

Rohrzuckerinversion (Polarimetrie)

Ziel des Versuchs

Untersuchung der Hydrolyse von Saccharose in Abhängigkeit verschiedener Katalysatorkonzentrationen oder in Abhängigkeit von der Temperatur.

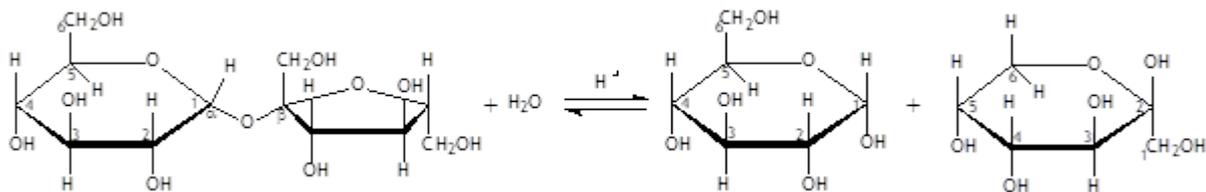
Bestimmung der Reaktionsordnung, der Geschwindigkeitskonstanten, der Halbwertszeiten, sowie des Einflusses der Katalysatorkonzentration bzw. der Aktivierungsenergie

Vorausgesetzte Kenntnisse

Reaktionsgeschwindigkeit, differentielles und integriertes Zeitgesetz, Reaktionsordnung Halbwertszeit, Arrhenius-Gleichung, Aktivierungsenergie – Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Grundlagen der Katalyse, Stereochemie der Glucose und Fructose und deren Ketten- und Ringstrukturen, Pyranosen und Furanosen, Struktur der Saccharose (Rohrzuckers), Mutarotation

Theoretische Grundlagen

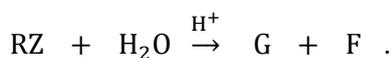
Rohrzucker (*RZ*) ist in wässriger Lösung instabil und zerfällt hydrolytisch in D(-)-Fructose (*F*)



und D(+)-Glucose (*G*). Dabei stellt sich ein Gleichgewicht ein:



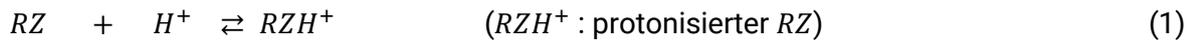
Das Gleichgewicht liegt praktisch ganz auf der rechten Seite, sodass die Reaktion als einseitig verlaufend behandelt werden kann:



Obwohl *F* in *RZ* als Furanose vorliegt, entsteht bei der Hydrolyse Fructopyranose; sowohl für *F* als auch für *G* stellt sich das Gleichgewicht zwischen der α - und der β -Form ein. *RZ* dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts. Die entstehende Glucose dreht zwar ebenfalls nach rechts, da die Fructose jedoch stärker nach links dreht, ist nach Ablauf der Reaktion die Lösung linksdrehend. Die Reaktion wird als „Inversion“ und das äquimolare System *F* + *G* als „Invertzucker“ bezeichnet. Die Inversion ist in neutraler Lösung gehemmt, wird jedoch durch Wasserstoffionen katalysiert.



Der Mechanismus ist folgender:



(H^+ bezeichnet gelöste Protonen, die, wie alle in H_2O gelösten Ionenarten, hydratisiert sind. Die häufig benutzte Schreibweise H_3O^+ wird hier vermieden, da sie eine Reihe von Komplikationen mit sich bringt.)

Das Gleichgewicht (1) stellt sich rasch ein; geschwindigkeitsbestimmend ist die langsame Teilreaktion (2) (**spezifische Säurekatalyse**):

$$r = -\frac{d[RZ]}{dt} = k_2[RZH^+][H_2O] \quad (3)$$

Die Konzentration des protonisierten RZ ergibt sich aus dem aus dem Gleichgewicht (1) zu:

$$[RZH^+] = K[RZ][H^+] ; \quad \text{damit wird}$$

$$r = k_2K[RZ][H^+][H_2O] . \quad (4)$$

Die Reaktion verläuft also an sich nach einem Zeitgesetz 3.Ordnung (4). Nun ist aber $[H^+] \approx const.$, da H^+ in der Bruttogleichung nicht auftritt und $[RZH^+] \ll [H^+]$ ist. In wässriger Lösung ist auch $[H_2O] \approx const.$ Deshalb beobachtet man experimentell ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung (5):

$$r = k[RZ] ; \quad k = k_2K[H^+][H_2O] \quad (5)$$

dessen Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Bei hoher Säurekonzentration ist $[H^+] = [HCl]_0$, da dann der Anteil der Wasserstoffionen, der in RZH^+ gebunden ist, vernachlässigt werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante sollte deshalb bei hoher HCl-Konzentration zur Ausgangskonzentration der Salzsäure proportional sein. Die Gültigkeit dieser Annahme ist im Versuch zu prüfen, indem k als Funktion der H^+ -Konzentration gemessen wird.

Messprinzip

Licht ist eine transversale (elektromagnetische) Welle, d. h., die Schwingungen des Lichtvektors erfolgen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung, und zwar im Allgemeinen in allen möglichen Schwingungsebenen. Mit Polarisationsfiltern kann man linear polarisiertes Licht herstellen, in dem nur eine einzige Schwingungsebene vorhanden ist.

Durch **optisch aktive Substanzen** (rein oder in Lösung) wird die Schwingungsrichtung eines hindurchgehenden linear polarisierten Lichtstrahls gedreht, so dass dieser beim Austritt eine andere Schwingungsebene besitzt als beim Eintritt. Bringt man eine solche Substanz



zwischen zwei gekreuzte Polarisatoren, so wird das ursprünglich dunkle Gesichtsfeld aufgehellt. Wenn man nun den zweiten Polarisator, den „Analysator“, um denselben Winkel nach rechts (im Uhrzeigersinn, positiv) oder links (gegen den Uhrzeigersinn, negativ) dreht, um den die optisch aktive Substanz die Schwingungsrichtung gedreht hat, wird das Gesichtsfeld wieder verdunkelt. Auf diese Weise kann man den Drehwinkel im Prinzip messen. (Im Versuch wird eine andere Methode benutzt: Laurentsche Platte). Voraussetzung für die optische Aktivität ist bei flüssigen und gelösten Stoffen Asymmetrie der Moleküle, d. h., diese dürfen keine Drehachsen, keine Spiegelebenen, kein Symmetriezentrum und keine Kombinationen dieser Elemente besitzen. Hinreichend (aber nicht notwendig) dafür ist das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül.

Der Drehwinkel α von Lösungen optisch aktiver Stoffe ist proportional der Konzentration c oder Massenkonzentration $\rho = cM$ und der Länge l des Lichtwegs in der Lösung: $\alpha = [\alpha]\rho l$. Der Proportionalitätsfaktor $[\alpha]$ wird als "spezifische Drehung" bezeichnet und gewöhnlich in der Einheit $^\circ/(\text{dm} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ angegeben, d.h., der Zahlenwert von $[\alpha]$ ist gleich dem von α , wenn $l = 1 \text{ dm}$ und $\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ist. $[\alpha]$ hängt von der Temperatur und der Wellenlänge ab; Messungen von Drehwinkeln müssen deshalb bei konstanter Temperatur und mit monochromatischem Licht durchgeführt werden.

Da sowohl RZ als auch $F + G$ optisch aktiv sind, kann die RZ -Inversion bequem durch Messung des Drehwinkels verfolgt werden. Zwischen den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und dem Drehwinkel der Lösung bestehen folgende Zusammenhänge:

Zeit	$[RZ]$	$[F + G]$	Drehwinkel
0	$[RZ]_0$	0	$\alpha_0 = C_{RZ}[RZ]_0$ (6)
t	$[RZ]_0 - x$	x	$\alpha_0 = C_{RZ}([RZ]_0 - x) + C_{F+G} \cdot x$ (7)
∞	0	$[RZ]_0$	$\alpha_0 = C_{F+G}[RZ]_0$ (8)

Die Drehwinkel sind der jeweiligen Konzentration proportional, wobei $C_{RZ} = [\alpha_{RZ}] \cdot M_{RZ} \cdot l$ und $C_{F+G} = [\alpha_{F+G}] \cdot M_{F+G} \cdot l$ ist. Im Allgemeinen müssen die von RZ und $F + G$ herrührenden Anteile addiert werden.

Um die Konzentration durch die Drehwinkel auszudrücken, müssen die Konstanten C_{RZ} und C_{F+G} aus den Gln. (6) bis (8) eliminiert werden. Aus (7) ergibt sich nach Einsetzen von (6)

$$C_{RZ} - C_{F+G} = \frac{(\alpha_0 - \alpha)}{x} \quad (9)$$



und aus (6) und (8)

$$C_{RZ} - C_{F+G} = \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{[RZ]_0} \quad (10)$$

Infolge der Gleichheit der beiden rechten Seiten wird nun

$$\frac{[RZ]_0 - x}{[RZ]_0} = 1 - \frac{x}{[RZ]_0} = 1 - \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}, \quad (11)$$

sodass das integrierte Zeitgesetz auf die Form

$$\ln\left(\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -k \cdot t \quad (12)$$

oder linearisiert

$$\ln[(\alpha - \alpha_\infty)/^\circ] = \ln[(\alpha_0 - \alpha_\infty)/^\circ] - k \cdot t \quad (13)$$

gebracht werden kann.

Wird die Messung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, ist nach Arrhenius folgende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten:

$$k = A_{prä} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (14)$$

Aus Anstieg und Ordinatenabschnitt der Darstellung

$$\ln\left(\frac{k}{\text{min}^{-1}}\right) = \ln\left(\frac{A_{prä}}{\text{min}^{-1}}\right) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

können die Aktivitätsenergie E_A und der präexponentielle Faktor $A_{prä}$ bestimmt werden.



Aufgaben

- 1.) Für 4 verschiedene HCl-Konzentrationen ($1,00$; $1,25$; $1,50$; $1,75 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ist bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ der Drehwinkel α als Funktion der Zeit und α_∞ nach vollständigem Ablauf der Reaktion zu messen; $\alpha(t)$ ist graphisch darzustellen.
- 2.) Für jede HCl-Konzentration ist (durch Ausgleichsrechnung) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudo-erster Ordnung und die Halbwertszeit zu berechnen; die linearisierten Messreihen sind zusammen mit den Ausgleichsgeraden graphisch darzustellen.
- 3.) Zur Kontrolle der Konsistenz der Messreihen sind die 4 (gemessenen) α_∞ -Werte und die 4 (aus den Parametern A der Ausgleichsgeraden erhältlichen) α_0 -Werte jeweils unter sich zu vergleichen. Sowohl die α_∞ als auch die α_0 müssen annähernd gleich sein.
- 4.) Zur Überprüfung der Proportionalität $k \sim [H^+]$ ist aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten eine Ausgleichsgerade $k = A + B [H^+]$ zu berechnen.
- 5.) (Alternativ zu 1.) bis 4.)
Für eine HCl-Konzentration ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ist die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der Temperatur zu ermitteln ($T = 25, 30$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$). Dazu ist der Drehwinkel α als Funktion der Zeit zu messen und graphisch darzustellen. α_0 , α_∞ , die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor sind anzugeben.



Durchführung

- 1.) Für jede Gruppe wird ein Thermostat auf 25 °C eingestellt und die Küvette angeschlossen. Der dritte Thermostat wird (für beide Gruppen gemeinsam) auf 60 °C eingestellt.
- 2.) Es wird eine Ausgangslösung von 21 g Raffinadezucker (Präzisionswaage) in 140 ml H₂O (Messzylinder) hergestellt (die Lösung muss klar durchsichtig sein) und bei 25 °C temperiert. Bei Aufgabe 5 ist die jeweilige Messtemperatur einzustellen.
- 3.) Für jede Messreihe werden außerdem 25 ml HCl in ein Reagenzglas pipettiert und bei 25 °C temperiert. Es sind der Reihe nach die HCl-Konzentrationen 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 mol · l⁻¹ zu verwenden.
- 4.) Die Messung erfolgt mit digitalanzeigenden Polarimetern, bei denen der Winkelabgleich photoelektrisch durchgeführt wird. Die Bedienung der Geräte ist vor Beginn der Messungen zu üben (Arbeitsplatzanweisung beachten!).
- 5.) Zum Start einer Messreihe werden 25,0 ml der Ausgangs-RZ-Lösung (Pipette) unter Umschütteln mit der HCl vermischt (Zeit notieren!).
- 1.) Hierdurch wird die HCl-Konzentration halbiert; in den Reaktionslösungen hat [HCl] der Reihe nach die in Aufgabe 1.) angegebenen Werte. Ein Teil dieser Lösung wird in die Küvette gefüllt. Luftblasen werden durch Schräghalten der Küvette entfernt. Der Rest der Reaktionslösung wird sofort bei 25 °C temperiert.
- 6.) Der Drehwinkel α wird sofort **nach dem Einfüllen der Reaktionslösung** (dabei Stoppuhr starten!!) und dann in Minutenabständen gemessen (insgesamt ca. 30 Wertepaare; α ist zuerst positiv und wird mit der Zeit kleiner).
- 7.) Nach Beendigung jeder Messreihe wird der bei 60 °C temperierte Teil der Reaktionslösung, in dem die Reaktion jetzt praktisch vollständig abgelaufen ist, mit Leitungswasser abgekühlt und dann bei 25 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz wird diese Lösung in die Küvette gefüllt und α_{∞} ($< 0^{\circ}$) gemessen.
- 8.) Die Küvette und die benutzten Reagenzgläser sind nach jedem Gebrauch gründlich auszuspülen.



Auswertung

Für jede Messreihe wird nach (6) eine Ausgleichsgerade berechnet. Dazu sind folgende Transformationsgleichungen zu benutzen

$$\ln[(\alpha - \alpha_{\infty})/^{\circ}] = y, \quad \ln[(\alpha_0 - \alpha_{\infty})/^{\circ}] = A.$$

Aus A und $s(A)$ ergibt sich

$$s(\alpha_0/^{\circ}) = e^A s(A) = [(\alpha_0 - \alpha_{\infty})/^{\circ}] s(A)$$

Aus dem Parameter B und seinem mittleren Fehler $s(B)$ sind die Geschwindigkeitskonstante k und ihr mittlerer Fehler $s(k)$ erhältlich; die Halbwertszeit kann nach $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ berechnet werden.

Anzugebende Werte

a) $m_{RZ}; v_{H_2O}$

b) 4 Messwertetabellen

t in min	α in $^{\circ}$	$\alpha - \alpha_{\infty}$	$\ln(\alpha - \alpha_{\infty})$
.	.		
.	.		
.	.		
t_{∞}	α_{∞}		

c) Graphische Darstellung $\alpha = f(t)$ (alle Kurven auf ein Blatt!)

d) Graphische Darstellung $\ln[(\alpha - \alpha_{\infty})/^{\circ}] = f(t)$ (alle Geraden auf ein Blatt)

e) Parameter der Ausgleichsgeraden

f) $k, s(k); t_{1/2}; \alpha_0; s(\alpha_0)$

g) Graphische Darstellung $k = f([\text{HCl}])$ und Diskussion

h) (alternativ) Darstellung $\ln k = f(1/T), E_A, s(E_A), A_{\text{pr}ä}$ und $s(A_{\text{pr}ä})$