

Versuchsanleitungen

zum Experimentalvortrag



**“Phänomene der Kinetik -
mit dem chemischen
Potenzial betrachtet”**

Regina Rüffler, Georg Job

**25. Tagung der GDCh-Fachgruppe Chemieunterricht,
Potsdam, 13. September 2008**

**Weitere Informationen auf der Homepage:
www.job-stiftung.de**

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Geräte:

3 Kelchgläser
Becherglas (250 mL)
4 Bechergläser (100 mL)
3 Glasstäbe
Messzylinder

Chemikalien:

0,1 M Kaliumpermanganat-Lösung
0,5 M Oxalsäure-Lösung
4 M Schwefelsäure
entionisiertes Wasser

Sicherheitshinweise:

Kaliumpermanganat (KMnO₄): O, Xn, N R8-22-50/53 S2-60/61
Oxalsäure (H₂C₂O₄): Xn R21/22 S2-24/25
Schwefelsäure (H₂SO₄): C R35 S1/2-26-30-45



O



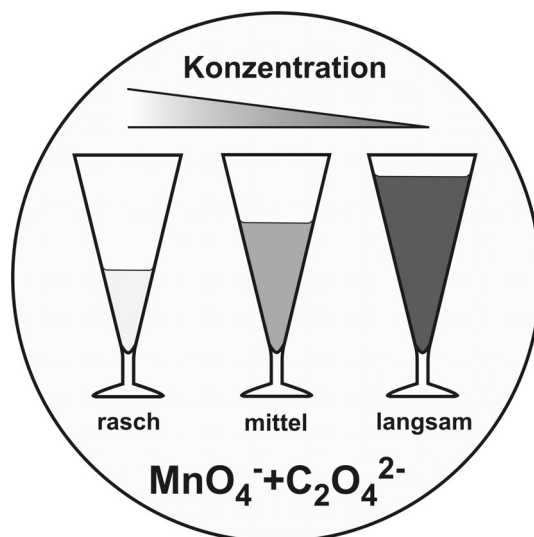
Xn



N



C



Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: In jedem Kelchglas werden 15 mL Oxalsäure-Lösung und 30 mL Schwefelsäure vorgelegt. Je 15 mL Kaliumpermanganat-Lösung werden in drei 100 mL-Bechergläsern bereitgestellt. Schließlich werden 60 mL bzw. 180 mL Wasser in die verbliebenen Bechergläser gefüllt.

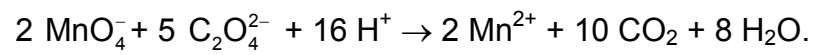
Durchführung: Zügig wird nun zunächst Kaliumpermanganat-Lösung mit der größeren Wassermenge in das erste Kelchglas gegossen und umgerührt. Danach gibt man Kaliumpermanganat-Lösung mit der kleineren Wassermenge in den zweiten Kelch und schließlich ausschließlich Kaliumpermanganat-Lösung in den dritten und rührt jeweils um.

Beobachtung:

Die Lösungen entfärben sich von violett über weinrot und gelbbraun nach farblos; gleichzeitig wird eine Gasentwicklung beobachtet. Die Entfärbung tritt im dritten Kelch nach ca. 1 min, im zweiten nach ca. 2 min und im ersten nach ca. 5 min auf.

Erklärung:

Die violetten Permanganat-Ionen werden in schwefelsaurer Umgebung durch Oxalat-Ionen zu nahezu farblosen Mn²⁺-Ionen reduziert, während die Oxalat-Ionen zu gasförmigem Kohlendioxid oxidiert werden:

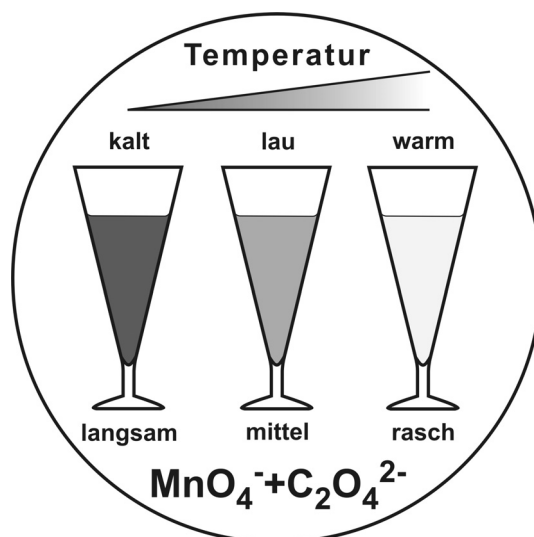


Die Reaktionsgeschwindigkeit ist offensichtlich von der Konzentration abhängig. Je höher die Verdünnung, d.h. je geringer die Konzentration der Reaktionsteilnehmer ist, desto langsamer verläuft die Reaktion.

Entsorgung:

Die Lösungen werden in den Behälter für Schwermetall-Abfall gefüllt.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit



Geräte:

3 Kelchgläser
3 Bechergläser (250 mL)
3 Bechergläser (100 mL)
3 Glasstäbe
Messzylinder
Dewargefäß oder Plastikschüssel
Heizrührer

Chemikalien:

0,1 M Kaliumpermanganat-Lösung
0,5 M Oxalsäure-Lösung
4 M Schwefelsäure
entionisiertes Wasser
zerstoßenes Eis

Sicherheitshinweise:

Kaliumpermanganat (KMnO_4): O, Xn, N R8-22-50/53 S2-60/61

Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): Xn R21/22 S2-24/25

Schwefelsäure (H_2SO_4): C R35 S1/2-26-30-45



O



Xn



N



C

Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

Versuchsdurchführung:

Vorbereitung: In jedes der drei 250 mL-Bechergläser gibt man 15 mL Oxalsäure-Lösung, 30 mL Schwefelsäure und 60 mL entionisiertes Wasser. Je 15 mL Kaliumpermanganat-Lösung werden in den drei 100 mL-Bechergläsern bereitgestellt. Ein 250 mL- und ein 100 mL-Becherglas werden im Eisbad auf ca. 0°C abgekühlt, zwei weitere Bechergläser im Wasserbad auf dem Heizrührer auf ca. 50°C erhitzt, die beiden letzten Bechergläser bei Raumtemperatur belassen.

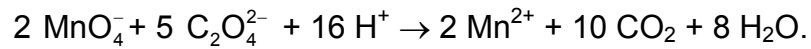
Durchführung: Die unterschiedlich temperierten angesäuerten Oxalsäure-Lösungen werden in die Kelchgläser gegossen. Anschließend gibt man zügig die kalte Kaliumpermanganat-Lösung, dann die zimmerwarme und schließlich die heiße zur zugehörigen Oxalsäure-Lösung und rührt jeweils um.

Beobachtung:

Die Lösungen entfärben sich von violett über weinrot und gelbbraun nach farblos; gleichzeitig wird eine Gasentwicklung beobachtet. Die Entfärbung tritt bei der heißen Lösung nach ca. 0,5 min, bei der zimmerwarmen nach ca. 2,5 min und bei der kalten nach ca. 15 min auf.

Erklärung:

Die violetten Permanganat-Ionen werden in schwefelsaurer Umgebung durch Oxalat-Ionen zu nahezu farblosen Mn^{2+} -Ionen reduziert, während die Oxalat-Ionen zu gasförmigem Kohlendioxid oxidiert werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist offensichtlich von der Temperatur abhängig. Je höher die Temperatur ist, umso schneller läuft normalerweise die Reaktion ab. Eine alte Faustformel (RGT-Regel) besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 K im Allgemeinen eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt (In Wirklichkeit liegt der Faktor zwischen 1,5 und 4). Eine detaillierte theoretische Betrachtung erfordert die Beschreibung anhand der sog. ARRHENIUS-Gleichung des Geschwindigkeitskoeffizienten, die wiederum Ausgangspunkt für die beiden wichtigsten Theorien zur Reaktionsgeschwindigkeit, die Stoßtheorie und die Theorie des Übergangszustandes, war.

Entsorgung:

Die Lösungen werden in den Behälter für Schwermetall-Abfall gefüllt.

H₂O₂-Zersetzung durch verschiedene Katalysatoren

Geräte:

3 Kelchgläser
Messzylinder
Spatel
Tropfpipette mit Gummihütchen
(Küchenreibe
Styroporbox
Erlenmeyerkolben (200 mL)
Tuch aus Käseleinen oder Baumwoll-Teenetzt
Becherglas)

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (6 Gew.-%)
0,1 M Eisen(III)-chlorid-Lösung
Mangandioxid (Braunstein) in Pulverform
Katalase-Lösung oder Kartoffelextrakt
(geschälte rohe Kartoffel
deionisiertes Wasser
zerstoßenes Eis)

Sicherheitshinweise:

Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂): Xn R22-41 S26-39
Mangandioxid (MnO₂): Xn R20/22 S25
Eisen(III)-chlorid (FeCl₃): Xn R22-38-41 S26-39



Xn

Bei der Arbeit sind Schutzbrille und Schutzhandschuhe zu tragen, da jeder Augen- und Hautkontakt mit den Substanzen zu vermeiden ist.

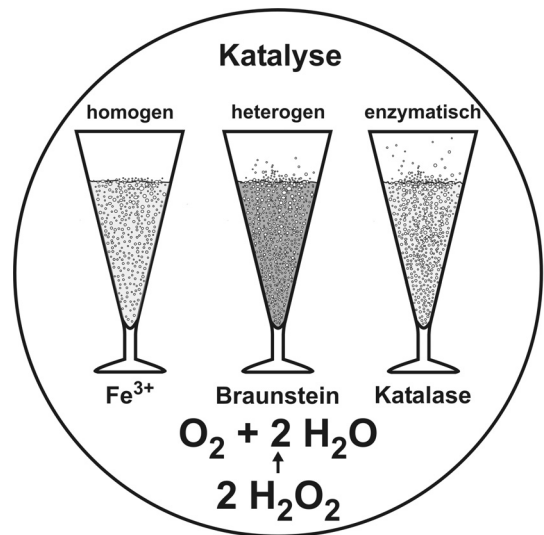
Versuchsdurchführung:

Vorbereitung des Kartoffelextraktes: Ca. 20 g der geschälten rohen Kartoffel werden mit einer Küchenreibe fein zerkleinert. Der faserige Brei wird in den 200 mL-Erlenmeyerkolben geschabt und mit 25 mL eisgekühltem deionisiertem Wasser versetzt. Der Kolben wird in Intervallen 15 min lang kräftig geschwenkt. Abschließend filtriert man die Suspension durch ein Tuch aus Käseleinen oder einen Baumwoll-Teefilter ab und fängt das zellfreie Kartoffelextrakt in einem eisgekühlten Becherglas auf.

Durchführung: In jedes der drei Kelchgläser füllt man 30 mL Wasserstoffperoxid-Lösung.
Homogene Katalyse: Zu der Lösung im ersten Kelchglas gibt man 3 mL Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzu.

Heterogene Katalyse: Eine Spatelspitze Mangandioxid wird in das zweite Kelchglas gegeben.

Enzymatische Katalyse: Einige Tropfen Katalase-Lösung oder alternativ 2 mL Kartoffelextrakt werden schließlich zu der Lösung im dritten Kelchglas hinzugefügt.



Beobachtung:

Homogene Katalyse: Es tritt eine Farbvertiefung der hellgelben Lösung in Richtung auf Braun auf. Auch setzt nach einiger Zeit eine deutliche Gasentwicklung ein. Mit dem Ende der Gasentwicklung bildet sich die hellgelbe Farbe zurück.

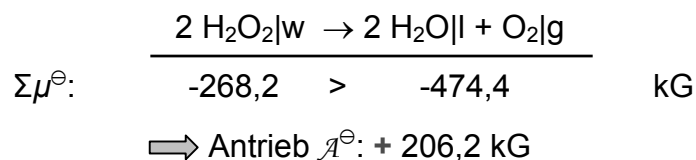
Heterogene Katalyse: Die Lösung schäumt stark auf, verbunden mit einer Nebelbildung. Das Mangandioxid verteilt sich über die gesamte Flüssigkeit und verleiht ihr eine dunkle Farbe.

Enzymatische Katalyse: Nach Zugabe der Katalase-Lösung wird eine starke Gasentwicklung, die zunächst zu einer Schaumschicht führt und mit einer leichten Nebelbildung verbunden ist. Die durch die Katalase aus dem Kartoffelextrakt katalysierte Reaktion verläuft merklich schwächer, und es bildet sich eine ausgeprägte Schaumschicht aus.

Bei allen drei Versuchen tritt eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Erwärmung auf.

Erklärung:

Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung kann in einer Disproportionierungsreaktion in Wasser und Sauerstoff zerfallen:



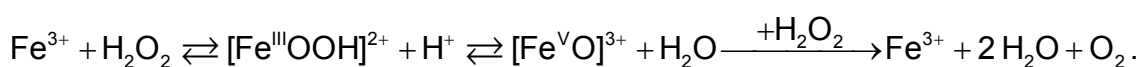
Benötigte chemische Potenziale ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101 \text{ kPa}$):

Stoff	Chemisches Potenzial μ^\ominus [kG]
$\text{H}_2\text{O}_2 \text{w}$	-134,1
$\text{H}_2\text{O} \text{l}$	-237,2
$\text{O}_2 \text{g}$	0

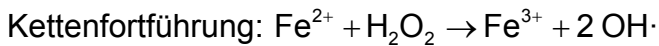
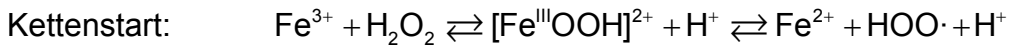
Der Antrieb der Reaktion ist positiv, d.h., sie ist thermodynamisch möglich. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Zersetzung bei Raumtemperatur sehr klein. Durch geeignete Katalysatoren kann die Reaktion jedoch erheblich beschleunigt werden.

So wirken Fe^{3+} -Ionen als *homogener Katalysator*, d.h., umgesetzte Stoffe und Katalysator liegen in der gleichen Phase vor. Der Ablauf des katalytischen Zerfalls kann im Wesentlichen anhand zweier Mechanismen erklärt werden, die auf einem wechselseitigen Redoxübergang $\text{Fe(III)}/\text{Fe(V)}$ (KREMER-STEIN-Mechanismus) bzw. $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ (HABER-WEISS-Mechanismus) beruhen.

Nach dem KREMER-STEIN-Mechanismus entsteht bei der Reaktion von Fe^{3+} mit H_2O_2 zunächst ein intermediärer Sauerstoffkomplex des Eisens, in dem es in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Dieser reagiert mit einem weiteren H_2O_2 -Molekül zu Wasser und Sauerstoff, wobei Fe^{3+} zurückgebildet wird:



Nach dem HABER-WEISS-Mechanismus treten $\cdot\text{OH}$ -Radikale und $\text{HOO}\cdot$ -Radikale auf, die die Kettenträger für eine radikalische Kettenreaktion stellen. Dieser Mechanismus bietet damit eine gute Erklärung für die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten



Mangandioxid ist ein Beispiel für einen *heterogenen Katalysator*, d.h., Katalysator und umgesetzte Stoffe sind auf verschiedene Phasen verteilt. Die Oberfläche des festen Mangandioxids stellt offenbar eine günstige Umgebung für die Zersetzung des Wasserstoffperoxids dar, doch wird der Mechanismus noch nicht sehr gut verstanden. Da die Reaktion nur an der Oberfläche abläuft, spielt die Größe der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Daher wird das Mangandioxid in Form eines feinen Pulvers eingesetzt. Der beobachtete Nebel wird durch kondensierenden Wasserdampf, vermischt mit Sauerstoffgas, verursacht.

Die *enzymatische Katalyse* nimmt eine Zwischenstellung ein, da es sich bei Enzymen um Proteine, d.h. Makromoleküle mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm, handelt, die in Lösung kolloidal vorliegen und meist weitaus größer als die Substratmoleküle sind. Das Zellgift Wasserstoffperoxid wird im lebenden Organismus durch eine Reihe von Prozessen erzeugt. Entsprechend findet man das auf seine Zerstörung spezialisierte Enzym Katalase an vielen Stellen im menschlichen Körper, insbesondere aber in der Leber und in den roten Blutkörperchen. Da Wasserstoffperoxid jedoch alle aeroben Organismen bedroht, kommt Katalase auch in pflanzlichen Geweben vor, insbesondere in Speicherorganen wie z.B. Kartoffelknollen oder den fleischigen Bestandteilen von Früchten.

Die detaillierte Struktur der Katalase differiert zwar von Organismus zu Organismus, doch ähnelt ihre allgemeine quaternäre Struktur der des Hämoglobins. So handelt es sich bei der Katalase um ein tetrameres Häm-in-Enzym, das aus vier tetraedrisch angeordneten Untereinheiten mit jeweils mehr als 500 Aminosäuren besteht. Jede Untereinheit enthält eine Hämgruppe, wobei sich im Zentrum des Porphyrinkomplexes Eisen in der Oxidationsstufe +III befindet (im Gegensatz zu +II im Hämoglobin). Das Eisen kann in einem Oxidation und Reduktion umfassenden Zyklus formal zu +V oxidiert werden, aber die Vorgänge am aktiven Zentrum des Enzyms sind noch nicht sehr gut verstanden. Doch fördert offenbar der Einbau der Eisen-Ionen in den Porphyrinring und in das Enzymprotein ihre katalytische Fähigkeit, denn die Wirkung von Katalase ist weitaus stärker als die der Eisen-Ionen in Lösung.

Entsorgung:

Die Wasserstoffperoxid-Lösungen können in verdünnter Form über das Abwasser entsorgt werden. Mangandioxid kann nach dem Trocknen wieder verwendet werden; alternativ kann es dem Restmüll zugeführt werden.