

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 9	Version 2016
Kurzbezeichnung: Rohrzuckerinversion	

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Inversion von Rohrzucker in Abhängigkeit von der Temperatur

Aufgabenstellung

Durch polarimetrische Messungen ist der zeitliche Verlauf der Inversion von Rohrzucker bei 20 °C und 31 °C aufzunehmen. Anschließend sind aus den Messwerten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten rechnerisch und graphisch zu bestimmen. Aus den erhaltenen k_{eff} -Werten soll die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor $k_{\text{eff},v}$ bestimmt werden. Es ist zu erörtern nach welcher Zeit sich die Hälfte der Saccharose bei Versuchstemperaturen von 0, 25, 50 und 100 °C umsetzen würde.

Grundlagen

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Was verstehen Sie unter polarisiertem Licht?
- Unter welchen Bedingungen ist optische Aktivität bei einem Stoff zu beobachten?
- Was bedeutet „linksdrehende Milchsäure“ auf einer Milchpackung im Supermarkt?

Die Inversionsreaktion



wird durch Protonen katalysiert. Die Bruttoreaktion setzt sich zusammen aus dem sich schnell einstellenden Gleichgewicht



und der Weiterreaktion des entstandenen Produktes nach



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Inversionsreaktion ist dann gegeben durch die Gleichung

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot c_{\text{SH}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

bzw. bei Einführung des Massenwirkungsgesetzes für die Gleichgewichtsreaktion (2) durch

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot K \cdot c_S \cdot c_{H^+} \cdot c_{H_2O} \quad (5)$$

Das Wasser liegt, falls man mit verdünnten Lösungen arbeitet, in großem Überschuss vor. Daraus folgt, dass die Wasserkonzentration als konstant angesehen werden kann. Da die H^+ -Ionen nur katalytisch wirksam sind, ist ihre Konzentration während der Reaktion ebenfalls konstant. Diese beiden konstanten Konzentrationen können zusammen mit der Gleichgewichtskonstante K und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu einer effektiven Konstante k_{eff} zusammengefasst und damit die Reaktionsordnung von einer Reaktion dritter Ordnung zu eine Reaktion pseudoerster Ordnung reduziert werden. Das oben gegebene differentielle kinetische Zeitgesetz geht dann über in

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_{eff} \cdot c_S \quad (6)$$

Das entsprechende integrierte Zeitgesetz lautet dann unter Verzicht auf den Index S

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_{eff} t \quad (7)$$

Zur Verfolgung der Reaktion wird die Änderung der optischen Drehung ausgenutzt. Rohrzucker und die entstehende Glucose drehen die Ebene des linear polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel nach rechts, Fructose dagegen nach links.

Der Drehwinkel α eines optisch aktiven Stoffes hängt bei gegebener Temperatur und Wellenlänge von der Länge d des Lichtweges und der Konzentration c des Stoffes ab:

$$\alpha = \beta \cdot d \cdot c \quad (\beta = \text{spezifische Drehung}) \quad (8)$$

Konzentration und physikalische Messgröße sind also direkt proportional, und es gilt die Beziehung:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \quad (9)$$

α_0 = Drehwinkel am Beginn der Reaktion,

α_t = Drehwinkel zum Zeitpunkt t der Reaktion,

α_∞ = Drehwinkel nach Ablauf der Reaktion.

Zur Bestimmung des Drehwinkels muss das Licht vor der Probe durch einen geeigneten Filter wieder polarisiert werden (Polarisator). Hinter der Probe wird ein zweiter (Analysator) so eingestellt, dass die durchgelassene Intensität möglichst gering ist. Seine Polarisationsebene steht dann genau senkrecht zu der des Lichtes, durch die Probe gegangen ist. Kostengünstige Polarisationsfilter werden aus Polymerfolien hergestellt, die anisotrop gestreckt werden und dann nur Licht transmittieren, das parallel zu einer Verzugsrichtung polarisiert ist. Wir benutzen Nicolsche Prismen, deren Funktion in dem Buch von Gerthsen beschrieben ist. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben.

$$k = k_{\text{eff},0} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

Versuchsaufbau

Halbschattenpolarimeter, Natriumdampfampe, Drosselspule, Thermostat mit Küvette (rohrförmige Messkammer), Thermometer, 1 Maßkolben (50 ml), 2 Vollpipetten (10 ml), Spatel, Wägekarte, 4 Reagenzgläser, 4 Gummistopfen, 500 ml Becherglas, Gasbrenner

Chemikalien: Zucker, 2 n HCl

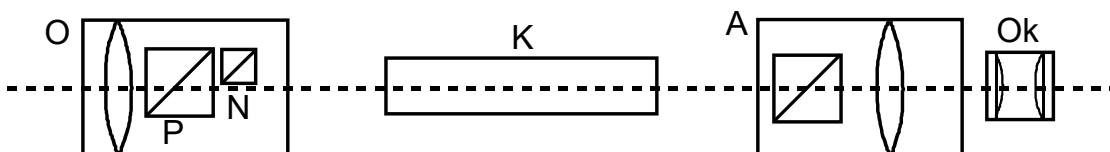
Durchführung

Zur Bereitung der Reaktionsmischung werden in drei Reagenzgläsern mit Stopfen je 10 ml einer 30 %igen Rohrzuckerlösung (16,9 g Zucker im Maßkolben lösen und mit Wasser auf 50 ml auffüllen) unter zu Hilfenahme eines Messzylinders und in drei weiteren Reagenzgläsern jeweils 10 ml einer 2 n-HCl-Lösung (mittels einer Messpipette mit Saugkolben) gefüllt. 10 ml Säurelösung und 10 ml Zuckerlösung werden zusammen gegossen und (mit aufgesetzten Gummistopfen) gut durchgemischt. Der Zeitpunkt des Zusammengießens ist der Anfangspunkt der Reaktion. Die Reaktionsgemische werden in die durch Anschluss an einem Thermostaten temperierte rohrförmige Messkammer (mittels 10 ml-Injektionsspritze) gefüllt, und der Drehwinkel sogleich gemessen. Beim Einfüllen in die Messkammer ist darauf zu achten, dass sich keine Luftblasen im Strahlengang befinden.

Unmittelbar nach Bestimmung des 1. Messwertes werden weitere 10 ml Salzsäure und 10 ml Zuckerlösung zusammen gegossen und gut durchgemischt. Dieses Reaktionsgemisch (im geschlossenen Reagenzglas – Gummistopfen nur leicht aufsetzen!) wird zur Einstellung des Endwertes in einem Temperaturbad (mit VE-Wasser gefülltes Becherglas auf Gestell mit Gasbrenner) etwa 1 Stunde bei 70 °C (maximal 75 °C; wichtig Temperatur am Thermometer beobachten!) aufbewahrt. Der Drehwinkel dieser Lösung, der vor Beginn der 2. Messreihe ermittelt wird, kann als Endwert α_{∞} der Reaktion für beide Temperaturen verwendet werden.

Der Drehwinkel wird mit einem Halbschattenpolarimeter bestimmt, das nach folgendem Prinzip arbeitet: im Objektiv **O** (s. Skizze) des Gerätes ist noch ein zweites Nicolsches Prisma angebracht, das das halbe Gesichtsfeld bedeckt. Dadurch werden die Polarisationsebenen der beiden durch die obere und untere Hälfte gelangenden Lichtstrahlen um einen kleinen Winkel gegeneinander gedreht. Durch den Analysator betrachtet, erscheinen die beiden Gesichtshälften nie vollkommen dunkel, sondern die eine der beiden ist stets heller. Bei zwei bestimmten um 90 °C verschiedenen Zwischenstellungen des Analysators jedoch verschwindet der Trennungsstrich der beiden Hälften, und das Gesichtsfeld ist gleichmäßig unvollständig verdunkelt oder erhellt. Auf diese Halbschatteneinstellung wird der Analysator **A** eingestellt.

Vor der Messung bestimmt man die Null –Einstellung des Polarimeters.



P = Nicol'sches Prisma, K = Küvette mit Reaktionslösung, Ok = Okular.

Als Lichtquelle dient eine Natriumdampflampe, der eine Drosselspule vorgeschaltet ist. Das Einschalten der Lampe erfolgt durch Betätigen des an der Drossel angebrachten Kippschalters.

Mit der Messung kann nach einer Einbrenndauer der Lampe von ca. 20 Minuten (konstante Helligkeit) begonnen werden.

Auswertung

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen physikalischer Messgröße und Konzentration sind die erhaltenen Daten nach dem integrierten Zeitgesetz 1. Ordnung rechnerisch und graphisch auszuwerten (Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für beide Temperaturen).

- Berechnung der Arrhenius-Gleichung aus den Werten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach:

$$E_a = \ln(10) \cdot \lg\left(\frac{k_{eff,2}}{k_{eff,1}}\right) \cdot \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (11)$$

- Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (rechnerisch) und Diagramme zur graphischen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
- Angabe der Konstanten der Arrhenius-Gleichung (E_a , $k_{eff,o}$),
- Berechnung der Halbwertzeiten der Inversionsreaktion für die angegebenen Temperaturen.

Literatur:

1. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel: " Physik ", Springer Verlag, 1989 Kap. 10.2. Polarisation des Lichtes,
2. Literaturwerte nach Jost W., Troe J.: „Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie“ Steinkopff Verlag Darmstadt 1973, S. 249

Einstellen und Ablesen des Drehwinkels

- Am kleinen Rändelring hinter dem Okular die Bildscharfe einstellen
- Am Handrad (rechts) den korrekten Drehwinkel einstellen:



Drehwinkleinstellung zu groß



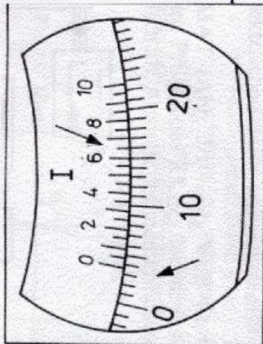
Drehwinkleinstellung korrekt



Drehwinkleinstellung zu klein

Die korrekte Einstellung erkennt man auch daran, dass schon bei einem geringfügigen Verstellen des Drehwinkels der hellere bzw. dunklere Balken in der Bildmitte sofort sichtbar wird.

Durch die rechte Messlupe am Okular kann der Drehwinkel abgelesen werden:



Am Nullpunkt des **Nonius** (linke Skale, die von 0-10 läuft) liest man auf der *rechten* Skale die Vorkommastelle ab - in der Abbildung also 3,...

Auf dem Nonius sucht man nun bei 0 beginnend den *ersten* Teilstrich auf, der mit einem beliebigen Teilstrich der rechten Skale übereinstimmt - in der Abbildung ist das Teilstrich 6. Dies ergibt die Nachkommastelle. Das Ergebnis der Ablesung beträgt somit $3,6^\circ$.

Bei einem **Drehwinkel unter 0°** werden 180° vom Ablesewert (z. B. $175,6^\circ$) subtrahiert, also *negative Werte errechnet*.

Für die Rohrzuckerinversion gilt: Es sind nur Ablesungen im Bereich von 15° bis -5° (175°) zu erwarten.

Datenblatt: Rohrzuckerinversion

Gruppe:.....

Datum:.....

 $T_1 = \dots\dots K$

t in min	α in $^\circ$	$[S]/[S]_0 = (\alpha - \alpha_\infty)/(\alpha_0 - \alpha_\infty)$
0	$\alpha_0 =$	
5		
10		
20		
30		
45		
60		

 $\alpha_\infty = \dots\dots\dots$ $T_2 = \dots\dots K$

t in min	α in $^\circ$	$[S]/[S]_0 = (\alpha - \alpha_\infty)/(\alpha_0 - \alpha_\infty)$
0	$\alpha_0 =$	
5		
10		
20		
30		
40		
50		

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....