

Organische Chemie wurde und wird in den Hochschulpraktika überwiegend präparativ betrieben. Wir haben versucht, diese insbesondere für Lehramtskandidaten unbefriedigende Situation durch Einführen von quantitativen Experimenten zu ändern. Dabei haben wir darauf geachtet, daß die Experimente nur einen solchen Zeitaufwand erfordern, daß sie auch im Wahlpflichtfach der Oberstufe einer höheren Schule durchgeführt werden können.

Eines der wichtigsten Gesetze der Chemie ist das Massenwirkungsgesetz. Es wird meistens theoretisch, entweder auf der Basis kinetischer oder thermodynamischer Überlegungen eingeführt. Beispiele zur quantitativen Demonstration der Gleichgewichtseinstellung gibt es kaum.

Die einfachste Form einer Gleichgewichtsreaktion ist die reversible Umwandlung zweier Stoffe ineinander. Sie wird am Beispiel der Mutarotation, der reversiblen Umwandlung von α -D-Glucose in β -D-Glucose, demonstriert. Das Experiment setzt allerdings voraus, daß ein Polarimeter (Meßgrenze 0,02°) verfügbar ist.

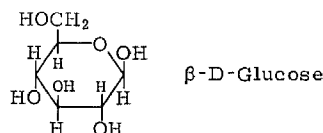
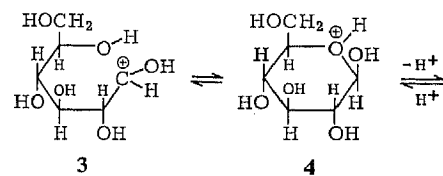
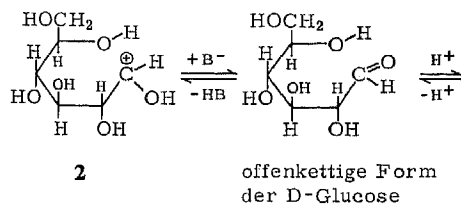
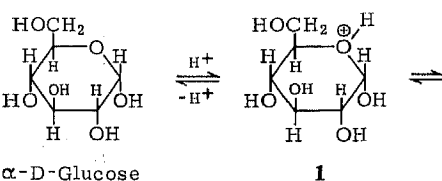
Die Reaktion

Mit α -D-Glucose bezeichnet man den „normalen“ Traubenzucker, mit β -D-Glucose das Produkt, das man erhält, wenn man α -D-Glucose aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig oder Pyridin, umkristallisiert. α -D-Glucose unterscheidet sich von der β -Form in verschiedenen physikalischen Daten, z. B. in der spezifischen Drehung α , die durch Gleichung (1) definiert ist. Dabei bedeutet α

$$\alpha = a \cdot c \cdot d \quad (1)$$

den Winkel, um den die Lösung eines optisch aktiven Stoffes die Ebene des polarisierten Lichtes dreht, c die Konzentration dieses Stoffes (in $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), d den Lichtweg (Länge des Polarimeterrohrs, in dm).

Nach den heutigen Vorstellungen läuft die Mutarotation nach folgendem Mechanismus ab:



Die Gleichgewichtsreaktion wird durch Säuren und Basen, z. B. durch Wasser als Ampholyt, katalysiert. Zuerst bildet ein Proton mit dem Halbacetal-Sauerstoff der Glucose ein Oxonium-Ion 1, das in ein Carbokation 2 übergeht, welches sich durch Abgabe des Protons an eine Base (z. B. Wasser) zur offenkettigen Form der D-Glucose stabilisiert. Deren Carbonylsauerstoff kann von zwei Seiten angegriffen werden, d. h. es entsteht entweder über das Carbokation 3 und das Oxonium 4 die β -D-Glucose oder in Rückreaktion über die Zwischenstufen 2 und 1 wieder die α -D-Glucose. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom pH-Wert und von der Ionenstärke des Puffers abhängig.

Es handelt sich also hier um eine Reaktion eines in Gleichung (2) verallgemeinerten, sehr einfachen Typs, wobei sich das Gleichgewicht



zwischen beiden Formen unter geeigneten Bedingungen genügend langsam und gut meßbar einstellt. Im Gleichgewicht liegt die thermodynamisch etwas stabilere Form, die β -D-Glucose, im Überschuß vor.

Im vorliegenden Experiment wird geprüft, ob die polarimetrisch gemessene Drehwinkel-Zeit-Funktion $\psi(t)$ mit einer Reaktion nach Gleichung (2) vereinbar ist. Darüber hinaus können bei bekannten Parametern der Funktion $\psi(t)$ sofort die spezifischen Drehungen der α - und der β -Form angegeben werden, ebenso der Gehalt an α - und β -D-

Glucose im Gleichgewicht. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus können mit diesem einfachen Experiment natürlich nicht bewiesen werden.

Experimenteller Teil

α -D-Glucose ist von Merck als „wasserfreie D-Glucose für biochemische Zwecke“ erhältlich.

Herstellung von β -D-Glucose: 10g wasserfreie α -D-Glucose werden in 25ml wasserfreiem, gereinigtem Pyridin (über KOH getrocknet und mit einer guten Fraktionierkolonne destilliert, $K_p = 114$ bis 116°C) unter Erhitzen gelöst. Man läßt abkühlen und im Kühlschrank auskristallisieren, was einige Tage dauern kann. Durch längeres Trocknen bei 100°C im Vakuumtrockenschrank wird die β -D-Glucose von Pyridinresten befreit.

Mit gleichem Erfolg kann Eisessig p. A., wasserfrei, als Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch hier müssen die Lösungsmittelreste unbedingt entfernt werden.

Als Reaktionsmedium dient 0,1-molarer Phosphatpuffer (pH = 6,8). Es wird (z. B. in einem 10ml-Meßkolben) so viel von der α -D-Glucose aufgelöst, daß eine genau 10-proz. Lösung entsteht. Erst wenn alles aufgelöst und eine homogene Lösung entstanden ist, wird die Lösung in das Polarimeterrohr gegeben. In einem 1dm-Rohr mißt man bei einer 10-proz. Glucose-Lösung anfangs einen Winkel von ca. 10° , im Gleichgewicht von etwa 5° . Die zeitliche Änderung des Drehwinkels sollte alle 30 Sekunden registriert werden.

Steht ein empfindlicheres Polarimeter zur Verfügung, so kann das Experiment mit einer 1-proz. Lösung ausgeführt werden. Für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messung ist entscheidend, daß der Auflösungsprozess möglichst schnell beendet ist und daß der Zeit-Nullpunkt der Reaktion möglichst exakt bestimmt wird.

Man verfährt analog mit der β -D-Glucose. Bei Einsatz von 10-proz. β -D-Glucose-Lösung ist der anfänglich zu beobachtende Drehwinkel ca. 2° , im Gleichgewicht stellt sich ebenfalls ca. 5° ein. In Abbildung 1 sind die Meßergebnisse eines Experiments graphisch aufgetragen; die Reaktionstemperatur war 20°C , die Wellenlänge des Meßlichtes (Natrium-D-Linie) 589 nm.

Aus Abbildung 1 geht hervor, daß, unabhängig davon, welches Anomere eingesetzt wurde, schließlich eine Lösung mit gleichem Drehwinkel entsteht. Man kann auch aufgrund der Kurvenverläufe vermuten, daß im Gleichgewicht die β -D-Glucose etwas im Überschuss vorliegt. Man kann jedoch nicht ohne weiteres die exakte Lage des Gleichgewichts angeben.

Um aus der beobachteten Enddrehung die Gleichgewichtslage zu ermitteln, müßte man die jeweiligen Anfangsdrehwinkel der reinen Anomeren kennen. Diese Kenntnis ist aber direkt in keinem Fall zu erhalten, denn das Auflösen der Zucker und das Einfüllen der Lösungen in das Polarimeterrohr dauern selbst bei raschem Arbeiten mindestens eine Minute. Da sich aber gerade am Anfang die Drehwerte stark ändern, ist eine Extrapolation auf $t = 0$ ohne Kenntnis der mathematischen Struktur der Drehwinkel-Zeit-Funktion $\psi(t)$ ziemlich unsicher. Deshalb werden im folgenden diese Funktionen $\psi(t)$ abgeleitet und die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen geprüft.

Ableitung der Drehwinkel-Zeit-Funktionen

Es wird in Gleichung (2) A mit α -D-Glucose, B mit β -D-Glucose identifiziert. Mit $c_A(t)$ und $c_B(t)$ werden die Konzentrationen der beiden Anomeren zur Zeit bezeichnet. Wenn man zunächst von reiner α -D-Glucose ausgeht, ist zur Zeit $t=0$ also $c_B(0)=0$, und $c_A(0)$ ist die eingesetzte Konzentration an α -D-Glucose. Für jeden Zeitpunkt t gilt:

$$c_A(t) = c_A(0) - c_B(t) \quad (3)$$

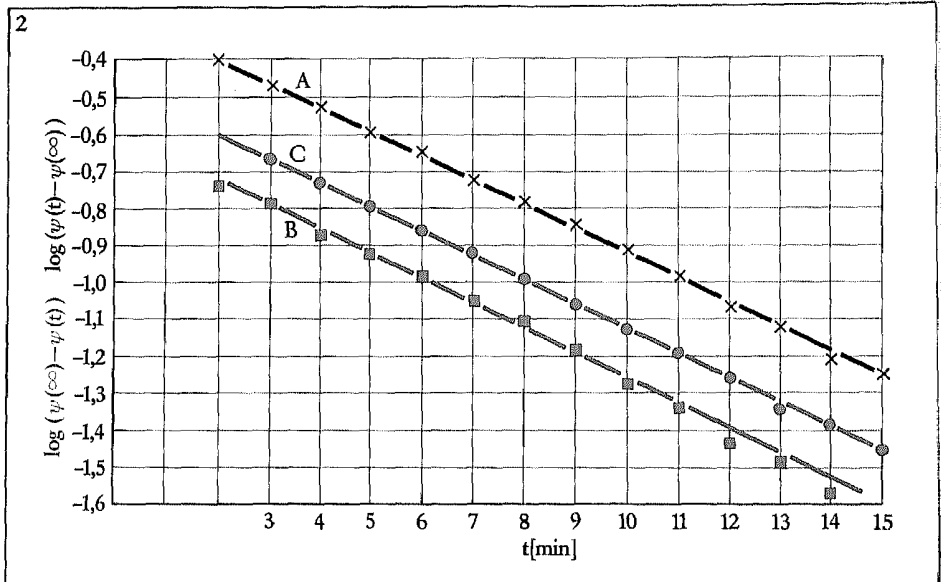
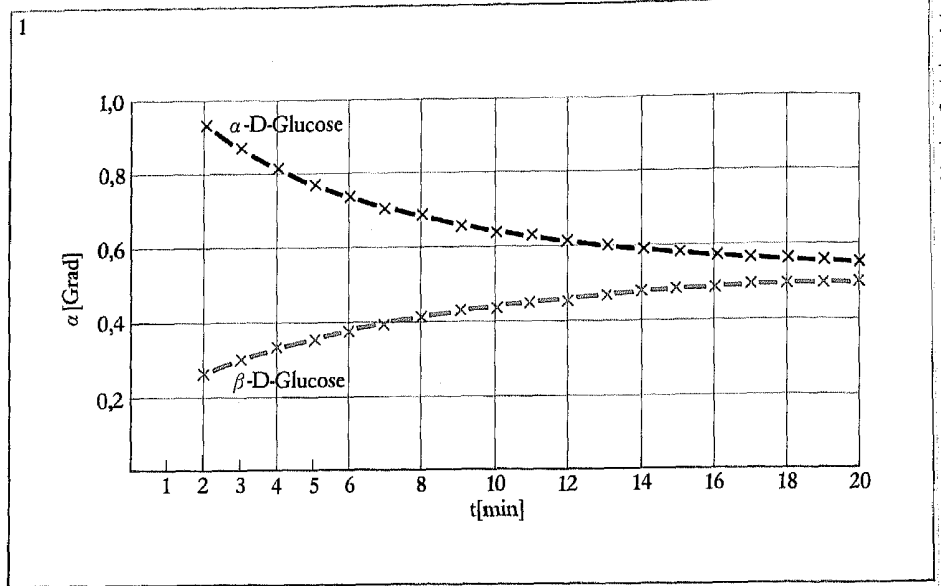
Zu jedem Zeitpunkt ist die Abnahme von c_A der noch vorhandenen Konzentration von c_A proportional, während gleichzeitig die Zunahme von c_A der Konzentration der schon gebildeten β -D-Glucose, c_B , proportional ist, so daß unter Berücksichtigung der Definition der Geschwindigkeitskonstanten aus Gleichung (2) für die Konzentrationsänderung von $c_A(t)$ gilt:

$$-\frac{dc_A(t)}{dt} = k_1 \cdot c_A(t) - k_{-1} \cdot c_B(t) \quad (4)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) erhält man:

$$-\frac{dc_A(t)}{dt} = k_1 \cdot c_A(t) - k_{-1} [c_A(0) - c_A(t)]$$

oder



$$+\frac{dc_A(t)}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \cdot c_A(t) + k_{-1} \cdot c_A(0) \quad (5)$$

Gleichung (5) ist eine einfache Differentialgleichung des Typs $y' = K \cdot y + L$, mit $y = c_A(t)$, $K = -(k_1 + k_{-1})$ und $L = +k_{-1} c_A(0)$.

Die Integration ergibt sich leicht aus der Umformung

$$\frac{y'}{y + \frac{L}{K}} = K$$

zu

$$\ln\left(y + \frac{L}{K}\right) = K \cdot t + M \text{ und daraus folgt}$$

$$y + \frac{L}{K} = e^{K \cdot t + M} \text{ oder}$$

Abb. 1. Mutarotation: Zeitlicher Ablauf der Drehung von α -D-Glucose und β -D-Glucose in 0,1-molarem Phosphatpuffer (pH=6,8), jeweils 1-proz. Lösungen.

Abb. 2. Logarithmierte Drehwinkel-Zeit-Funktionen beim Einsatz von α -D-Glucose (A), β -D-Glucose aus Eisessig (B) und β -D-Glucose aus Pyridin (C).

$$y = e^{k \cdot t} \cdot e^M - \frac{L}{K}$$

M ist eine Integrationskonstante, welche durch die Randbedingungen festgelegt wird. Als Lösung der Differentialgleichung (5) ergibt sich zunächst:

$$c_A(t) = e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} \cdot e^M - \frac{L}{K} \quad (6)$$

Bezeichnet man mit $c_A(\infty)$ die Konzentration an α -D-Glucose im Gleichgewicht, so ist wegen $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-k \cdot t + M} = 0$ folglich

$$c_A(\infty) = -\frac{L}{K}$$

Die Integrationskonstante M wird bestimmt durch Festlegen der Randbedingungen für $t = 0$: $c_A(0) = e^M + c_A(\infty)$, d. h. $e^M = c_A(0) - c_A(\infty)$, so daß wir schließlich als Lösung für die Differentialgleichung (5) haben:

$$c_A(t) = [c_A(0) - c_A(\infty)] \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + c_A(\infty) \quad (7)$$

(Man benötigt zur Herleitung und Lösung der Differentialgleichung zweifellos etwas Differentialrechnung, kann sich aber sofort von der Richtigkeit durch Prüfen mit den Randbedingungen $t=0$ bzw. $t=\infty$ überzeugen.)

Aus den Gleichungen (3) und (7) erhält man die Konzentration an entstandener β -D-Glucose, $c_B(t)$:

$$c_B(t) = c_A(0) - c_A(t) = -[c_A(0) - c_A(\infty)] \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + c_A(0) - c_A(\infty) \quad (8)$$

Zur Ermittlung der Funktion $\psi(t)$, welche die beobachtete zeitliche Drehwinkeländerung beschreibt, benötigen wir noch die in Gleichung (1) wiedergegebene Beziehung zwischen Winkeln und Konzentrationen und etwas Algebra. Der zur Zeit t beobachtete Winkel $\psi(t)$ ist:

$$\psi(t) = a \cdot c_A + b \cdot c_B \quad (9)$$

Hier sind a und b die spezifischen Drehungen von α - bzw. β -D-Glucose. Setzt man die Gleichungen (7) und (8) in Gleichung (9) ein, so erhält man:

$$\psi(t) = \{a[c_A(0) - c_A(\infty)] + b[c_A(\infty) - c_A(0)]\} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + [a \cdot c_A(\infty) + b \cdot c_B(\infty)] \quad (10)$$

Dieser unübersichtliche Ausdruck läßt sich sehr vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß der Ausdruck in der letzten eckigen Klammer in Gleichung (10) nichts anderes ist als der beobachtete Winkel im Gleichgewicht, also Gleichung (9) für $t = \infty$, d. h. $\psi(\infty)$.

Der Koeffizient der Exponentialfunktion vereinfacht sich unter Berücksichtigung von $c_A(\infty) - c_A(0) = -c_B(\infty)$ zu $\psi(0) - \psi(\infty)$. Für die gesuchte Drehwinkel-Zeit-Funktion ergibt sich also die einfache Beziehung:

$$\psi(t) = [\psi(0) - \psi(\infty)] e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + \psi(\infty) \quad (11)$$

Um nachzuprüfen, ob ein gegebener Funktionsverlauf der Gleichung (11) gehorcht, ist es zweckmäßig, (11) umzustellen und zu logarithmieren:

$$\begin{aligned} \log[\psi(t) - \psi(\infty)] &= \log[\psi(0) - \psi(\infty)] - (k_1 + k_{-1}) \cdot \log e \cdot t \\ &= \log[\psi(0) - \psi(\infty)] - (k_1 + k_{-1}) \cdot t \end{aligned} \quad (12)$$

Trägt man jetzt $\log[\psi(t) - \psi(\infty)]$ gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-(k_1 + k_{-1}) \cdot \log e$ und dem Ordinatenabschnitt $\log[\psi(0) - \psi(\infty)]$. Aus letzterem kann man den nicht direkt meßbaren Zahlenwert für $\psi(0)$ bestimmen.

Die Entwicklung der Gleichungen für den Fall, daß die Reaktion von β -D-Glucose ausgeht, verläuft ganz analog, da Gleichung (2) vollständig symmetrisch ist. Demnach ist $c_B(t)$ in Analogie zu Gleichung (7):

$$c_B(t) = [c_B(0) - c_B(\infty)] \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + c_B(\infty) \quad (13)$$

In diesem Fall lautet die zu Gleichung (3) analoge Gleichung:

$$c_B(t) = c_B(0) - c_A(t) \quad (14)$$

Damit und mit Beziehung (9) erhält man dieselbe Gleichung (11) als Drehwinkel-Zeit-Funktion. Da der Winkel beim Einsatz von β -Glucose ständig zunimmt, muß vor der Logarithmierung umgeformt werden; es wird nach folgender Gleichung ausgewertet:

$$\begin{aligned} \log[\psi(\infty) - \psi(t)] &= \log[\psi(\infty) - \psi(0)] - (k_1 + k_{-1}) \cdot \log e \cdot t \end{aligned} \quad (15)$$

In Abbildung 2 ist die Auswertung nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt.

Diskussion

Wie die Auswertung der Meßreihe zeigt, ist die Annahme (2) gerechtfertigt: Es handelt sich bei der Gesamtreaktion um ein binäres Gleichgewicht. Wie erwartet, stimmen die Endwinkel (nahezu) überein, ebenso, wie aus der Steigung der Geraden in Abbildung 2 zu entnehmen ist, die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 + k_{-1}$.

Die Reaktionen wurden mehrfach durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Für die α -D-Glucose ergibt sich:

Steigung der Geraden: $-0,0672$
Spezifische Drehung a: $110,9^\circ$

und für die β -D-Glucose:

Steigung der Geraden: $-0,0668$
Spezifische Drehung b: $17,0^\circ$

Diese Werte stimmen relativ gut mit den Literaturwerten überein (112° bzw. $18,7^\circ$). Legt man die gefundenen spezifischen Winkel zugrunde, so läßt sich nun nach

$$110,9x + 17,0(1-x) = 51,7$$

der Anteil der beiden Anomeren im Gleichgewicht ausrechnen ($51,7^\circ$ ist der gemittelte Gleichgewichtswinkel). Es werden also ca. 37% α -D-Glucose und 63% β -D-Glucose im Gleichgewicht gefunden.

Dr. Jörg Butenuth, geb. 1939 in Berlin, studierte von 1960 bis 1966 Chemie und Mathematik für das höhere Lehramt an der Philipps-Universität Marburg/Lahn. Nach der Referendarzeit an den Studienseminaren in Bielefeld und Marburg 1967/68 Promotion bei Professor Pfeil am Fachbereich Chemie in Marburg mit einer Untersuchung des Flavinzyns Oxynitrilase. Betreut seit 1968 (seit 1972 als Akademischer Rat) das organisch-chemische Praktikum für Lehramtskandidaten am Fachbereich Chemie an der Universität Marburg.

StR. Gerhard Scharf, geb. 1936 in Weifenbach, studierte von 1957 bis 1964 Chemie und Mathematik für das höhere Lehramt in Marburg/Lahn. Zur Zeit tätig als Studienrat an der Lahntalschule in Biedenkopf.