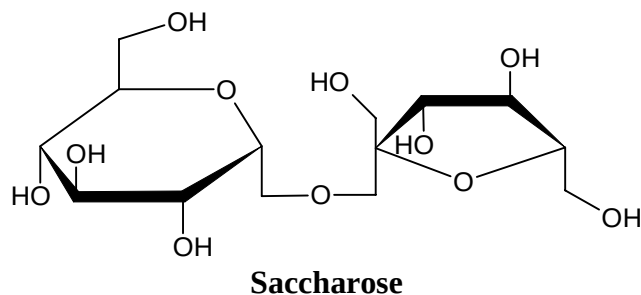


Rohrzuckerinversion

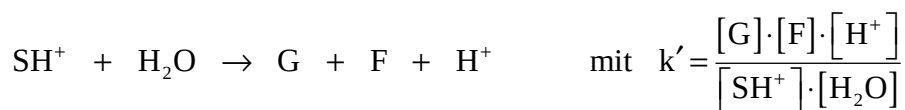
Grundlagen

Mechanismus und Kinetik

Die Saccharose ist ein α -D-Glucopyranosyl- β -D-fructofuranosid, ist also aus einer α -D-Glucose und einer β -D-Fructose aufgebaut. Die Fructose muss für die Bindung um 180° gedreht werden.



Die Saccharose hydrolysiert in wässriger Lösung protonenkatalysiert zu D-(-)-Fructose und D-(+)-Glucose. Bei dieser Säurehydrolyse wird die Sauerstoffbrücke protoniert und schließlich hydrolytisch gespalten. Hierbei gilt folgender Mechanismus:



Der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung der Saccharose durch den Angriff des Wassers mit der Gleichgewichtskonstanten k' .

Die Spaltung der Saccharose läuft nur in einer Richtung ab, eine Rückreaktion ist nicht möglich. Daher kann die Abnahme der Konzentration der Saccharose gleich der Zunahme der Produkte Glucose und Saccharose gesetzt werden:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} = k' \cdot [SH^+] \cdot [H_2O]$$

Die Konzentration von SH^+ ist gemäß dem Gleichgewicht K gleich $K \cdot [\text{S}] \cdot [\text{H}^+]$.
Damit ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k' \cdot K \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{S}]$$

Weil das Lösungsmittel Wasser im Überschuss vorliegt, kann man seine Konzentration als konstant ansehen. Die Konzentration der Protonen ändert sich nicht, da sie als Katalysator unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Unter Einbeziehung dieser Konstanten in die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k \cdot [\text{S}] \quad \text{mit } k = k' \cdot K \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Daraus ist ersichtlich, dass es sich bei der Rohrzuckerinversion um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, deren Geschwindigkeitskonstante k proportional zur Wasserstoffionenkonzentration ist.

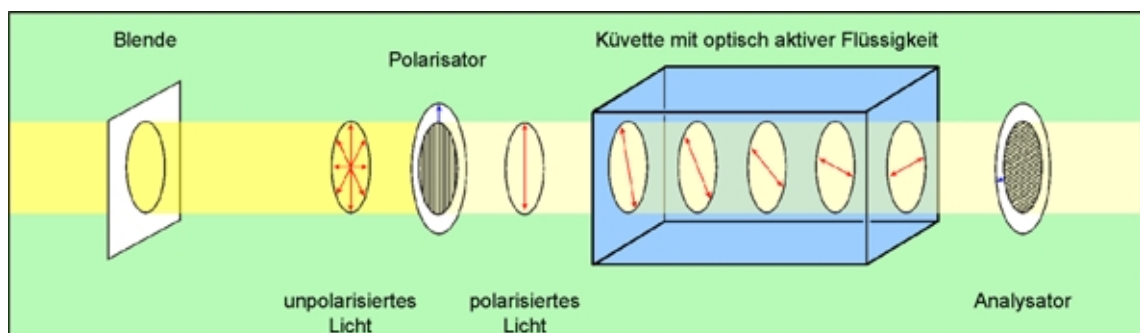
Die Integration mit $[\text{S}](t_0) = [\text{S}]_0$ liefert folgendes **Zeitgesetz**:

$$\ln \left(\frac{[\text{S}]_0}{[\text{S}]} \right) = k \cdot (t - t_0)$$

Polarimetrie

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 β 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.



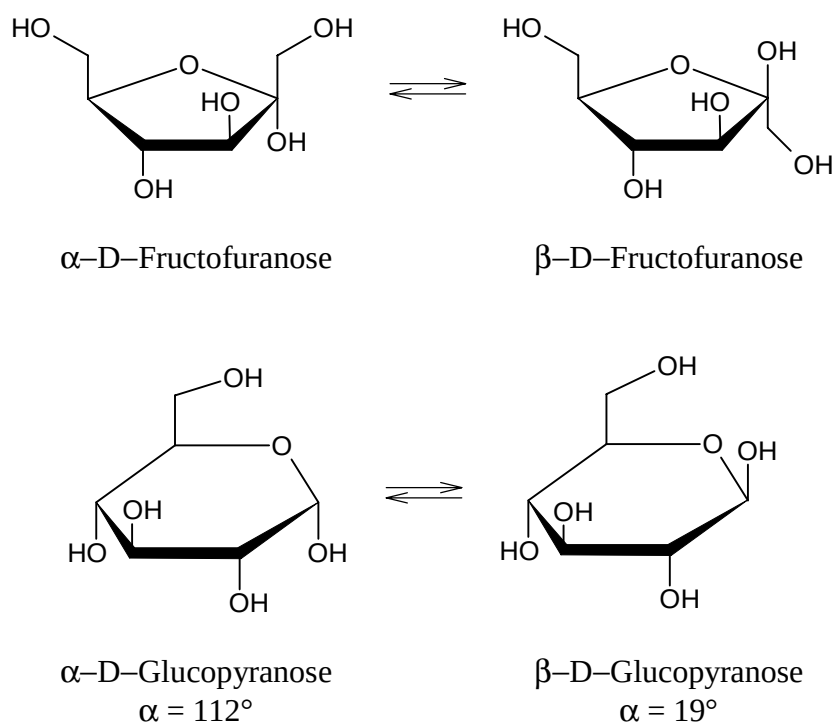
Der ankommende, monochromatische Lichtstrahl passiert eine Blende. Das parallele Lichtbündel schwingt in sämtlichen Ebenen, die quer zur Ausbreitungsrichtung stehen. Der Lichtstrahl trifft dann auf einen Polarisator, der ihn derart filtert, dass das herauskommende Licht nur noch in einer Ebene schwingt; 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 α , der sich mit Hilfe eines nachgeschalteten Polarisators, den Analysator, durch ein Okular ablesen lässt.

Um α 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° 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.

Spiegelbildisomerie und optische Aktivität

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 α - und der β -Form, die sich durch die Stellung einer Hydroxygruppe unterscheiden.



Ein äquimolares Gemisch zweier 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. Das äquimolare Gemisch der beiden Substanzen wird Invertzucker genannt. Die Umkehrung des Drehwinkels einer Lösung wird Inversion genannt.

Der Drehwinkel α der Probe berechnet sich wie folgt:

$$\alpha = \beta \cdot c \cdot d$$

β : spezifischer Drehwinkel

c : Konzentration in $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

d : Länge des Lichtweges in dm.

Für das Verhältnis $\frac{[S]_0}{[S]}$ im Gemisch der drei optisch aktiven Zucker erhält man:

$$\frac{[S]_0}{[S]} = \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)}$$

α_0 : Drehung zur Zeit t_0 ,

α : Drehung zur Zeit $t = \infty$, also nach vollständiger Reaktion.

Setzt man in das Zeitgesetz ein, ergibt sich:

$$\ln \left(\frac{[S]_0}{[S]} \right) = \ln \left(\frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)} \right) = k \cdot (t - t_0)$$

Hiermit lässt sich k durch die Messung des Drehwinkels in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen.

Die Temperaturabhängigkeit von k wird durch die **Arrhenius-Gleichung** wiedergegeben:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

A : Arrheniuskonstante

E_A : molare Aktivierungsenergie

R : allgemeine Gaskonstante

T : absolute Temperatur.

Logarithmiert man diese Gleichung und misst k bei verschiedenen Temperaturen, kann aus der Steigung die molare Aktivierungsenergie bestimmt werden:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Sicherheit

Salzsäure	HCl	
	R 34	Verursacht Verätzungen
	R 37	Reizt die Atmungsorgane
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
	S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
	C	Ätzend

Durchführung

Es werden 100 cm³ einer 20%igen Rohrzuckerlösung hergestellt. Nach gutem Durchschütteln wird schnellstmöglich eine trockene Küvette blasenfrei aufgefüllt und der Drehwinkel mit einem Polarimeter gemessen.

Dann werden 25 ml einer 2 normalen Salzsäure mit 25 ml der Rohrzuckerlösung vermischt und bei Raumtemperatur der Drehwinkel dieser Lösung gemessen. Die Messung wird über 90 Minuten alle 10 Minuten wiederholt und die Veränderung protokolliert.

Ein zweiter Ansatz wird auf 42°C erwärmt und eine Stunde lang vermessen.

Messergebnisse**Messwerte während der Saccharosespaltung bei 21°C:**Drehwinkel α_0 bei 21°C : 15.00°Drehwinkel α_∞ bei 21°C: -2.2°

Zeit in min	Drehwinkel 21°C in °
10	7.50
20	5.90
30	4.95
40	3.90
50	2.95
60	2.20
70	1.40
80	0.75
90	0.25

Messwerte während der Saccharosespaltung bei 42°C:Drehwinkel α_0 bei 42°C : 15.00°Drehwinkel α_∞ bei 42°C: -1.9°

Zeit in min	Drehwinkel 40°C in °
4	6.00°
6	4.75
9	3.20
12	1.80
15	1.00
20	- 0.70
25	- 0.70
30	- 1.30
35	- 1.60
40	- 1.90
45	- 1.90
50	- 1.90
55	- 1.90
60	- 1.90

Auswertung**Geschwindigkeitskonstante k**

Der Drehwinkel α einer Lösung ist abhängig vom spezifischen Drehwinkel β der gelösten Substanz, ihrer Konzentration c und der Schichtdicke d . Zu Beginn der Reaktion gilt:

$$\alpha_0 = d \cdot \beta_s \cdot c_s^0$$

Da die Konzentration c der Saccharose S in der Lösung während der Reaktion abnimmt, während die Konzentration c' des Invertzuckers (mit dem Drehwinkel β') zunimmt, berechnet sich der Drehwinkel der Lösung nach einer bestimmten Zeit t nach Beginn der Reaktion:

$$\alpha = d \cdot (\beta_s \cdot c_s + \beta' (c_s^0 - c_s))$$

Am Ende der Reaktion, also für $t \rightarrow \infty$ gilt dann:

$$\alpha_\infty = d \cdot \beta' \cdot c_s^0$$

Aus diesen Beziehungen erhält man folgende Gleichungen:

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = d \cdot c_s^0 \cdot (\beta_s - \beta')$$

$$\alpha - \alpha_\infty = d \cdot c_s \cdot (\beta_s - \beta')$$

Bei der Division dieser Gleichungen kürzen sich die Werte für die spezifische Drehung der Substanzen weg, diese werden also für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, bzw. der Aktivierungsenergie nicht benötigt:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = \frac{d \cdot c_s^0 \cdot (\beta_s - \beta')}{d \cdot c_s \cdot (\beta_s - \beta')} = \frac{c_s^0}{c_s}$$

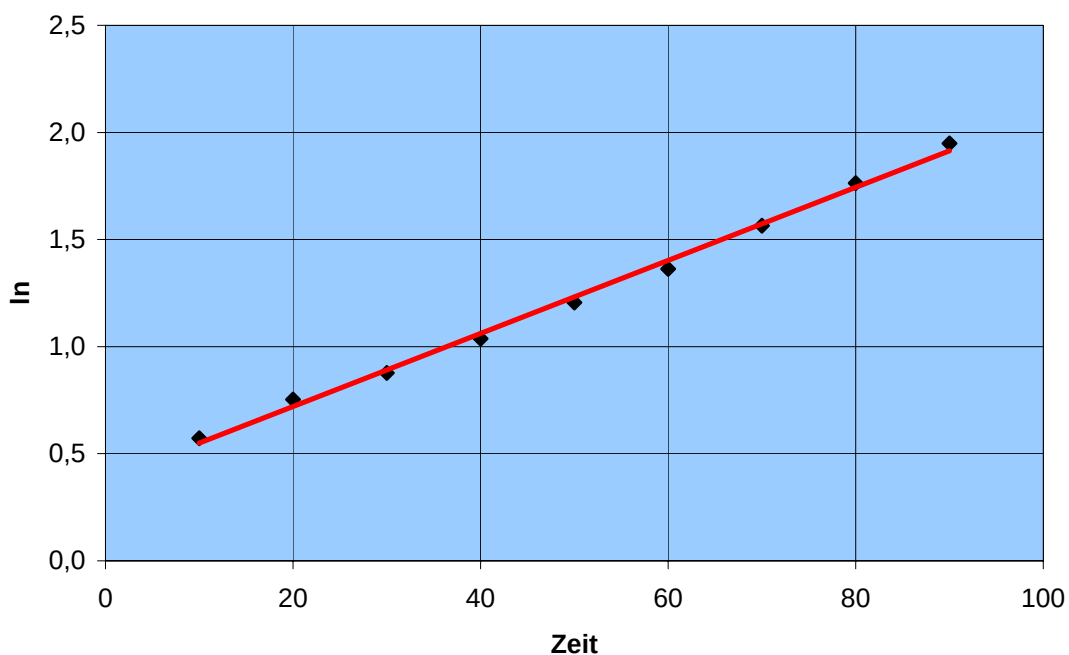
Eingesetzt in das Geschwindigkeitsgesetz erhält man:

$$\ln \left(\frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)} \right) \ln \left(\frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha - \alpha_\infty)} \right) = k \cdot (t - t_0) = k \cdot t$$

Trägt man also den natürlichen Logarithmus des Quotienten gegen die Zeit auf, kann man aus der Steigung der Regressionsgeraden die Geschwindigkeitskonstante k bestimmen.

Inversion bei 21°CDrehwinkel α_0 bei 21°C : 15.00°Drehwinkel α_∞ bei 21°C: -2.2°

Zeit in min	Drehwinkel 21°C in °	$\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right)$
10	7.50	0.57
20	5.90	0.75
30	4.95	0.88
40	3.90	1.04
50	2.95	1.21
60	2.20	1.36
70	1.40	1.56
80	0.75	1.76
90	0.25	1.95



Die Gleichung der Regressionsgerade lautet: $y = 0.0171 \cdot x + 0.3789$

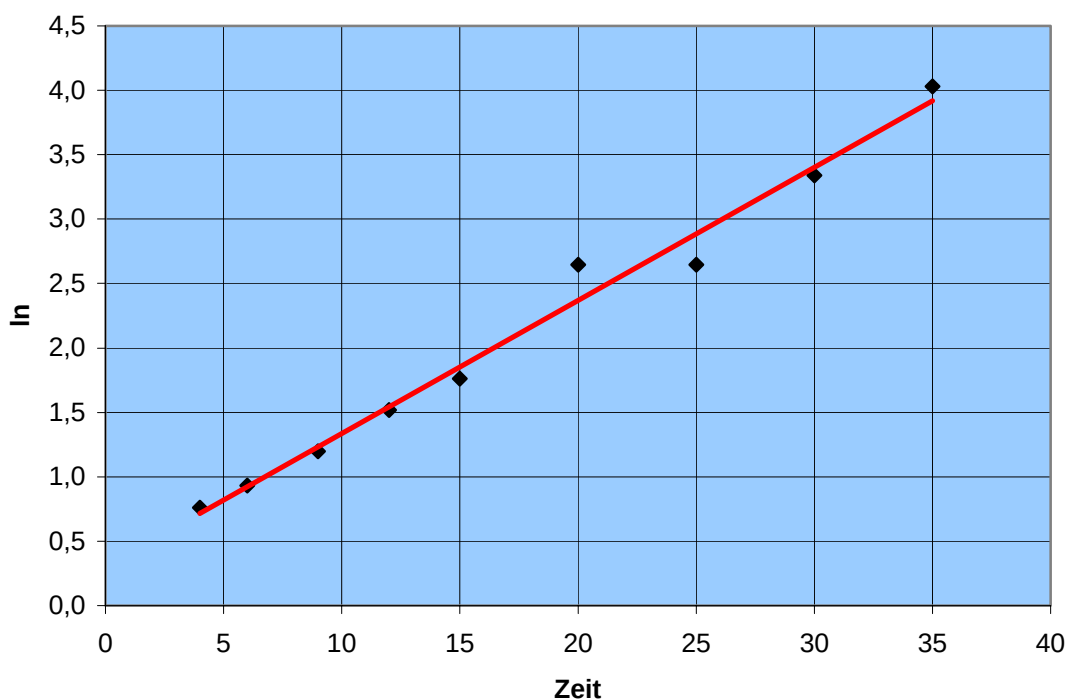
Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht der Steigung dieser Geraden.

=> $k_1 = 0.0171$

Inversion bei 42°CDrehwinkel α_0 bei 42°C : 15.00°Drehwinkel α_∞ bei 42°C: -1.9°

Zeit in min	Drehwinkel 40°C in °	$\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}\right)$
4	6.00°	0.76
6	4.75	0.93
9	3.20	1.20
12	1.80	1.52
15	1.00	1.76
20	- 0.70	2.64
25	- 0.70	2.64
30	- 1.30	3.34
35	- 1.60	4.03

Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet und der Nenner des Quotienten ist null. Damit entfallen die folgenden Messwerte.



Die Gleichung der Regressionsgerade lautet: $y = 0.1033 \cdot x + 0.302$

Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht der Steigung dieser Geraden.

=> $k = 0.1033$

Aktivierungsenergie

Durch die Messung der Inversion bei zwei verschiedenen Temperaturen kann die Arrhenius-Konstante aus der Gleichung eliminiert werden. Es folgt für die beiden Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \quad \Rightarrow \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_A}{RT_1} \quad (1)$$

$$k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}} \quad \Rightarrow \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_A}{RT_2} \quad (2)$$

$$(1) - (2): \quad \ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_A}{RT_1} + \frac{E_A}{RT_2}$$

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

$$E_A = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Mit den errechneten Geschwindigkeitskonstanten kann nun die Aktivierungsenergie berechnet werden:

$$E_A = \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{0.0171}{0.1033}}{\frac{1}{315 \text{ K}} - \frac{1}{294 \text{ K}}} = 65943.7 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 65.94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Fehlerbetrachtung

Am gravierendsten sind die Ablesefehler des Polarimeters zu bewerten. Bereits geringe, nicht mehr wahrnehmbare Helligkeitsunterschiede können die Messwerte verfälschen. Das fällt besonders deswegen ins Gewicht, weil der Messwert sowohl nach oben als auch nach unten abweichen kann und somit statistischer Natur ist.

Aufgrund der etwas umständlichen Befüllung der Küvetten konnte nicht sofort nach Mischung der Lösung deren Drehwinkel gemessen werden, so dass α_0 bereits fehlerbehaftet in die Rechnung eingeht.

Die Zeit konnte zwar nicht allzu genau eingehalten werden, jedoch kann diese Ungenauigkeit aufgrund der doch recht langsamen Reaktion besonders im Vergleich zum erstgenannten Problem vernachlässigt werden.

Weitaus problematischer ist die Messung während der Saccharosespaltung, die erst einige Zeit nach Zugabe der Säure starten konnte, da zunächst gut vermischt und die Küvette mehrmals gespült werden musste, um Konzentrationsfehler zu vermeiden.

Die Aktivierungsenergie wird in der Literatur mit $91.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ angegeben. Der gemessene Wert von $65.94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ weicht vom Idealwert um 27.8 % ab.

Gesamtdiskussion

Trotz der erwähnten Probleme ist das Ergebnis der Messung durchaus zufriedenstellend. Dass die genannten Fehlerquellen die Messung stark verfälschen, zeigt sich bei der Berechnung der Aktivierungsenergie, deren Abweichung vom Literaturwert verhältnismäßig groß ist.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.