

Rohrzuckerinversion

Gruppe 15: Markus Krause, Tobias Nigst

24.04.2004

1. Ziel

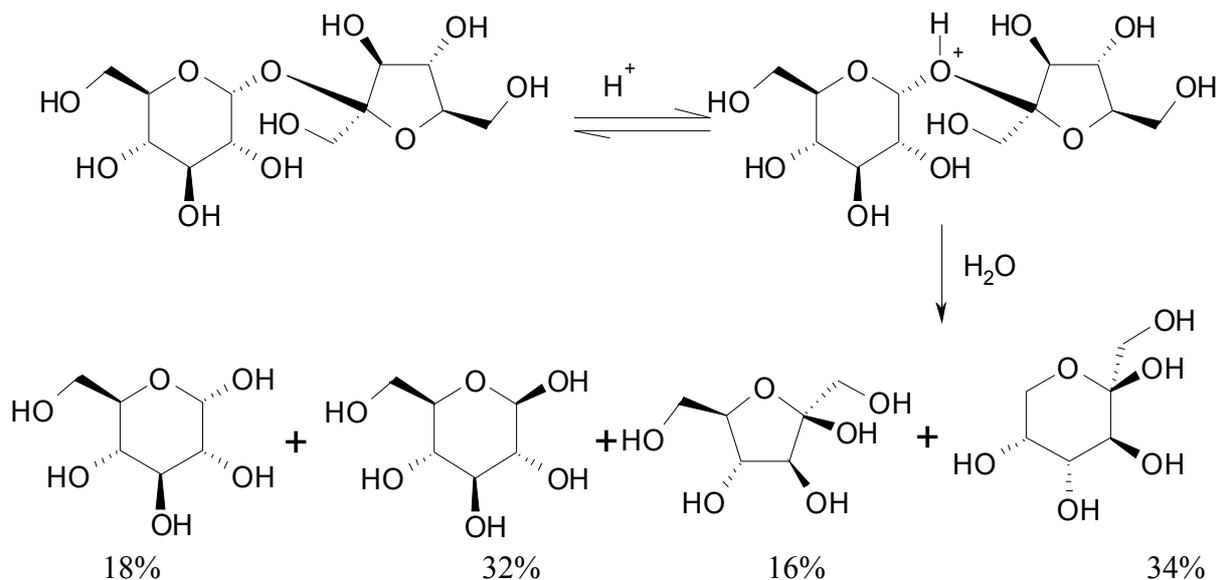
Die Kinetik der sauren Hydrolyse von Saccharose soll untersucht werden.

Dazu wird die Änderung des Drehwinkels α der Zuckerlösung bei Zugabe von Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen mit einem Polarimeter verfolgt.

Aus den gewonnenen Daten erhält man die Geschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenergie sowie den Häufigkeitsfaktor der Reaktion.

2. Theoretischer Hintergrund

Saccharose ist ein Disaccharid, bestehend aus α -d-Glucose und β -d-Fructose, die 1-2 glykosidisch verknüpft sind. Bei Zugabe von Säure wird dieses Vollacetal zunächst reversibel protoniert. Bei Anwesenheit von Wasser kann dieses irreversibel in α -d-Glucose und β -d-Fructofuranose zerfallen. Durch Mutarotation entstehen ebenfalls noch β -d-Glucose und β -d-Fuctopyranose.



Während der Reaktion verändert sich der spezifische Drehwert von Anfangs $66,5^\circ$ auf einen Endwert von -20° , der sich aus den spezifischen Drehwerten der Produkte zusammensetzt.

Der beobachtete Drehwinkel ist abhängig von dem spezifischen Drehwinkel, der Länge des optischen Weges des Lichts und der Konzentration des Stoffes. Die spezifische Drehung ist abhängig von der Wellenlänge und der Temperatur. Sie ist definiert als $[\alpha]_D^T = \frac{100\alpha}{c \cdot l}$ mit dem gemessenen Drehwert α , der Konzentration c in $\text{g}/100\text{cm}^3$, der

Länge l in dm , der Temperatur T und der D-Linie des Natriums bei einer Wellenlänge von 589nm .

Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur nur von der Konzentration eines Edukts abhängig.

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot c_S \quad (1)$$

Durch Variablentrennung und Integration erhält man das Geschwindigkeitsgesetz.

$$\begin{aligned} -\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{c_S} dc_S &= \int_0^t k \cdot t \cdot dt \\ -\ln \frac{c_t}{c_0} &= k \cdot t \\ k &= \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} \end{aligned} \quad (2)$$

Der Drehwert der Lösung setzt sich aus den Konzentrationen und Drehwerten der Saccharose und des Invertzuckers zusammen.

$$\alpha_t \propto c_t \cdot \alpha_D(RZ) + (c_0 - c_t) \cdot \alpha_D(IZ)$$

$$c_t \propto \frac{\alpha_t - c_0 \alpha_D(IZ)}{\alpha_D(RZ) - \alpha_D(IZ)}$$

$$c_0 \propto \frac{\alpha_0}{\alpha_D(RZ)}$$

$$\alpha_\infty \propto c_0 \cdot \alpha_D(IZ)$$

$$\frac{c_0}{c_t} = \frac{\alpha_0 (\alpha_D(RZ) - \alpha_D(IZ))}{(\alpha_t - c_0 \alpha_D(IZ)) \alpha_D(RZ)} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{\alpha_0 - c_0 \alpha_D(IZ)}{\alpha_t - \alpha_\infty} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (3)$$

Nach Arrhenius gilt für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_t = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4)$$

mit dem Häufigkeitsfaktor A , der ein Maß für die Häufigkeit von Stößen ist, und der Aktivierungsenergie E_A der Reaktion.

3. Versuchsdurchführung

Nach Einstellung des Polarimeters wird dieses bei einer Wasserbadtemperatur von 25°C mit destilliertem Wasser gefüllt und die Anzeige auf 0 geeicht. Anschließend wird eine Zuckerlösung mit einer Massenkonzentration von $1,5 \frac{g}{L}$ Rohrzucker hergestellt. Dazu

werden 15,01g Zucker in Wasser gelöst und auf 100ml aufgefüllt. Von der Lösung wird der Drehwinkel gemäß Skript gemessen.

In je ein Reagenzglas werden 10ml Zuckerlösung bzw. 2 molarer Salzsäure gefüllt und mit dem Wasserbad auf 25°C temperiert. Die Lösungen werden vermischt und in den Polarimeter gefüllt. Danach wird über einen Zeitraum von 10 Minuten jede Minute der Drehwert abgelesen. Außerdem wird eine Mischung von gleichen Mengen Salzsäure und Zuckerlösung 5 Minuten lang auf 70°C erhitzt, auf die Versuchstemperatur abgekühlt und davon der Drehwert gemessen. Bei dieser Temperatur läuft in der Zeit die Reaktion quantitativ ab und man erhält den Enddrehwert.

Anschließend wird der Versuch bei den Temperaturen 15°C und 35°C wiederholt.

Weil bei der Versuchsreihe mit 15°C der Drehwert nicht kontinuierlich abnahm sondern eher einen sinusförmigen Verlauf nahm wurde diese Messreihe wiederholt.

4. Resultate und Diskussion

Für die reine Zuckerlösung ergab sich ein Drehwinkel von 9,164°. Damit ergibt sich der spezifischer Drehwinkel von Saccharose bei 25°C zu:

$$\alpha_D^{25^\circ C} = \frac{100 \cdot 9,164^\circ}{15,01 \cdot 1} = 61,1^\circ$$

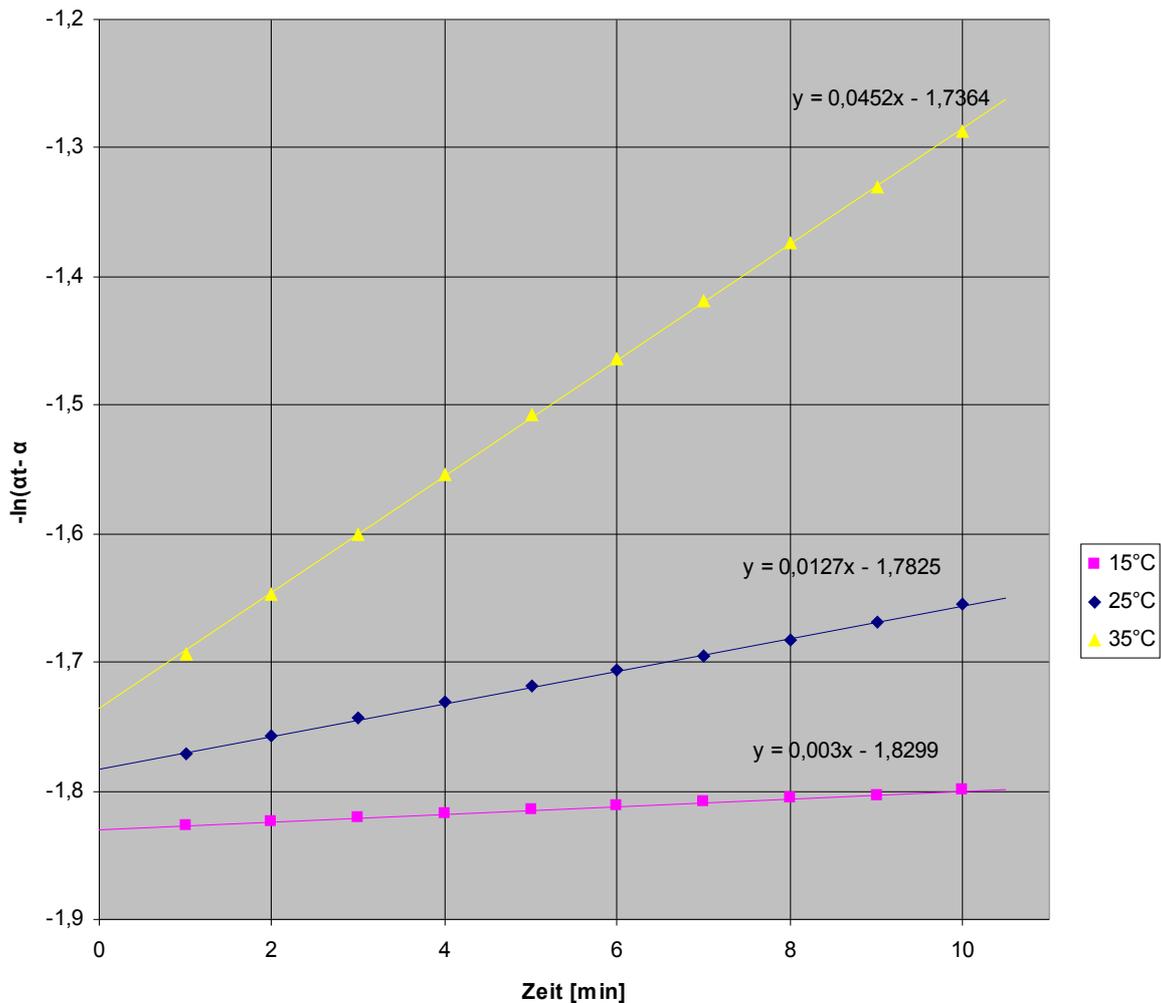
Der Literaturwert beträgt 65,5°. Damit ergibt sich ein relativer Fehler von 6,7%.

Gemäß Gleichung 3 wird der negative natürliche Logarithmus der Differenz von dem gemessenen Drehwinkel und dem Enddrehwinkel gegen die Zeit aufgetragen.

| Temperatur 25°C | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zeit t [min] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | ∞ |
| Drehwinkel α | 4,406 | 4,327 | 4,250 | 2,178 | 4,107 | 4,035 | 3,980 | 3,910 | 3,833 | 3,765 | -1,469 |
| $\alpha_t - \alpha_\infty$ | 5,875 | 5,796 | 5,719 | 5,647 | 5,576 | 5,504 | 5,449 | 5,379 | 5,302 | 5,234 | |
| $-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | -1,771 | -1,757 | -1,744 | -1,731 | -1,718 | -1,705 | -1,695 | -1,683 | -1,668 | -1,655 | |

| Temperatur 15°C | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zeit t [min] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | ∞ |
| Drehwinkel α | 4,544 | 4,529 | 4,508 | 4,488 | 4,465 | 4,452 | 4,433 | 4,416 | 4,400 | 4,378 | -1,670 |
| $\alpha_t - \alpha_\infty$ | 6,214 | 6,199 | 6,178 | 6,158 | 6,135 | 6,122 | 6,103 | 6,086 | 6,070 | 6,048 | |
| $-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | -1,827 | -1,824 | -1,821 | -1,818 | -1,814 | -1,812 | -1,809 | -1,806 | -1,803 | -1,827 | |

| Temperatur 35°C | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Zeit t [min] | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | ∞ |
| Drehwinkel α | 4,165 | 3,921 | 3,681 | 3,454 | 3,241 | 3,050 | 2,860 | 2,679 | 2,511 | 2,345 | -1,274 |
| $\alpha_t - \alpha_\infty$ | 5,439 | 5,195 | 4,955 | 4,728 | 4,515 | 4,324 | 4,134 | 3,953 | 3,785 | 3,619 | |
| $-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ | -1,694 | -1,648 | -1,600 | -1,554 | -1,507 | -1,464 | -1,419 | -1,374 | -1,331 | -1,286 | |



Es ergeben sich 3 Geraden, deren Steigungen mit der Temperatur zunehmen. Die Fehler der Messungen der Drehwinkel betragen etwa $0,002^\circ$. Mit Gleichung (3) erhält man:

$$k_t \cdot t = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$k_t \cdot t = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$$

$$-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = k_t \cdot t - \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

Somit entspricht die Steigung der Geraden den Geschwindigkeitskonstanten. Diese wird noch auf die Einheit s^{-1} umgerechnet, indem durch 60 dividiert wird.

$$k_{15^\circ\text{C}} = (5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} s^{-1} \quad k_{25^\circ\text{C}} = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} s^{-1} \quad k_{35^\circ\text{C}} = (7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

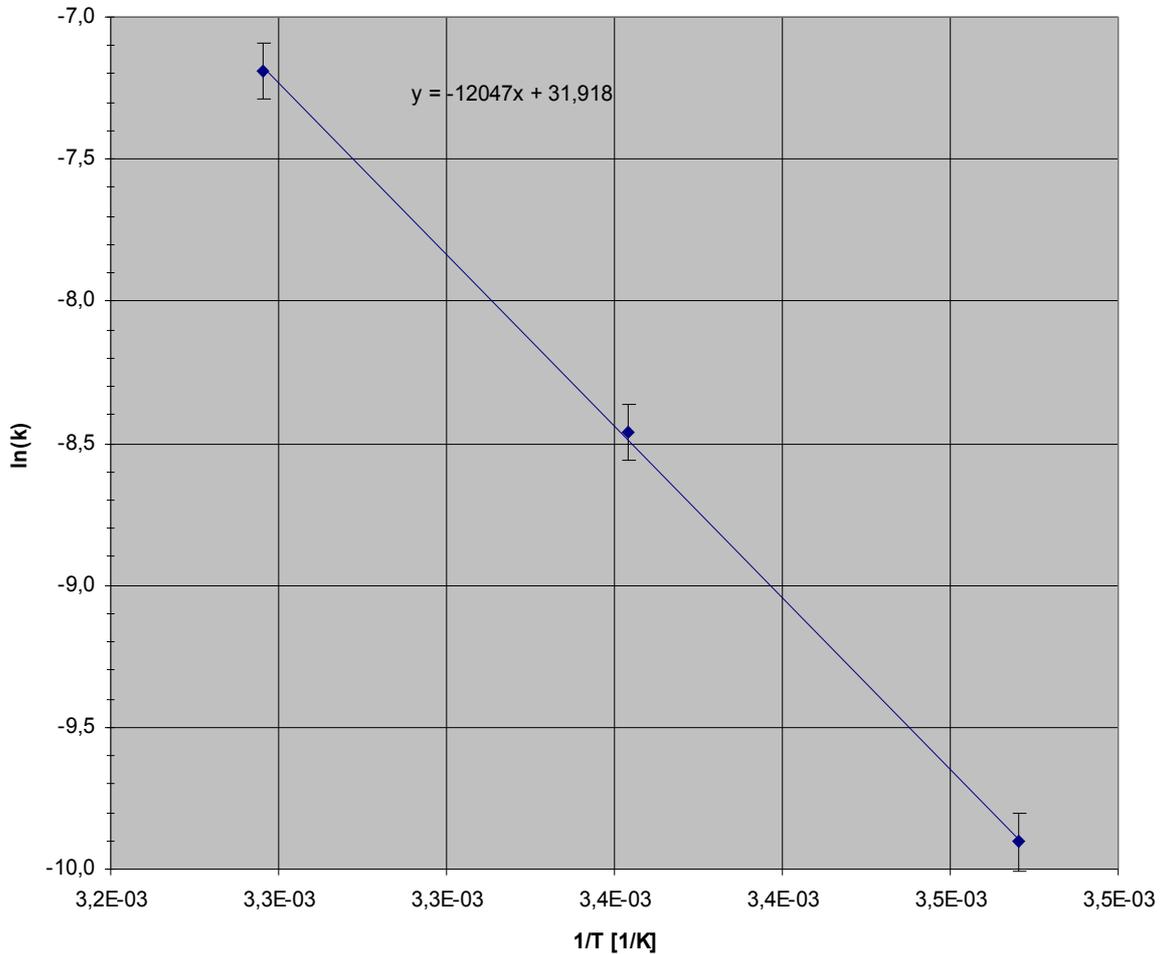
Aus den Versuchsergebnissen könnte man auf eine Reaktion erster Ordnung schließen.

Aber es liegt ein vorgelagertes Gleichgewicht vor.

Die Saccharose wird durch die Salzsäure im Gleichgewicht protoniert. Die protonierte Form zerfällt schließlich in einer unimolekularen Reaktion. Die folgende Anlagerung von Wasser ist nicht geschwindigkeitsbestimmend weil sie zum einen viel schneller erfolgt und weil sich die Wasserkonzentration so gut wie nicht ändert. Die Protonen dienen bei der Reaktion als Katalysator. Da ihre Konzentration während der Reaktion konstant bleibt, verändert sich auch das vorgelagerte Gleichgewicht nicht und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zerfalls der protonierten Form ab.

Um die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor zu bestimmen wird in einem Diagramm $\ln(k_t)$ gegen $1/T$ aufgetragen.

| | | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| k_t [s^{-1}] | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | $7,5 \cdot 10^{-4}$ |
| $\ln(k_t)$ | -9,90 | -8,58 | -7,19 |
| T [K] | 288 | 298 | 308 |
| $1/T$ [K^{-1}] | $3,47 \cdot 10^{-3}$ | $3,36 \cdot 10^{-3}$ | $3,25 \cdot 10^{-3}$ |



$$k_t = A e^{-E_A/RT} \quad \frac{k_t}{A} = e^{-E_A/RT} \quad \ln \frac{k_t}{A} = \frac{-E_A}{R \cdot T}$$

$$\ln k_t = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Somit entspricht die Steigung der Geraden dem Quotienten aus der Aktivierungsenergie und der Gaskonstanten und der Ordinatenabschnitt dem natürlichen Logarithmus des Häufigkeitsfaktor.

$$\frac{E_A}{R} = 12035 \quad E_A = (12047 \pm 800) K^{-1} \cdot R = (12047 \pm 800) K^{-1} \cdot 8,3145 \frac{J \cdot K}{Mol} = (100 \pm 7) kJ \cdot Mol^{-1}$$

$$A = e^{32 \pm 2} s^{-1} = 7 \cdot 10^{13 \pm 1} s^{-1}$$

ERGEBNISSE:

$$k_{15^{\circ}\text{C}} = (5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad k_{25^{\circ}\text{C}} = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad k_{35^{\circ}\text{C}} = (7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$
$$E_A = (100 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1} \quad A = 7 \cdot 10^{13 \pm 1} \text{ s}^{-1}$$

Der Literaturwert der Aktivierungsenergie beträgt 107kJ/Mol und liegt somit innerhalb des Messfehlers. Der relative Fehler beträgt 6,5%.

Durch die Exponentialfunktion erhält man beim Häufigkeitsfaktor einen ziemlich großen Fehler. Der Wert sollte ungefähr 10^{13}s^{-1} betragen und liegt somit ebenfalls im Fehlerintervall.

Messfehler ergaben sich dadurch, dass sich im Polarimeter Verunreinigungen befanden, die nicht vollständig entfernt werden konnten und dass die Befüllung möglicherweise nicht optimal luftblasenfrei funktioniert hat. Dies ist wohl auch der Hauptgrund warum die erste Messreihe bei 15°C nicht funktioniert hat. Außerdem traten Messfehler auf, weil der angezeigt Drehwert immer um etwa $0,002^{\circ}$ schwankte. Die Messfehler der Pipetierungenauigkeit und der Zeit sind zu vernachlässigen.

Aufgabe 4: Nach welcher Zeit sind bei der höchsten Temperatur 99% des Rohrzuckers umgesetzt?

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t}$$

$$t = \frac{\ln \frac{c_0}{c_t}}{k_{35^{\circ}\text{C}}} = \frac{\ln 100}{7,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 6 \cdot 10^3 \text{ s} = 102 \text{ min}$$