

K1 Hydrolyse von Saccharose

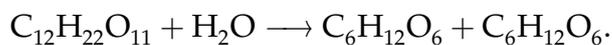
Bitte bringen Sie zur Auswertung der Daten ein Laptop mit installierter Software „Igor Pro“ mit.

1 Aufgabenstellung

1. Polarimetrische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Hydrolyse von Saccharose bei unterschiedlichen Temperaturen.
2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die verwendeten Temperaturwerte.
3. Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors der Hydrolyse.

2 Grundlagen

1. Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) setzt sich in wässriger Lösung bei Gegenwart katalytischer Mengen an Säure in Glucose und Fructose um:



Bei den Molekülen auf der rechten Seite handelt es sich um Glucose und Fructose (gleiche Summenformel). Die äquimolare Mischung aus Glucose und Fructose wird als *Invertzucker* bezeichnet.

Der Prozess erfolgt irreversibel nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, wobei im Nachfolgenden c die aktuelle Konzentration und c_0 die

K1 Hydrolyse von Saccharose

Ausgangskonzentration von Saccharose bezeichne:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c. \quad (1)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung erster Ordnung liefert:

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}. \quad (2)$$

2. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung weist folgende Temperaturabhängigkeit auf (Arrhenius-Gleichung):

$$k(T) = k_\infty \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}. \quad (3)$$

Sind bei hinreichend vielen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten bekannt, so können der Frequenzfaktor k_∞ und die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion aus Gl. 3 ermittelt werden.

3. Der zeitliche Ablauf der Hydrolyse kann polarimetrisch (Messung des Drehwinkels α von polarisiertem Licht) verfolgt werden. Das Edukt wie die Produkte sind optisch aktive Verbindungen, die die Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes zu drehen vermögen. Bei der Reaktion geht die optische Drehung der Saccharose (Rechtsdrehung) mit fortschreitender Hydrolyse in die Linksdrehung des Invertzuckers über. Während der Messung wird der Reaktionsfortschritt durch die zeitliche Änderung des Drehwinkels gemessen, der sich aus dem summierten Drehvermögen des Eduktes wie der Produkte ergibt. Das Drehvermögen um den Winkel α einer Komponente ist proportional zur Konzentration c der Komponente und der Laufstrecke ℓ des Lichtes in der Probe:

$$\alpha = \alpha_\lambda^T \cdot c \cdot \ell.$$

Die Proportionalitätskonstante wird als *spezifischer Drehwinkel* bezeichnet.

Die genutzten Messgeräte heißen *Polarimeter*. Monochromatisches Licht wird mit Hilfe eines *Polarisationsfilters* polarisiert. Trifft dieses Licht unbeeinflusst auf ein zweites Polarisationsfilter, dessen Durchlassrichtung zum ersten gekreuzt angeordnet ist, so kann das polarisierte Licht dieses Filter nicht passieren. Das Beobachtungsfeld erscheint dunkel.

3 Experimenteller Aufbau

Verwendete Geräte

1. Halbschatten-Polarimeter mit Natriumdampflampe
2. Reagenzgläser
3. Thermostat
4. Thermometer
5. Stopp-Uhr

Verwendete Chemikalien

1. Saccharose (Rohrzucker)
2. 3-N Salzsäure

Durchführung

1. Stellen Sie den Thermostaten auf eine Temperatur von 40 °C.
2. Schalten Sie die Natriumdampflampe des Polarimeters ein. Die Lampe benötigt einige Minuten Anheizzeit.
3. Stellen Sie eine Saccharoselösung (25 Gew.-%) her.
4. Füllen Sie 20 ml der Zuckerlösung und 20 ml einer 3-N HCl in je (!) ein Reagenzglas ein und bringen Sie die Reagenzgläser im Thermostaten auf die Messtemperatur (40 °C). In das Reagenzglas mit der HCl wird eine 10-ml-Pipette gestellt und ebenfalls temperiert.
5. Nach Erreichen der Messtemperatur werden 10 ml HCl abpipettiert, zu der Zuckerlösung gegeben und mit einem Glasstab gründlich durchmischt. Die Stoppuhr wird nach Zugabe sofort gestartet. Anschließend werden die zweiten zehn Milliliter hinzu gegeben.

- Die Küvette des Polarimeters wird mit einem Teil des Reaktionsgemisches gespült, dann gefüllt und in das Polarimeter eingesetzt.
- Messen Sie bei der aktuellen Messtemperatur 10 mal nach jeweils 2 Minuten den Drehwinkel α .
- Wiederholen Sie die Messung bei einer um ca. 5 °C niedrigeren Temperatur, bis Sie ca. 25 °C erreicht haben. Es liegen dann insgesamt 4 Messungen vor.

4 Auswertung

Bitte bringen Sie zur Auswertung der Daten ein Laptop mit installierter Software „Igor Pro“ mit.

Abb. 1 zeigt den Drehwinkel α als lineare Funktion des Reaktionsfortschrittes ξ , den wir hier als dimensionslose Größe behandeln.

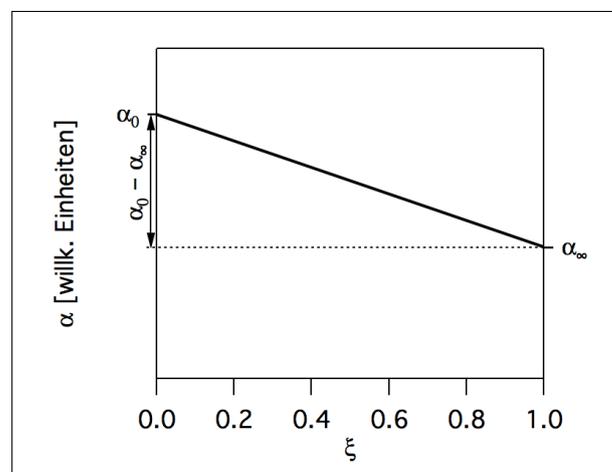


Abbildung 1: Drehwinkel als Funktion des Reaktionsstandes ξ . Der Reaktionsstand ξ weist zu Beginn der Reaktion den Wert $\xi = 0$ und am Ende der Reaktion den Wert $\xi = 1$ auf. α ändert sich linear mit ξ , aber ξ ändert sich mit t gemäß Gl. 9.

Herleitung der Messgleichung (Gl. 11).– Der Reaktionsfortschritt ξ ist wie folgt definiert:

$$\xi = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (4)$$

Beachten Sie, dass zwar die *Konzentration* des Eduktes (Saccharose) mit zunehmendem Reaktionsstand gegen Null tendiert, nicht aber der *Drehwinkel*, da auch die Reaktionsprodukte (Glucose und Fructose) optisch aktiv sind und die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Zu jedem Zeitpunkt wird die Summe der Drehungen gemessen, die aus allen Komponenten resultiert. α ändert sich gemäß Abb. 1 linear mit dem Reaktionsstand:

$$\alpha(\xi) = \alpha_0 - \frac{\Delta\alpha}{\Delta\xi} \cdot \xi. \quad (5)$$

Da die Drehung α linear vom Reaktionsstand abhängt, ist

$$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\xi} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\xi_{\text{end}} - \xi_{\text{start}}}. \quad (6)$$

Mit $\xi_{\text{end}} - \xi_{\text{start}} = 1$, da $\xi_{\text{end}} = 1$ und $\xi_{\text{start}} = 0$, kann der Nenner auf der rechten Seite von Gl. 6 wegfallen. Damit wird aus Gl. 5:

$$\alpha(\xi) = \alpha_0 - (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot \xi. \quad (7)$$

Durch Umrechnen findet man:

$$\xi(\alpha) = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0}. \quad (8)$$

Setzen wir für c in Gl. 4 die rechte Seite von Gl. 2 ein, so ergibt sich aus Gl. 4:

$$\xi(t) = 1 - e^{-kt}. \quad (9)$$

Gl. 8 und 9 sind Bestimmungsgleichungen von ξ , die wir einander gleichsetzen können, da ξ eine eindeutige Funktion von t ist:

$$\frac{\alpha(t) - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_0} = 1 - e^{-kt}. \quad (10)$$

Diese Gleichung können wir nach $\alpha(t)$ auflösen.

Die Abhängigkeit des Drehwinkels von der Zeit ergibt sich wie folgt:

$$\boxed{\alpha(t) = (\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot e^{-kt} + \alpha_\infty.} \quad (11)$$

Gl. 11 gibt explizit den Drehwinkel α als Funktion der Zeit mit den Parametern α_0 , α_∞ und k an. Diese Parameter sind drei Unbekannte, die bestimmt werden müssen. Wenn ca. 15 Datenpunkte aufgenommen werden, ist das System hinreichend überbestimmt, so dass die gesuchten Parameter mit ausreichender Genauigkeit mittels einer Anpassungsfunktion bestimmt werden können (siehe Anhang).

Das Resultat einer Anpassungsfunktion an die Messdaten ist in der Abb. 2 graphisch dargestellt.

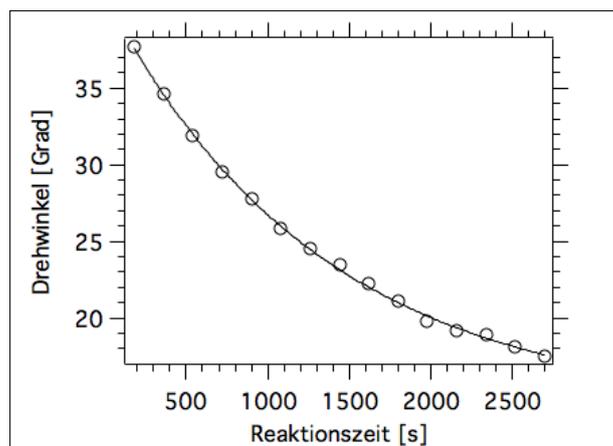


Abbildung 2: Drehwinkel bei der Hydrolyse von Saccharose als Funktion der Zeit bei einer Temperatur von $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kreise: Messwerte; durchgezogene Kurve: Resultat einer Anpassungsfunktion. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ergibt sich aus der Anpassungsfunktion zu $k = (7.6 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5})\text{ s}^{-1}$.

5 Aufgaben

1. Stellen Sie Gl. 11 für alle Temperaturen mit Ihren Messwerten graphisch dar und bestimmen Sie unter Nutzung einer Anpassungsfunktion (siehe Anhang) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Saccharose. Die graphische Darstellung hat so zu erfolgen, dass *alle* Messwerte bei allen Temperaturen in *einer* Schwarz-Weiß-Abbildung dargestellt werden. Die Marker der Messwerte unterschiedlicher Temperaturen müssen sich in ihrer Form unterscheiden (Kreise, Kreuze, etc.). Anpassungsfunktionen sind für sämtliche Temperaturen einzutragen. Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Temperaturen sind tabellarisch darzustellen.
2. Stellen Sie in einer Graphik den natürlichen Logarithmus (Basis e) der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dar. Nutzen Sie die ermittelten Koeffizienten einer linearen Anpassungsfunktion zur Ermittlung des Frequenzfaktors k_{∞} und der Aktivierungsenergie.
3. Stellen Sie den vollständigen Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von Saccharose dar (der Prozess ist mehrschrittig). Stellen Sie eine Vermutung über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an und begründen Sie Ihre Ent-

scheidung. Handelt es sich, basierend auf Ihrer Entscheidung, um eine Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung?

6 Anhang

Der Nonius (die Noniusskala).– Eine Noniusskala dient zur genauen Ablesung von Längen und Winkeln. Betrachten Sie hierzu Abb. 3. Die äußere Skala ist die Winkelskala, die innere Skala ist der Nonius. Gehen sie wie folgt vor:



Abbildung 3: Winkelskala und Noniusskala des in diesem Versuch verwendeten Polarisimeters.

1. Lesen Sie auf der äußeren Skala denjenigen Winkel ab, der bei der »Null« der Noniusskala liegt. Im allgemeinen ist dies ein Wert, der nicht genau einem Strich auf der äußeren Winkelskala entspricht. Im Falle der Abb. 3 ist der Winkel 5° »plus ein bisschen«. (Die großen Teilstriche auf der Winkelskala entsprechen offenbar 10° , da an ihnen die Zahlen 10, 20 etc. angebracht sind. Die Feinteilung entspricht 1° . Bei 5° ist der Teilstrich etwas verlängert.) Aber wie viel ist dieses bisschen? Das können Sie auf der Nonius-Skala ablesen.
2. Folgen Sie nun mit dem Auge der Noniusskala so weit, bis ein Strich der Noniusskala genau mit einem Strich der Winkelskala übereinstimmt. Im Falle der Abb. 3 ist dies beim Nonius-Wert 5,5 der Fall (mittlerer Teilstrich zwischen 5 und 6).

3. Dieser Zahlenwert wird als Nachkommastelle an den auf der Winkelskala abgelesenen Wert addiert. Als Fehler wollen wir ± 1 Teilstrich auf der Nonius-Skala annehmen, entsprechend $0,05^\circ$. Der abgelesene Winkel beträgt also: $\alpha = 5,55 \pm 0,05^\circ$.

Anpassungsfunktionen.– Folgende Anpassungsfunktion zur Auswertung der Messdaten nach Gl. 11 kann genutzt werden, wenn IGOR PRO als Analyseprogramm verwendet wird (abweichend von Gl. 11 wird ein additiver Offset genutzt, um zu berücksichtigen, dass mögliche Verunreinigungen zum Drehwinkel beitragen, die nicht entsprechend Gl. 11 explizit von der Zeit abhängen):

```
function PCP_kin1Ord(w, x) : FitFunc
wave w
variable x
// w[0] = alpha_0
// w[1] = alpha_inf
// w[2] = k
return (w[0] - w[1]) * exp (- w[2] * x) + w[1]
end
```

Vorgehensweise am Beispiel der Gl. 11:

1. Übertragen Sie dieses Programm in das Procedure Window von Igor (Igor → Windows → Procedure Windows → Procedure Window).
2. Kompilieren Sie die Procedure (Button Compile rechts unten im Procedure Window klicken.)
3. Igor → Analysis → Curve Fitting...
4. Wählen Sie im Register „Function and Data“ die eingegebene Funktion aus.
5. Geben Sie im Register „Coefficients“ Startwerte und einen Wertebereich ein. Orientieren Sie sich an den Daten, die in Abb. 4 eingetragen sind.
6. Unter Umständen müssen Sie fehlerhafte Werte maskieren, damit diese bei der Anpassungsfunktion nicht berücksichtigt werden (Information hierzu finden Sie unter: Igor → Help → Igor Help Browser → Help Topics → Curve Fitting → Using a Mask Wave).

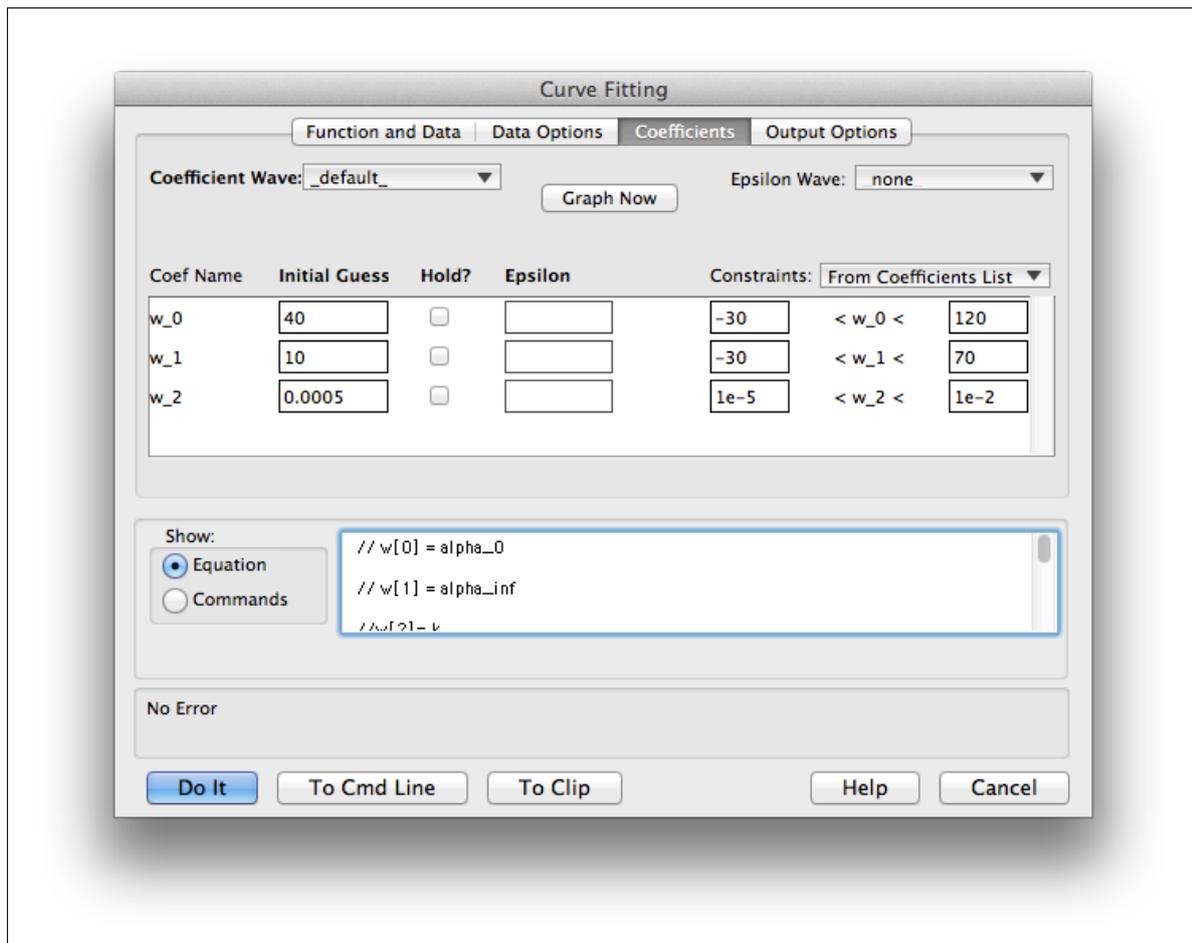


Abbildung 4: Dialogbox in Igor Pro zur Vorgabe von Anfangswerten für die Kurvenanpassung der Drehwinkel-Zeitkurven entsprechend Gl. 11.