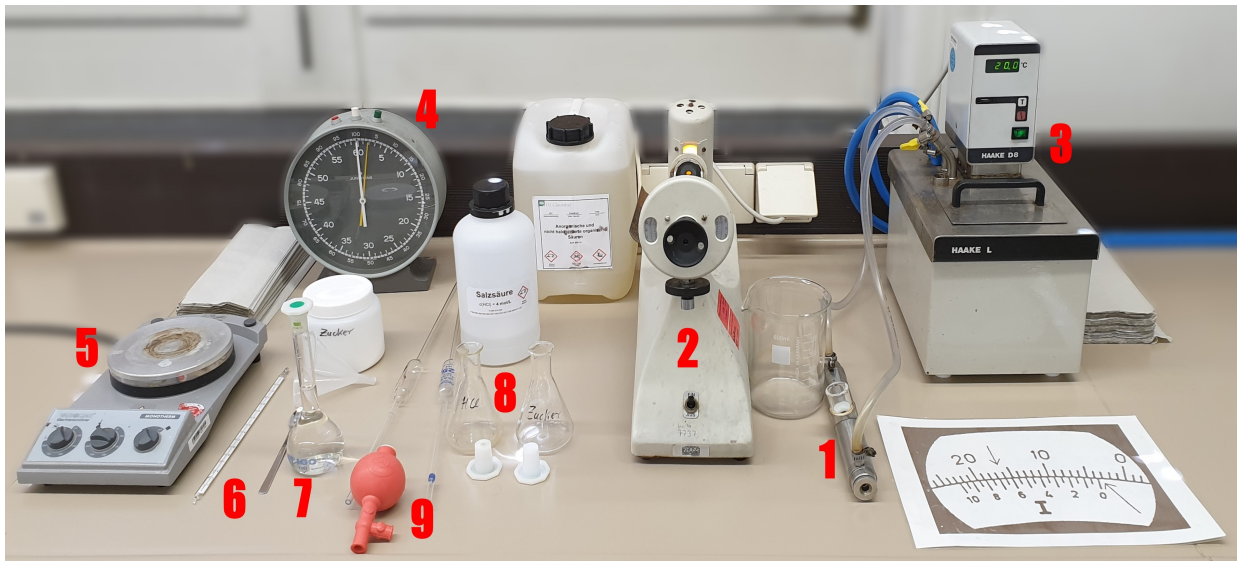


INVERSION DES ROHRZUCKERS



1. Versuchsort

- 01 – Küvette
- 02 – Polarimeter
- 03 – Thermostat
- 04 – Stoppuhr
- 05 – Heizplatte
- 06 – Thermometer
- 07 – Messkolben
- 08 – Erlenmeyerkolben
- 09 – Pipettierball und Vollpipetten

2. Allgemeines zum Versuch

Im Rahmen der Reaktionskinetik wird der zeitliche Ablauf von chemischen Umwandlungen beschrieben und theoretisch modelliert. Die Zielsetzungen sind grundsätzlich zwei verschiedene. Zum einen will man in der industriellen Anwendung die Zeitabläufe für die Erstellung des gewünschten Produkts optimieren und die Bildung von Nebenprodukten unterdrücken.

Zum anderen kann die Reaktionskinetik Aufschluss über molekulare Elementarmechanismen geben. So werden z. B. Reaktionen 2. Ordnung oft (aber nicht immer!) auch durch Stöße zwischen Reaktanden initiiert. Reaktionen 1. Ordnung sind bisweilen katalysiert.

Diese Katalyse ist in der Reaktionskinetik von überragender Bedeutung. Auch die hier betrachtete Reaktion läuft katalysiert durch die zugesetzte Säure ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v darf man im Allgemeinen nicht einfach als eine Änderung der Konzentration mit der Zeit betrachten, da (je nach stöchiometrischen Koeffizienten) verschiedene Reaktanden verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen würden.

Man definiert die Reaktionslaufzahl ξ über die Relation

$$d\xi = \frac{dc_i}{\nu_i}$$

mit c_i der Konzentration der Komponente i (in mol/l) und ν_i dem stöchiometrischen Koeffizienten. Wenn z. B. das Edukt A den Koeffizienten -1 hat (die Koeffizienten von Edukten sind negativ), kann man schreiben

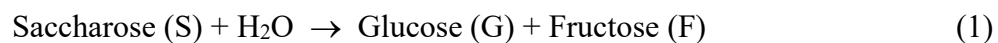
$$\nu = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dc_A}{dt}$$

Wenn ν proportional zu c_A ist ($\nu = k \cdot c_A$), dann ist die Reaktion „von erster Ordnung in A“ (Allgemein $\nu \propto c_A^\alpha$ mit α der „partiellen Reaktionsordnung“). Als „Reaktionsordnung“ bezeichnet man die Summe aller partiellen Reaktionsordnungen der Edukte. Die Proportionalitätskonstante k heißt die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion.

Bei reaktionskinetischen Überlegungen oder Messungen unterscheidet man die „**Reaktionsordnung**“, die den empirisch feststellbaren Ablauf einer Reaktion wiedergibt, von der „**Molekularität**“ einer Reaktion, die den tatsächlichen molekularen Hergang beschreibt, also Auskunft über den Reaktionsmechanismus gibt. Für komplexe Reaktionen mit vielen Zwischenschritten verliert der Begriff der Molekularität bisweilen seinen Sinn, da sich die Molekularität immer nur auf einen Elementarschritt der Reaktion beziehen lässt.

Der Unterschied dieser beiden Begriffe wird am Beispiel der Rohrzuckerinversion besonders deutlich.

Die Inversionsreaktion von Rohrzucker



wird durch Protonen katalysiert. Die vorgelagerte Protonierung des Rohrzuckers nach



verläuft in einer Gleichgewichtsreaktion im Vergleich zur Gesamtreaktion (1) schnell. Für die Gleichgewichtskonstante K dieses Gleichgewichts gilt

$$K = \frac{c_{\text{SH}^+}}{c_{\text{S}} \cdot c_{\text{H}^+}} \quad (3)$$

Die Weiterreaktion verläuft nach dem Schema



Das bei der Reaktion entstehende Gemisch aus Glucose und Fructose nennt man Invertzucker.

Das Wasser liegt, falls man mit verdünnten Lösungen arbeitet, in großem Überschuss vor; die H_2O -Konzentration kann also als praktisch konstant angesehen werden und wird in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k' mit einbezogen.

$$\frac{dc_G}{dt} = k' \cdot c_{\text{SH}^+} = k' \cdot K \cdot c_S \cdot c_{\text{H}^+} \quad (4)$$

Ist K genügend klein, dann ist c_{SH^+} klein gegenüber c_S , und es gilt

$$-\frac{dc_S}{dt} = \frac{dc_G}{dt} \quad (5)$$

Die H^+ -Ionen sind nur katalytisch wirksam. Ist c_{H^+} genügend groß, dann bleibt c_{H^+} während der Reaktion konstant. Somit erhält man (mit $k = k' K c_{\text{H}^+}$, $c = c_S$)

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (6)$$

Hieraus folgt durch Integration

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (7)$$

Darin ist c_0 die Konzentration an Saccharose zur Zeit t_0 (Beginn der Messung); c_0 ist kleiner als die Einwaagekonzentration c_e , weil bis zum Beginn der Messung bereits ein Teil der Saccharose reagiert hat.

Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Konzentration der Protonen kann man dadurch ausschalten, dass man deren Konzentration konstant hält.

Ein sehr anschaulicher Parameter zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktionen 1. Ordnung ist die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$, d. h. die Zeit, nach der die Konzentration des Edukts von c_0 auf $1/2 c_0$ gesunken ist.

Für eine Reaktion **1. Ordnung** ergibt sich mit $c = 1/2 c_0$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k kann von der Temperatur abhängen

$$k = f(T)$$

Oft folgt die Temperaturabhängigkeit dem Arrhenius-Gesetz

$$k = k_{\max} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Die Aktivierungsenergie E_A ist die Energie, die Teilchen für eine erfolgreiche Reaktion aufbringen müssen. Die Teilchen beziehen diese Energie aus der thermischen Energie, die

entsprechend der Boltzmann-Verteilung auf die Teilchen verteilt. Der Anteil der Teilchen, die zu einem bestimmten Zeitpunkt die nötige Energie aufbringen können, hängt darin exponentiell von dem Verhältnis E_A/RT ab.

Die Stoßfrequenz oder Stoßzahl k_{\max} gibt Auskunft über die Gesamtzahl der Zusammenstöße der Reaktanden, welche hinsichtlich des Ortes und der Orientierung der aufeinandertreffenden Teilchen zum Produkt führen können (vgl. S_{N_2} -Reaktion der organischen Chemie). Sie stellt die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dar; wenn nämlich jeder dieser Zusammenstöße zur Reaktion führen würde.

Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen sind beide Größen E_A und k_{\max} zugänglich:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Auch graphisch lassen sich beide Größen ermitteln, wenn man $\ln k$ gegen $1/T$ aufträgt.

Diese Auftragung heißt Arrhenius-Plot.

Alle drei an der Reaktion beteiligten Zucker gehören einer Klasse von organischen Verbindungen an, die durch ein sogenanntes „**asymmetrisches Kohlenstoffatom**“ ausgezeichnet sind. Solche Stoffe drehen die Ebene des linear polarisierten Lichts; man nennt sie „**optisch aktiv**“. Der Winkel α , um den die Polarisationssebene des Lichts gedreht wird, ist proportional der „optischen Dichte“ einer optisch aktiven Substanz - somit auch ihrer Konzentration - und der Länge l des Lichtweges, wenn sie in einem nicht optisch aktiven Lösungsmittel gelöst ist. Außerdem ist α abhängig von der Wellenlänge des Lichts und von der Temperatur. Für eine bestimmte Wellenlänge (man benutzt meistens die gelbe **Natrium - D-Linie bei $\lambda = 589 \text{ nm}$**) und eine bestimmte Temperatur T_1 ist α

$$\alpha = [\alpha]_{T_1}^D \cdot c \cdot l$$

Der Proportionalitätsfaktor $[\alpha]_{T_1}^D$ ist als sog. „**spezifische Drehung**“ eine Stoffkonstante.

$[\alpha]_{T_1}^D$ wird meist in der Einheit (Grad·Milliliter)/(Gramm·Dezimeter) angegeben, da in der Praxis häufig die (Massen-)Konzentration c in $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ und die Schichtdicke l (Länge der Küvette) in dm eingesetzt werden.

Die optische Drehung einer Substanz wird in Polarimetern gemessen. Das hier verwendete Halbschatten-Polarimeter nach **Lippich** erlaubt eine besonders genaue Ablesung des Drehwinkels. (Siehe Lehrbücher der Physik, z. B. Bergmann - Schäfer)

Dadurch dass Rohrzucker ebenso wie Glucose die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, Fructose aber nach links drehen, ist in jedem Augenblick während der Inversion das Verhältnis der Konzentrationen optisch, d. h. ohne einen Eingriff in das System, bestimmbar, wenn man die Drehung des reinen Rohrzuckers und die Enddrehung des völlig invertierten Zuckers kennt.

Beträgt die Drehung der reinen Zuckerlösung α_0 Grad, die des vollkommen invertierten Zuckers β_0 Grad, dann entspricht der Umsatz der gesamten Rohrzucker Menge einer Drehung von $\alpha_0 - \beta_0$. Bildet der Polarisator, nachdem ein Teil des Rohrzuckers umgesetzt ist, den Winkel α mit der Nullstellung, so ist die Konzentration des noch vorhandenen Rohrzuckers proportional dem Winkel $\alpha - \beta_0$, so dass man Gleichung (7) umformen kann zu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{\alpha_0 - \beta_0}{\alpha - \beta_0} = t \cdot k \quad (8)$$

3. Orientieren Sie sich über

- Reaktionskinetik
- Reaktionsordnung, Reaktionsmolekularität
- Integration von einfachen Differentialgleichungen
- Polarisation des Lichtes
- optische Aktivität
- Polarimeter, speziell Polarimeter nach **Lippich**

4. Literatur

- Lehrbuch der organischen Chemie (z. B. Beyer - Walter)
- Chirooptische Methoden in der Stereochemie I + II

5. Aufgabe

- Nach Gleichung (8) ist k für jede einzelne Messung zu berechnen.
- Es sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rohrzuckerinversion bei 20°C und 30°C und konstanter Wasserstoffionenkonzentration graphisch zu bestimmen.
- Aus den beiden k -Werten sind nach der Formel von **Arrhenius** die Aktivierungsenergie E_A und der Stoßfaktor k zu bestimmen.
- Die Halbwertzeiten der Reaktion für beide Temperaturen sind zu ermitteln.
- Der Zuckergehalt der Ausgangslösung ist polarimetrisch zu bestimmen unter Berücksichtigung der „spezifischen Drehung“
 $[\alpha]_D^{20} = 66,54^\circ \text{ ml} / (\text{g dm})$ (Na - D-Linie) des Rohrzuckers.

6. Versuchsdurchführung

Zunächst ist eine Lösung herzustellen, die 20 g Zucker in 100 ml H₂O dest. enthält. Hiervon wird ein Teil in die gut gespülte Küvette eingefüllt und der Drehwinkel α_0' bestimmt. Gleichzeitig werden in zwei Erlenmeyerkolben 25 ml Zuckerlösung bzw. 25 ml 4 mol/L HCl pipettiert und im Thermostat vortemperiert. Zu Beginn der Messung werden beide Lösungen vereinigt ($t = 0$) und innerhalb von 5 Minuten in die Küvette eingebracht. Hierbei ist zu beachten, dass $\alpha_0 = \alpha_0' / 2$ ist, da die Stammlösung mit der Säure auf die Hälfte verdünnt worden ist. Man misst 30 Minuten lang in Abständen von 5 Minuten den jeweiligen Drehwinkel α .

Zur Bestimmung des Enddrehwinkels β_0 wird ein Teil des Reaktionsgemisches etwa 10 Minuten lang auf 70°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) erwärmt, auf die jeweilige Versuchstemperatur abgekühlt und gemessen.

7. Auswertung

Nach Gleichung (8) lässt sich k ermitteln, indem man

$$\ln \frac{\alpha_0 - \beta_0}{\alpha - \beta_0}$$

als Ordinate gegen die Zeit t als Abszisse aufträgt. Die so erhaltenen Punkte sollten auf einer Geraden liegen, die durch den Koordinatenursprung geht und deren Steigung die Konstante k ergibt.

Ermitteln Sie außerdem die Standardabweichung der jeweils für k berechneten Werte.

Die oben genannte Auftragung ist eine linearisierte Auftragung. Bitte bestimmen Sie die Steigung mit Bleistift und Geodreieck. Im Prinzip könnten Sie natürlich auch von Excel eine Regressionsgerade anfitten lassen. Dabei müssten Sie aber beachten, dass es sich um eine linearisierte Auftragung handelt, und dass diese Linearisierung die Fehlerbalken verzerrt. Dieser Sachverhalt wird im Anhang zum Versuch Adsorptions-Isotherme ausführlich diskutiert. Hier führen wir diese etwas aufwendige Analyse nicht durch, sondern verfahren wie „in der guten alten Zeit“. Beachten Sie weiterhin, dass für die Regression nur die Werte zu berücksichtigen sind, die ausschließlich \vec{k} (k der Hinreaktion) beschreiben. Diese sollten sie abschätzen, indem sie nur den linearen Anteil bei kleinen t für die Gerade verwenden. Ein guter Hinweis auf die Linearität wird durch das Bestimmtheitsmaß erhalten.

Anschließend trägt man $\ln k$ gegen $1/T$ auf und ermittelt aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie und aus dem Ordinatenabschnitt den Häufigkeitsfaktor.

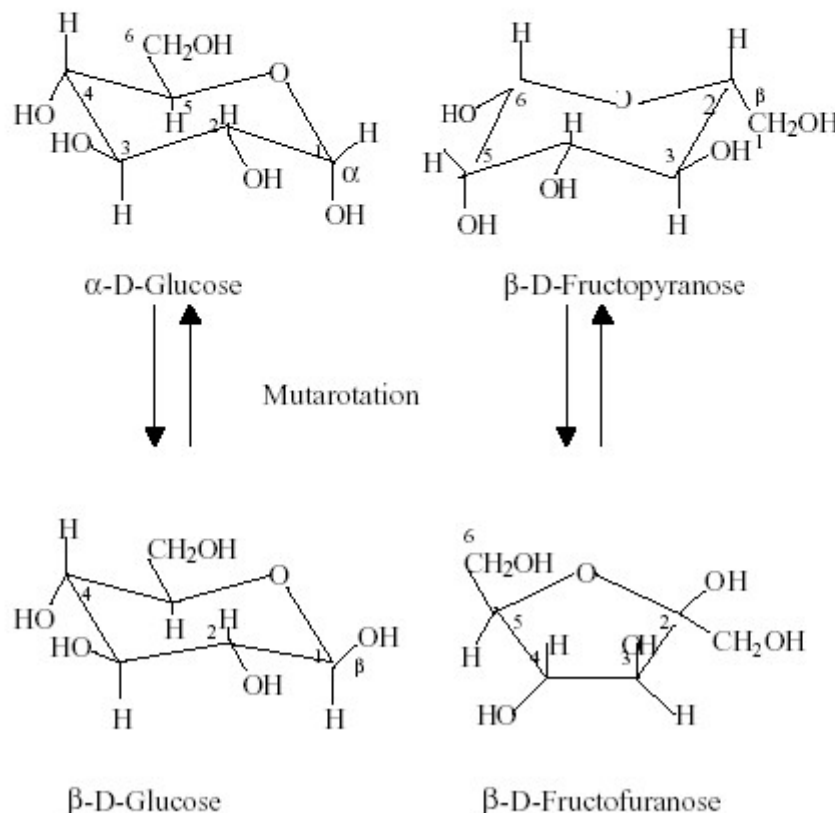
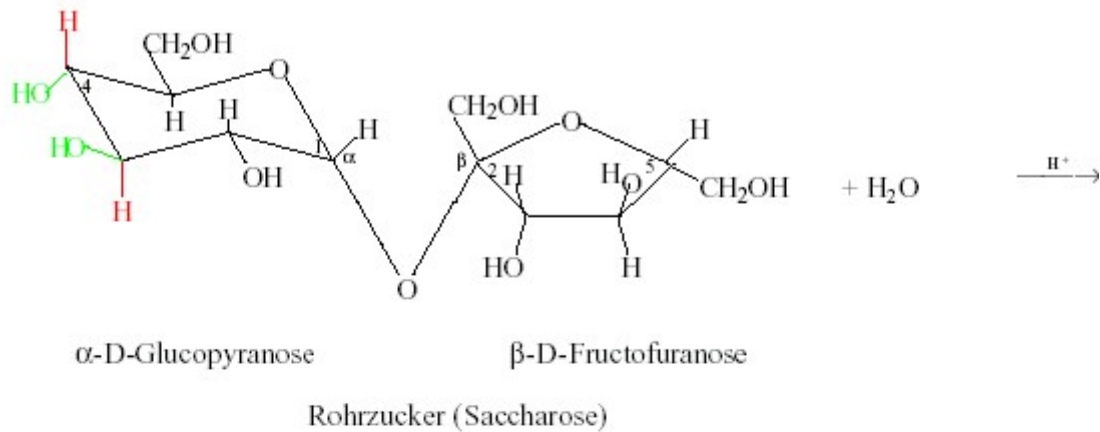
Bei sämtlichen Berechnungen mit Logarithmen sollten sie bedenken, dass großzügiges Runden sehr schnell zu sehr großen Fehlern führen kann, insbesondere bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors.

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien**Salzsäure 4 mol/L:**

H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H319	Verursacht schwere Augenreizung
H335	Kann die Atemwege reizen
P261	Einatmen von Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Augenschutz tragen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
P304+P340	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiterspülen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen

Anhang 1**Zur Chemie der Rohrzuckerinversion**

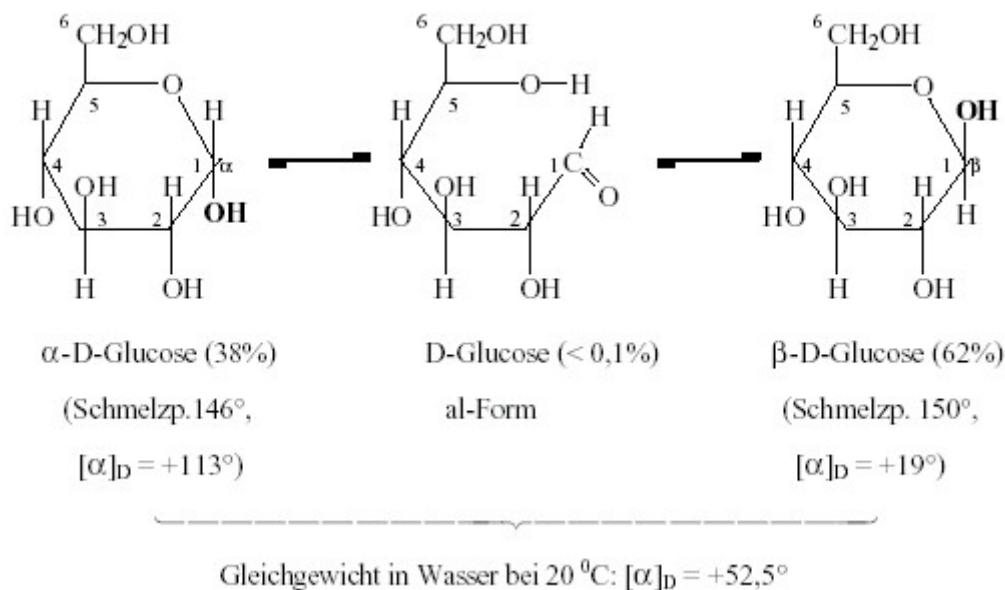
Die Rohrzuckerhydrolyse in der Konformationsformel - Schreibweise nach Reeves:



In den Sesselformen sind die jeweiligen Substituenten entweder axial (rot markiert) oder äquatorial (grün markiert) angeordnet. Aus der Stellung der OH-Gruppen an den C-Atomen 1 und 2 geht hervor, dass die $\alpha\text{-D-Glucose}$ einer cis-1.2-Form und die $\beta\text{-D-Glucose}$ einer trans-1.2-Form entspricht. Aufgrund der im Rohrzucker und seinen Hydrolyseprodukten enthaltenen asymmetrischen C-Atome sind diese Substanzen optisch aktiv, d. h. die Schwingungsebene des

linear polarisierten Lichts wird gedreht. Da Edukt und Produkte unterschiedliche Drehwerte besitzen, lässt sich der Reaktionsverlauf aus der zeitlichen Änderung des optischen Drehvermögens ablesen. Man bezeichnet eine Substanz als rechtsdrehend, wenn sie die Polarisationssebene - gegen die Lichtquelle betrachtet - im Uhrzeigersinn dreht. In diesem Sinne ist die Ausgangslösung des Rohrzuckers rechtsdrehend. Die bei der sauren Hydrolyse entstehende Glucose ist zwar ebenfalls rechtsdrehend, doch wird durch die gleichzeitig gebildete wesentlich stärker linksdrehende Fructose schließlich eine Linksdrehung der Polarisationssebene bewirkt (daher die Namen "Rohrzuckerinversion" und "Invertzucker").

Die **Mutarotation** basiert darauf, dass sich das cyclische Halbacetal leicht öffnen und wieder schließen und dabei die C₁-Konfiguration ändern kann. Die Reaktion in der in Lehrbüchern häufig verwendeten Schreibweise nach Haworth am Beispiel der D-Glucose:



Während die OH-Gruppen am C-Atom 1 und 2 in der β -D-Glucose trans-ständig bezüglich der Ringebene sind, nehmen sie in der α -D-Glucose die sterisch und damit energetisch ungünstigere cis-Position ein. Bei einer Temperaturänderung hat dies eine Verschiebung des Gleichgewichts und damit auch des Drehwertes zur Folge (Mutarotation).

Anhang 2

Halbschatten-Polarimeter nach Lippich

Ein Polarimeter bestimmt den Winkel, um den die Ebene linear polarisierten Lichts beim Durchgang durch eine optisch aktive Probe gedreht wird. Dazu wird zunächst das von der Lichtquelle kommende, monochromatisierte Licht durch einen Polarisator linear polarisiert, tritt durch die Probe und danach durch einen zweiten, drehbaren Polarisator, den sogenannten Analysator. Ohne Probe wird bei Rotation des Analysators um 360° zweimal eine Hell- und zweimal eine Dunkelstellung erreicht. Die Stellungen minimaler Helligkeit sind genau dann erreicht, wenn die Polarisations Ebenen von Polarisator und Analysator genau 90° gegeneinander verdreht sind (man sagt "gekreuzt"), maximale Helligkeit liegt bei Parallelstellung von Polarisator und Analysator vor. Bringt man nun eine Probe zwischen Polarisator und Analysator, so verdreht die Probe die Polarisations Ebene proportional zur Konzentration und Schichtdicke (Küvettenlänge). In einem solchen, einfachen Polarimeter liest man den Drehwinkel dadurch ab, dass man den Winkel bestimmt, um den man den Analysator zusätzlich verdrehen muss, um eine Dunkelstellung zu erhalten. Die Dunkelstellung wählt man deshalb, weil das Auge eine kleine Abweichung vom Helligkeitsminimum viel deutlicher erkennen kann als eine kleine Abweichung vom Helligkeitsmaximum (wenig Licht ist gegenüber gar keinem Licht deutlicher zu unterscheiden als der Unterschied zwischen "viel Licht" und "etwas weniger Licht").

Noch genauer kann das Auge jedoch die Helligkeiten zweier aneinandergrenzender Flächen direkt vergleichen. Dies macht sich das Polarimeter nach Lippich zunutze (s. folgende Abbildung).

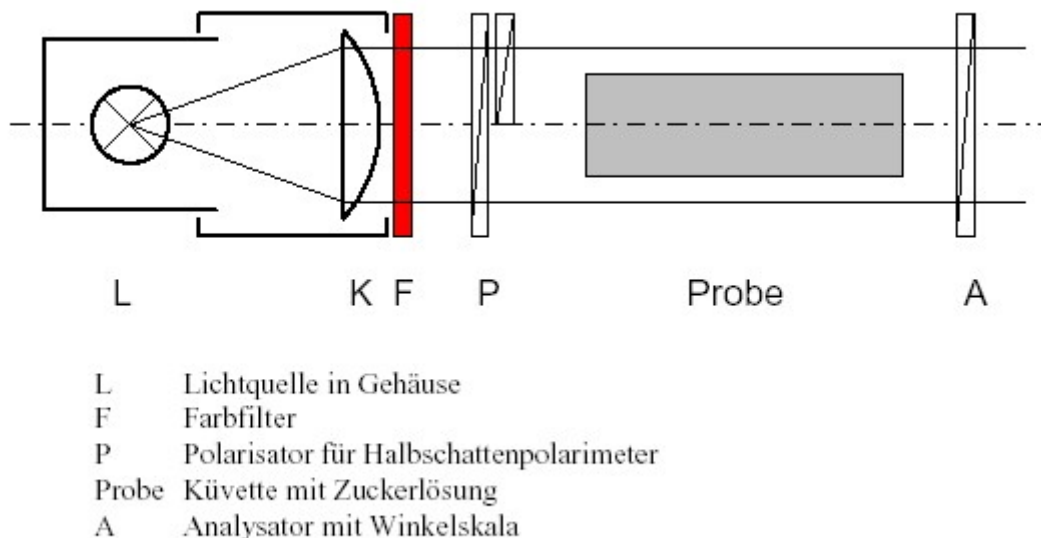


Abb. 5 Schema des Halbschattenpolarimeters nach Lippich

Hier besteht der Polarisator tatsächlich aus zwei einzelnen Polarisatoren, deren Polarisations Ebenen um einen kleinen Winkel gegeneinander verdreht sind, die aber beide nur jeweils einen Teil des gesamten Gesichtsfeldes "ausleuchten". Durch den Analysator sieht man daher zwei

verschiedene Flächen, die nicht gleichzeitig in Dunkelstellung zu bringen sind. Hat man die eine Fläche in Dunkelstellung gebracht (d. h. das Licht, das durch den einen der beiden Polarisatoren polarisiert wurde, wird vom Analysator blockiert), so erreicht man die Dunkelstellung der zweiten Fläche (gekreuzte Stellung bzgl. des zweiten Polarisators), indem man den Analysator um genau den kleinen Winkel verdreht, um den sich die beiden Polarisations Ebenen unterscheiden. Bei genau dem halben Winkel (zwischen den verschiedenen Dunkelstellungen der beiden Gesichtsfeldteile) erscheinen beide Hälften **gleich hell**. Auch hier erhält man bei Rotation des Analysators um 360° wieder viermal eine Stellung gleicher Helligkeiten, zwei davon nahe einer Dunkelstellung einer Fläche, zwei nahe der maximalen Helligkeit (bitte überprüfen Sie dies!).

Zur Bestimmung des Drehwinkels soll dabei die Stellung gleicher Helligkeit nahe eines Helligkeits**minimums** herangezogen werden, da auch hier gilt, dass die Kontraste der beiden Flächen bei geringer Gesamthelligkeit für das Auge leichter zu erkennen sind als bei großer Gesamthelligkeit.

Bei dem im Praktikum verwendeten Polarimeter sieht man drei Flächen im Gesichtsfeld, wobei die beiden äußeren Flächen jedoch dieselbe Helligkeit aufweisen, da sie der Stellung des ersten Polarisators entsprechen, die innere Fläche entspricht der Stellung des zweiten Polarisators. Dadurch sieht man gleichzeitig sogar zwei Grenzlinien zwischen den beiden Gesichtsfeldteilen, die bei gleichen Helligkeiten (nahezu) verschwinden.