergibt sich für verdünnte Lösungen:

$$-\frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt} = k_i [\text{HG}_\alpha] [\text{Katalysator}_i].$$

Die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^*_{\text{NH}_3}$, ΔG^*_{Ac} , ΔG^*_{W} und $\Delta G^*_{\text{H}^+}$, die Aktivierungsentropien $\Delta S^*_{\text{NH}_3}$, ΔS^*_{Ac} , ΔS^*_{W} und $\Delta S^*_{\text{H}^+}$ und die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^*_{\text{NH}_3}$, ΔH^*_{Ac} , ΔH^*_{W} und $\Delta H^*_{\text{H}^+}$ wurden mit Hilfe der Eyringschen Gleichung³:

$$k_i = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^*_i}{RT}}$$

und der thermodynamischen Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*_i}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^*_i \text{ und } \Delta H^*_i = \Delta G^*_i + T\Delta S^*_i$$

berechnet.

² Die Fehlerintervalle von ΔG^* , ΔH^* und ΔS^* sind gegenüber den in der 4. Mitt. angegebenen Werten verkleinert.

³ k = Boltzmannsche Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, T = absol. Temp., R = Gaskonstante.