

# **Physikalische Chemie: Kinetik**

Prof. Thiemann  
SS 2002

## **Protokoll**

### **Versuch 8**

« Die Kinetik der Mutarotation »

# **Inhalt:**

## **1. Theorie**

## **2. Zusatzfragen**

*Inversionsreaktion*

*optische Aktivität in Zusammenhang mit der Struktur eines Moleküls*

*Funktion eines Polarimeters*

## **3. Geräte und Reagenzien**

## **4. Versuchsdurchführung**

## **5. Aufgaben/ Auswertung**

## **6. Fehlerbetrachtung**



Nach der Auflösung nach  $k$  ergibt sich:

$$\frac{y'}{y + \frac{L}{k}} = k \quad (8.8)$$

Integriert ergibt Gleichung (8.8):

$$\ln\left(y + \frac{L}{k}\right) = k \cdot t + M \quad (8.9)$$

Entlogarithmiert erhält man:

$$y + \frac{L}{k} = e^{k \cdot t + M} \quad (8.10)$$

$$y = e^{kt} \cdot e^M - \frac{L}{k} \quad (8.11)$$

und somit:

$$c_A(t) = e^{-(k_1+k_2)t} \cdot e^M - \frac{L}{k} \quad (8.12)$$

$M$  ist die Integrationskonstante, für die hier zur Vermeidung von Verwechslungen mit den Konzentrationen nicht der üblicherweise verwandte Buchstabe  $C$  gewählt wird.

In Gleichung (8.12) gilt, wenn  $c_A(t) = c_A(\infty)$  d.h. gleich der Konzentration der  $\alpha$ -D-Glucose im Gleichgewicht wegen:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-(k_1+k_2)t+M} = 0$$

$$c_A(\infty) = -\frac{L}{k} \quad (8.13)$$

Wie üblich wird die Integrationskonstante  $M$  durch Festlegung der Randbedingungen für  $t = 0$  bestimmt. Für  $t = 0$  gilt in (8.12) unter Verwendung von (8.13):

$$c_A(0) = e^M + c_A(\infty)$$

d.h.  $e^M = c_A(0) - c_A(\infty)$  (8.14)

Nach Einsetzen von (8.13) und (8.14) in (8.10) erhalten wir schließlich als Lösung der Differentialgleichung (8.5):

$$c_A(t) = [c_A(0) - c_A(\infty)] \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + c_A(\infty) \quad (8.15)$$

Für die Konzentration an  $\beta$ -D-Glucose gilt gemäß (8.2):

$$c_B(t) = c_A(0) - c_A(t) \quad (8.16)$$

Einsetzen von (8.15) in (8.16) liefert:

$$c_B(t) = [c_A(0) - c_A(\infty)] \cdot e^{-(k_2+k_1)t} + c_A(0) - c_A(t) \quad (8.17)$$

Für den Drehwinkel  $\alpha$  in der optisch aktiven Substanz gilt:

$$\alpha = [\alpha] \cdot c \cdot d \quad (8.18)$$

wobei  $[\alpha]$  die spezifische Drehung der Substanz darstellt,  $c$  deren Konzentration in g/ml und  $d$  den Lichtweg, d.h. die Länge des Polarimeterrohrs in dm.

Liegen  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Glucose nebeneinander vor, so setzt sich der zur Zeit  $t$  resultierende Drehwinkel  $\gamma(t)$  gemäß der folgenden Gleichung zusammen:

$$\gamma(t) = a \cdot c_A + b \cdot c_B \quad (8.19)$$

$a$  und  $b$  sind die spezifischen Drehungen von  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Glucose

In Gleichung (8.19) werden (8.15) und (8.17) eingesetzt, so dass man erhält:

$$\gamma(t) = a[c_A(0) - c_A(\infty)] + b[c_A(\infty) - c_A(0)]e^{-(k_1+k_{-1})t} + [a \cdot c_A(\infty) + b \cdot c_B(\infty)] \quad (8.20)$$

Der Ausdruck in der letzten eckigen Klammer von Gleichgewicht (8.19) ist aber gleich dem Drehwinkel im Gleichgewicht, also gleich  $\gamma(\infty)$  einer Messgröße. Der Koeffizient der exponentialen Funktion vereinfacht sich unter Berücksichtigung von:

$$c_A(\infty) - c_A(0) = -c_B(\infty)$$

zu  $[\gamma(0) - \gamma(\infty)]$

Anstelle der Gleichung (8.19) erhält man für die gesuchten Drehwinkel-Zeit-Beziehungen:

$$\gamma(t) = [\gamma(0) - \gamma(\infty)] \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t} + \gamma(\infty) \quad (8.21)$$

Zur Überprüfung, ob die gesamten ( $t$ )-Werte der Gleichung (8.21) gehorchen, wird (8.21) geringfügig umgestellt und anschließend logarithmiert.

Man erhält somit:

$$\log[\gamma(t) - \gamma(\infty)] = \log[\gamma(0) - \gamma(\infty)] - (k_1 + k_{-1}) \cdot \log e \cdot t \quad (8.22)$$

Beim Auftragen von  $\log[\gamma(t) - \gamma(\infty)]$  gegen die Zeit erhält man eine Gerade mit der Steigung:  $-(k_1 + k_{-1}) \log e$  und dem Ordinatenabschnitt:  $\log[\gamma(0) - \gamma(\infty)]$

Aus dem Ordinatenabschnitt ist demnach die direkte nicht messbare Größe  $\gamma(0)$  bestimmbar. Geht man von der Reaktion der  $\beta$ -D-Glucose aus, so erhält man auf ganz analoge Art:

$$\log[\gamma(\infty) - \gamma(t)] = \log[\gamma(\infty) - \gamma(0)] - (k_1 + k_{-1}) \log e \cdot t \quad (8.23)$$

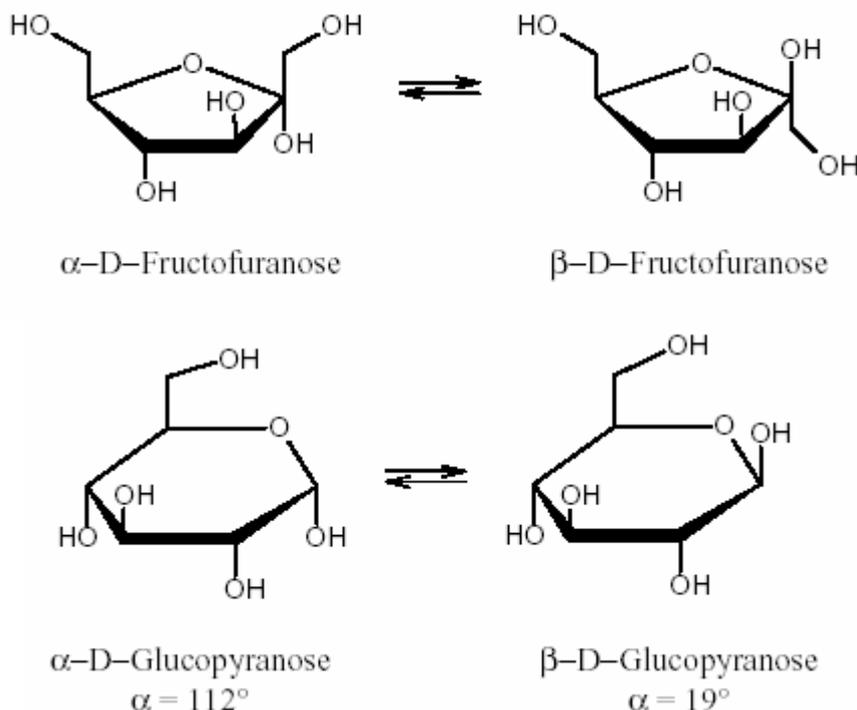
## 2. Zusatzfragen

### Inversionsreaktion

Inversion ist die Bezeichnung für die Spaltung der die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes nach rechts drehenden Saccharose (Rohrzucker) in ein Gemisch aus gleichen Teilen von Glucose und Fructose durch verdünnte Säuren oder das Enzym Invertase. Die Polarisationssebene des Lichtes wird durch das Gemisch (Invertzucker) nach links gedreht, da D-Fructose stärker links- als D-Glucose rechtsdrehend ist. Die Geschwindigkeit der Inversion (technisch bedeutende Hydrolyse-Reaktion) kann man bei gegebener Saccharose-Lösung mit dem Polarimeter anhand der fortschreitenden Drehung gut verfolgen. Die Inversion der Saccharose ist eine der frühesten bekannt gewordenen katalytischen Reaktionen der organischen Chemie.

### optische Aktivität in Zusammenhang mit der Struktur eines Moleküls

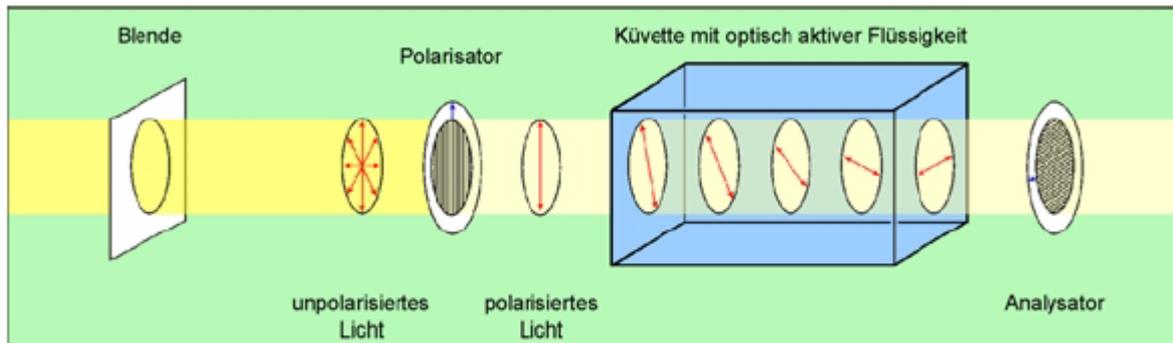
Die Ursache der optischen Aktivität ist das Auftreten von Spiegelbildisomerie (Chiralität). Enthält eine organische Substanz ein asymmetrisches C-Atom, also ein C-Atom mit vier verschiedenen Substituenten, so ist dieses Molekül mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung zu bringen. Man nennt zwei Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, Enantiomere. Bis auf das Verhalten gegenüber polarisiertem Licht sind ihre physikalischen Eigenschaften identisch. Sowohl von der Fructose als auch von der Glucose existieren zwei enantiomere Formen. Diese können sich durch Ringöffnungen, Umlagerung und anschließende Recyclisierung ineinander umwandeln. Man unterscheidet jeweils zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form, die sich durch die Stellung einer Hydroxygruppe unterscheiden.



Ein äquimolares Gemisch zwei enantiomerer Formen wird Racemat genannt. Saccharose und Glucose sind rechtsdrehend, während Fructose linksdrehend ist. Da der spezifische Drehwinkel der F größer ist als derjenige der G, ist das Gemisch der beiden linksdrehend. Die Umkehrung des Drehwinkels einer Lösung wird Inversion genannt.

### Funktion eines Polarimeters

Die Konzentrationsänderungen während der Reaktion lassen sich unter Ausnutzung der optischen Aktivität von Edukt und Produkten mit Hilfe der Polarimetrie bestimmen. Optisch aktive Substanzen drehen die Schwingungsebene polarisierten Lichts. Der Drehwinkel  $\beta$  ist substanzspezifisch, rechtsdrehende Verbindungen werden mit einem (+), linksdrehende mit einem (-) gekennzeichnet. Die Richtung und Größe der Drehung einer Lösung wird mit Hilfe eines Polarimeters bestimmt.



Der ankommende, monochromatische Lichtstrahl passiert eine Blende. Das parallele Lichtbündel schwingt in sämtlichen Ebenen, die quer zur Ausbreitungsrichtung stehen. Der Lichtstrahl trifft dann auf einen Polarisator, der ihn derart filtert, dass das herauskommende Licht nur noch in einer Ebene schwingt; es ist polarisiert. Das Licht wird daraufhin durch eine Küvette mit der gelösten, zu untersuchenden Substanz geleitet. Ist jene optisch aktiv, so dreht sie die Schwingungsebene des Strahls um einen bestimmten Winkel  $\alpha$ , der sich mit Hilfe eines nachgeschalteten Polarisators, den Analysator, durch ein Okular ablesen lässt. Um  $\alpha$  zu bestimmen, stellt man erst die Stellung der Schwingungsebene ein, wenn der Lichtstrahl durch eine Küvette mit einer optisch inaktiven Substanz (meist Wasser) fällt und richtet den Analysator so aus, dass die Lichtintensität maximal geschwächt wird. Der zweite Polarisator ist dann im Vergleich zum ersten um  $90^\circ$  gedreht. Wird die Schwingungsebene von der zu messenden Substanz verändert, stellt man den zweiten Polarisator wieder auf die maximale Auslöschung und kann dann den Winkel bezüglich der ersten und zweiten Stellung und ablesen.

### **3. Geräte und Reagenzien**

#### Geräte

- Polarimeterrohr
- Stoppuhr
- Messkolben [50 ml]
- Pipetten

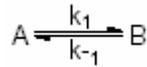
#### Reagenzien

- Phosphatpuffer [0,1 mol/l; pH 6, 8 als Reaktionsmedium]
- $\alpha$ -D-Glucose
- $\beta$ -D-Glucose

### **4. Versuchsdurchführung**

In 30 ml Pufferlösung wird soviel  $\alpha$ -D-Glucose gelöst, dass eine 10%-ige Lösung entsteht. Man versuche die Glucose durch Umschwenken so schnell wie möglich zu lösen und ins Polarimeterrohr einzufüllen. Anschließend misst man im Polarimeter die zeitliche Änderung des Drehwinkels. Dies sollte in einem Zeitabstand von jeweils 30 s geschehen [Die Einstellung des Gleichgewichtes erfordert etwa eine halbe Stunde]. Die Reaktionstemperatur sollte  $20^\circ\text{C}$  betragen. Die Messreihe ist zweimal aufzunehmen. Dieselbe Messung ist für die  $\beta$ -D-Glucose durchzuführen.

## 5. Aufgaben/ Auswertung



Die Reaktionsgleichung soll im vorliegenden Experiment bestätigt werden. Hierzu wird der Drehwinkel als Funktion der Zeit gemessen, bis keine Änderung des Messsignals mehr eintritt. Ferner wird aus dem Enddrehwert die Zusammensetzung des Gleichgewichtes ermittelt. Hierzu müsste man freilich den jeweiligen Anfangsdrehwinkel der reinen Diastereomeren kennen [in diesem Fall **Anomeren**]. Diese Werte sind jedoch bei raschem Arbeiten direkt nicht zu erhalten, da sich der Drehwinkel besonders zu Beginn der Reaktion sehr stark ändert. Es wird daher im Folgenden die Drehwinkel-Zeit-Funktion abgeleitet. Ihre Übereinstimmung mit den Messergebnissen soll geprüft werden.

Die abgelesenen Drehwinkel  $\gamma(t)$  sind gegen die Zeit  $t$  aufzutragen. Zur Bestätigung der Annahme, dass es sich bei der Reaktion (8.1) um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, trägt man nach Gleichung (8.21)  **$\log[\gamma(t) - \gamma(\infty)]$  gegen  $t$**  bzw. nach Gleichung (8.22)  **$\log[\gamma(\infty) - \gamma(t)]$  gegen  $t$**  auf. Aus der Steigung der Geraden bestimmt man die Summe der Geschwindigkeitskonstanten [  $k_1 + k_2$  ], aus dem Ordinatenabschnitt die jeweiligen Größen  $\gamma(0)$  und die spezifischen Drehungen  $a$  und  $b$  für  $\alpha$ -D- und  $\beta$ -D-Glucose.

Zum Vergleich wurden die Literaturwerte angegeben:

$$\alpha\text{-D-Glucose: } a = 112,2^\circ$$

$$\beta\text{-Glucose: } b = 17,5^\circ$$

Nach der Gleichung  $\alpha x + b(1 - x) = \gamma(\infty)$  [ $x$  = Molenbruch der  $\alpha$ -D-Glucose] ist der Anteil der Anomeren im Gleichgewicht auszurechnen.

**Messprotokoll:**

*α-D-Glucose:*  $\gamma(\infty)_\alpha = 9,725^\circ$

Zeit t [s]	Winkel Messung 1 $\gamma(t)_1$	Winkel Messung 2 $\gamma(t)_2$	$\log[\gamma(t)_1 - \gamma(\infty)]$	$\log[\gamma(t)_2 - \gamma(\infty)]$
0	-	-	-	-
30	-	-	-	-
60	-	-	-	-
90	-	18,75	-	0,95544721
120	-	17,95	-	0,91513591
150	-	17,4	-	0,88507838
180	-	16,7	-	0,84354421
210	16,5	16,1	0,8309093	0,80448019
240	16,15	15,45	0,80787313	0,75777549
270	15,6	15	0,76900787	0,72222246
300	15,15	14,5	0,73439974	0,67897338
330	14,6	14,05	0,68797462	0,63598611
360	14,25	13,55	0,65561858	0,58263144
390	13,9	13,2	0,62065648	0,54095481
420	13,6	12,9	0,58827171	0,50174373
450	13,25	12,7	0,54715912	0,47348697
480	13,15	12,25	0,53466058	0,40226138
510	12,85	12,1	0,49485002	0,37566361
540	12,55	11,9	0,45101845	0,33745926
570	12,35	11,7	0,41912931	0,2955671
600	12,15	11,55	0,38471174	0,26126287
630	11,9	11,35	0,33745926	0,21085337
660	11,7	11,15	0,2955671	0,15381486
690	11,6	11	0,27300127	0,10551018
720	11,45	10,9	0,2367891	0,07003787
750	11,35	10,75	0,21085337	0,01072387
780	11,15	10,65	0,15381486	-0,03385827
810	11,1	10,6	0,1383027	-0,05799195
840	10,95	10,5	0,08813609	-0,1106983
870	10,85	10,45	0,05115252	-0,13966199
900	10,75	10,3	0,01072387	-0,24033216
930	10,65	10,3	-0,03385827	-0,24033216
960	10,6	10,25	-0,05799195	-0,2798407
990	10,55	10,15	-0,08354605	-0,37161107
1020	10,55	10,15	-0,08354605	-0,37161107
1050	10,45	10,1	-0,13966199	-0,42596873
1080	10,35	10,1	-0,20411998	-0,42596873
1110	10,35	10,1	-0,20411998	-0,42596873
1140	10,25	10	-0,2798407	-0,56066731
1170	10,25	10	-0,2798407	-0,56066731
1200	10,2	10	-0,32330639	-0,56066731
1230	10,15	10	-0,37161107	-0,56066731
1260	10,1	10	-0,42596873	-0,56066731
1290	10,05	9,95	-0,48811664	-0,64781748
1320	10	9,95	-0,56066731	-0,64781748
1350	9,95	9,95	-0,64781748	-0,64781748
1380	9,9	9,9	-0,75696195	-0,75696195
1410	9,9	9,9	-0,75696195	-0,75696195
1440	9,8	9,9	-1,12493874	-0,75696195
1470	9,75	9,9	-1,60205999	-0,75696195
1500	9,7	9,9	-	-0,75696195
1530	9,7	9,9	-	-0,75696195
1560	9,7	9,9	-	-0,75696195
1590	9,65	9,85	-	-0,90308999
1620	9,65	9,85	-	-0,90308999
1650	9,6	9,85	-	-0,90308999
1680	9,6	9,85	-	-0,90308999
1710	9,6	9,85	-	-0,90308999
1740	9,6	9,85	-	-0,90308999
1770	9,6	9,85	-	-0,90308999
1800	9,6	9,85	-	-0,90308999





$\beta$ -D-Glucose:

$$\gamma(\infty)_{\beta} = 9,375^{\circ}$$

Zeit t [s]	Winkel Messung 3 $\gamma(t)_3$	Winkel Messung 4 $\gamma(t)_4$	$\log[\gamma(t)_3 - \gamma(\infty)]$	$\log[\gamma(t)_4 - \gamma(\infty)]$
0	-	-	-	-
30	-	-	-	-
60	-	14,55	-	0,68349732
90	14,85	14,85	0,65561858	0,65561858
120	15,3	15,35	0,61012761	0,60476588
150	15,65	15,75	0,57112628	0,55930801
180	15,85	16,1	0,54715912	0,5152113
210	16,2	16,35	0,50174373	0,48072538
240	16,35	16,7	0,48072538	0,42732379
270	16,45	17,05	0,46612587	0,36642296
300	16,9	17,4	0,3935752	0,2955671
330	16,95	17,65	0,38471174	0,2367891
360	17,3	17,65	0,3170181	0,2367891
390	17,55	17,95	0,26126287	0,15381486
420	17,65	18,1	0,2367891	0,10551018
450	17,8	18,35	0,19728056	0,01072387
480	17,9	18,6	0,16879202	-0,1106983
510	18	18,8	0,1383027	-0,24033216
540	18,1	18,95	0,10551018	-0,37161107
570	18,2	19,1	0,07003787	-0,56066731
600	18,35	19,15	0,01072387	-0,64781748
630	18,45	19,15	-0,03385827	-0,64781748
660	18,55	19,2	-0,08354605	-0,75696195
690	18,55	19,2	-0,08354605	-0,75696195
720	18,6	19,2	-0,1106983	-0,75696195
750	18,65	19,2	-0,13966199	-0,75696195
780	18,7	19,25	-0,17069623	-0,90308999
810	18,75	19,25	-0,20411998	-0,90308999
840	18,8	19,3	-0,24033216	-1,12493874
870	18,85	19,3	-0,2798407	-1,12493874
900	18,85	19,55	-0,2798407	-
930	18,85	19,55	-0,2798407	-
960	18,85	19,6	-0,2798407	-
990	18,85	19,6	-0,2798407	-
1020	18,9	19,6	-0,32330639	-
1050	18,9	19,65	-0,32330639	-
1080	18,9	19,65	-0,32330639	-
1110	18,9	19,65	-0,32330639	-
1140	18,9	19,7	-0,32330639	-
1170	18,9	19,7	-0,32330639	-
1200	18,9	19,7	-0,32330639	-
1230	18,95	19,7	-0,37161107	-
1260	18,95	19,7	-0,37161107	-
1290	19	19,75	-0,42596873	-
1320	19	19,75	-0,42596873	-
1350	19	19,75	-0,42596873	-
1380	19	19,75	-0,42596873	-
1410	19	19,75	-0,42596873	-
1440	19	19,75	-0,42596873	-
1470	19	19,75	-0,42596873	-
1500	19	19,75	-0,42596873	-
1530	19	19,75	-0,42596873	-
1560	19	19,75	-0,42596873	-
1590	19	19,75	-0,42596873	-
1620	19	19,75	-0,42596873	-
1650	19	19,75	-0,42596873	-
1680	19	19,75	-0,42596873	-
1710	19	19,75	-0,42596873	-
1740	19	19,75	-0,42596873	-
1770	19	19,75	-0,42596873	-
1800	19	19,75	-0,42596873	-





Mit Hilfe des Ordinatenabschnittes lässt sich der  $\gamma(0)$  - Wert bestimmen:

für  $\alpha$ -D-Glucose:

$$\gamma(\infty)_{\alpha} = 9,725^{\circ}$$

$$\text{Gleichung der Ausgleichsgeraden: } y = -0,0014x + 1,2139 \quad \text{Messung 1}$$

$$\text{Gleichung der Ausgleichsgeraden: } y = -0,0012x + 0,9555 \quad \text{Messung 2}$$

$$\bar{b}_{\alpha} = 1,0847$$

$$\gamma(0) = 10^{\bar{b}_{\alpha}} + \gamma(\infty)_{\alpha}$$

$$\gamma(0) = 10^{1,0847} + 9,725^{\circ}$$

$$\underline{\gamma(0) = 21,878}$$

für  $\beta$ -D-Glucose:

$$\gamma(\infty)_{\beta} = 9,375^{\circ}$$

$$\text{Gleichung der Ausgleichsgeraden: } y = -0,0006x + 0,4166 \quad \text{Messung 3}$$

$$\text{Gleichung der Ausgleichsgeraden: } y = -0,0024y + 0,9653 \quad \text{Messung 4}$$

$$\bar{b}_{\beta} = 0,69095$$

$$\gamma(0) = \gamma(\infty) - 10^{\bar{b}_{\beta}}$$

$$\gamma(0) = 9,375^{\circ} - 10^{0,69095}$$

$$\underline{\gamma(0) = 4,466}$$

$$\gamma_A = \frac{\gamma(0)}{c \cdot d}$$

$$c = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$d = 2 \text{ dm}$$

für  $\alpha$ -D-Glucose:

$$\gamma_{A_{\alpha}} = \frac{21,878}{0,1 \text{ mol/l} \cdot 2 \text{ dm}}$$

$$\underline{\gamma_{A_{\alpha}} = 109,39^{\circ}}$$

für  $\beta$ -D-Glucose:

$$\gamma_{A_{\beta}} = \frac{4,466}{0,1 \text{ mol/l} \cdot 2 \text{ dm}}$$

$$\underline{\gamma_{A_{\beta}} = 22,33^{\circ}}$$

Anteil der Anomeren im Gleichgewicht:

$$X = \frac{\gamma(\infty) - b}{(a - b)}$$

$$\gamma(\infty) = 9,55$$

$$b = 4,466$$

$$a = 21,878$$

$$X = 0,29 \rightarrow \alpha = 29\%$$

$$\beta = 71\%$$

### Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 + k_2$ :

$$-(k_1 + k_2) \log e = n \quad n = \text{Steigung}$$

$$-\frac{n}{\log e} = (k_1 + k_2)$$

$$\text{Messung 1:} \quad n = -0,0014 \quad (k_1 + k_2) = 0,0032s^{-1}$$

$$\text{Messung 2:} \quad n = -0,0012 \quad (k_1 + k_2) = 0,0028s^{-1}$$

$$\text{Messung 3:} \quad n = -0,0006 \quad (k_1 + k_2) = 0,0014s^{-1}$$

$$\text{Messung 4:} \quad n = -0,0024 \quad (k_1 + k_2) = 0,0055s^{-1}$$

### **6. Fehlerbetrachtung**

Beim Ablesen des Drehwinkels gab es einige Schwierigkeiten, da alle 3 Flächen die gleiche Lichtintensität aufweisen müssen. Die ersten Drehwinkel konnten nicht abgelesen werden, da man einige Zeit benötigt um die Probe ins Polarimeterrohr zu füllen. Kleine Ablesefehler bei der Einwaage führen zu einer ungenauen Konzentration. Diese spielen jedoch keine so große Rolle. Die Ergebnisse bei der Auswertung stimmen in etwa mit den theoretischen Werten überein.